Modélisation, simulation et optimisation des réacteurs de production d'acroléine à partir du propylène ou du glycérol

Minghai Lei

▶ **To cite this version:**

Minghai Lei. Modélisation, simulation et optimisation des réacteurs de production d'acroléine à partir du propylène ou du glycérol. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0088 . tel-01750811

HAL Id: tel-01750811
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750811

Submitted on 24 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale RP2E

Modélisation, simulation et optimisation des réacteurs de production d'acroléine à partir du propylène ou du glycérol

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 3 septembre 2014

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(spécialité Génie des Procédés et des Produits)

par

Minghai Lei

Composition du jury

Président :	M. E. Schaer, Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	Mme. I. Pitault, Chargée de Recherches CNRS, HDR, LGPC, Lyon Mme. M. Tayakout-Fayolle, Professeur, Université Claude Bernard, Lyon
Examinateurs :	M. C. Carretier, Responsable Calcul et Optimisation, CETIA, Arkema M. M.A. Latifi, Professeur, Université de Lorraine, Nancy M. F. Lesage, Maître de Conférences, HDR, Université de Lorraine, Nancy
Invités :	M. S. Tretjak, Responsable pilotes, CRDE, Arkema M. C. Lacroix, CRDE, Arkema

Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274)

Mis en page avec la classe thesul.

Sommaire

Table des figures **v**

Liste des tableaux **ix**

Nomenclature **xi**

Introduction générale **1**

1 Généralités sur les réacteurs catalytiques à lit fixe et étude bibliographique **3**

1.1 Introduction . . . 3
1.2 Réacteur à lit fixe multitubulaire . . . 3
1.3 Phénomènes à l'échelle du grain catalytique . . . 4
1.3.1 Transport de la matière et de la chaleur à l'intérieur du grain catalytique 4
1.3.2 Importance relative de la diffusion interne : critères de Thiele et efficacité du catalyseur . . . 5
1.3.3 Importance relative de la diffusion externe : critères de Mears . . . 6
1.3.4 Estimation des coefficients de transfert fluide-particule . . . 6
1.4 Phénomènes à l'échelle du réacteur . . . 7
1.4.1 Transfert de chaleur . . . 7
1.4.2 Importance relative de la diffusion radiale : critères de Mears . . . 10
1.4.3 Coefficient de dispersion . . . 10
1.4.4 Pertes de charge . . . 10
1.4.5 Profil radial de porosité et de vitesse axiale . . . 11
1.5 Conclusions . . . 12

2 Modélisation et méthodes de simulation et d'optimisation **13**

2.1 Modélisation du réacteur à lit fixe multitubulaires . . . 13
2.1.1 Modèle pseudo-homogène bidimensionnel . . . 13
2.1.2 Modèle bidimensionnel à deux phases . . . 19

2.2 Méthodes de simulation et optimisation dynamiques 22
2.2.1 Méthode d'intégration 22
2.2.2 Méthode d'optimisation 22
2.2.3 Méthodes de résolution 23
2.2.4 Méthode des sensibilités 24
2.3 Conclusions 30

I Production d'acroléine à partir du propylène 31

3 Modélisation du réacteur d'oxydation catalytique du propylène en acroléine 33
3.1 Introduction 33
3.2 Présentation des réacteurs et des mesures expérimentales 33
3.2.1 Expériences à l'échelle du réacteur pilote 33
3.2.2 Expériences à l'échelle du laboratoire 34
3.3 Modèle cinétique de la réaction d'oxydation catalytique 35
3.3.1 Mécanismes et schémas réactionnels 36
3.3.2 Modèle cinétique 37
3.4 Modèles des réacteurs (pseudo-homogène, Modèle 1) 39
3.4.1 Hypothèses des modèles 41
3.4.2 Équations des modèles 42
3.4.3 Résolution numérique 46
3.5 Identification des paramètres inconnus 47
3.5.1 Estimabilité des paramètres 47
3.5.2 Identification des paramètres estimables 51
3.6 Amélioration du modèle 57
3.6.1 Modèle hétérogène bidimensionnel (Modèle 2) 57
3.6.2 Modèle pseudo-homogène avec des activités du catalyseur différentes dans les réacteurs pilote et laboratoire (Modèle 3) 61
3.7 Conclusion 67

4 Simulation et optimisation du réacteur de production d'acroléine à partir du propylène 69
4.1 Introduction 69
4.2 Simulation du réacteur 69
4.2.1 Influence de la taille du catalyseur 70
4.2.2 Influence de la température du fluide caloporteur 71

4.2.3 Influence du débit d'alimentation 72
4.2.4 Influence de la longueur du tube avec une vitesse volumique horaire constante 73
4.3 Optimisation du réacteur d'oxydation du propylène en acroléine 74
4.3.1 Introduction 74
4.3.2 Conditions opératoires optimales 76
4.3.3 Optimisation du nombre de sections de refroidissement du réacteur . 82
4.3.4 Optimisation de la longueur du réacteur 84
4.3.5 Optimisation du rayon du réacteur 85
4.4 Conclusions 87

II Production d'acroléine à partir du glycérol 89

5 Modélisation, simulation et optimisation de la régénération du catalyseur 91
5.1 Revue bibliographique sur la régénération du catalyseur 91
5.1.1 Méthode de régénération du catalyseur coké 91
5.1.2 Modèle cinétique de combustion du coke 92
5.1.3 Réactivité du coke 94
5.1.4 Chaleur de combustion du coke 94
5.2 Présentation du réacteur et analyse des données expérimentales 94
5.2.1 Mesures expérimentales 94
5.2.2 Analyse des données expérimentales 95
5.3 Modélisation du réacteur 96
5.3.1 Modèle du réacteur à deux phases 97
5.3.2 Paramètres numériques 99
5.4 Modèles cinétiques et identification des paramètres inconnus 102
5.4.1 Composition du coke : C (Modèle cinétique 1) 102
5.4.2 Composition du coke : CH_x (Modèle 2) 105
5.4.3 Composition du coke : CH_xO_y (Modèle 3) 106
5.5 Optimisation de la régénération du catalyseur 112
5.5.1 Formulation générale du problème d'optimisation 112
5.5.2 Cas 1 : conditions opératoires constantes 113
5.5.3 Cas 2 : température du fluide caloporteur variant en fonction du temps 115
5.5.4 Cas 3 : fraction molaire d'oxygène variant en fonction du temps . . . 118
5.5.5 Cas 4 : Fraction molaire d'oxygène et débit d'alimentation variant en fonction du temps 120

5.5.6 Cas 5 : Recyclage du gaz 124
5.6 Conclusions 131

6 Modélisation et simulation de la déshydratation du glycérol 133
6.1 Présentation du système et analyse des données expérimentales 133
6.1.1 Données expérimentales fournies par Arkema 133
6.1.2 Données expérimentales obtenues au LRGP 134
6.2 Modélisation du réacteur 135
6.3 Cinétiques de la déshydratation catalytique du glycérol 138
6.3.1 Schéma réactionnel 138
6.3.2 Modèles cinétiques 139
6.4 Identification des paramètres 141
6.4.1 Simulation du réacteur 1 – Arkema 142
6.4.2 Réacteur 2 – SF/Arkema 142
6.4.3 Réacteur 3 – DL/Arkema 144
6.4.4 Réacteur LRGP 145
6.5 Conclusions 146

Conclusions générales et perspectives 147

Bibliographie 151

Table des figures

1.1 Représentation schématique des profils de température dans le lit 7
1.2 Arrangement en quinconce de tubes 10
1.3 Profil radial de porosité du lit fixe dans notre cas 12
1.4 Simulation du profil de vitesse axiale dans la direction radiale (Liu et al., 2008) . 12

2.1 Volume élémentaire d'intégration 13
2.2 Représentation schématique de l'algorithme de résolution 27
2.3 Exemple de fonction continue par morceaux sur deux intervalles de temps 28

3.1 Schéma du réacteur à l'échelle du pilote 34
3.2 Schéma du réacteur à l'échelle du laboratoire 35
3.3 Schéma réactionnel de Redlingshöfer et al. (2003) 36
3.4 Schéma réactionnel simplifié avant l'étude d'estimabilité des paramètres 36
3.5 Mécanisme réactionnel 38
3.6 Influence de la dispersion axiale 42
3.7 Influence de la dispersion radiale 43
3.8 Influence de la conductivité axiale sur la température 43
3.9 Vérification de l'hypothèse : flux de chaleur convectif radial négligeable 45
3.10 Simulations avec différentes corrélations 45
3.11 Comparaison des profils de température mesurés et simulés – Modèle 1 54
3.12 Comparaison des débits d'acroléine mesurés et simulés – Modèle 1 54
3.13 Comparaison des débits des sous-produits mesurés et simulés – Modèle 1 55
3.14 Comparaison des mesures de pression aux simulations – Modèle 1 56
3.15 Simulation vs mesures – cinétique Cas 2, modèle 1, réacteur de laboratoire 56
3.16 Températures du solide et du fluide – Modèle 2a 59
3.17 Comparaison des profils de température mesurées et simulés – Modèle 2b 60
3.18 Conversion du propylène et rendements mesurés et simulés – Modèle 2b 61
3.19 Températures du solide et du fluide – Modèle 2b 61
3.20 Conversion du propylène et rendements mesurés et simulés – Modèle 3 62
3.21 Température centrale et débit d'acroléine mesurés et simulés – Modèle 3 64
3.22 Conversion du propylène et rendements mesurés et simulés – Modèle 3b 65
3.23 Rendement des sous-produits mesurés et simulés – Modèle 3b 66

4.1 Influence de la taille du catalyseur sur le rendement en acroléine (a) et sur le profil de température du lit (b) dans les condition nominales de fonctionnement (P_{in}^0, T_c^0, F_t^0, L^0) 71

4.2 Influence de la température du fluide caloporteur sur le rendement en acroléine (a) et sur le profil de température du lit (b) dans les conditions nominales de fonctionnement. (P_{in}^0, F_t^0, L^0) 71
4.3 Influence du débit d'entrée sur le rendement en acroléine et sur le profil de température du lit dans les conditions nominales de fonctionnement. (P_{in}^0, T_c^0, L^0) . 72
4.4 Influence de la longueur du lit sur le rendement en acroléine pour la même valeur de VVH (1535 h^{-1}) dans les conditions nominales de fonctionnement. (P_{in}^0, T_c^0) . 73
4.5 Influence de la longueur du lit sur la perte de charge du lit(a) et le profil de température(b) pour la même VVH. (P_{in}^0, T_c^0) 74
4.6 Rendement total en acroléine et en acide acrylique et température du fluide caloporteur optimale vs débit d'alimentation - Cas A1 77
4.7 Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas A1 . 78
4.8 Température du caloporteur et pression d'alimentation optimales vs débit d'alimentation - Cas A2 (les cercles creux représentent les optimisations limitées par la contrainte : $P_{out} = 1$ bar) 79
4.9 Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas A2 . 79
4.10 Rendement en acroléine et température du fluide caloporteur vs débit d'alimentation - Cas B1 80
4.11 Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas B1 . 81
4.12 Rendement en acroléine et pression d'alimentation optimale correspondante vs débit d'alimentation - Cas B2 82
4.13 Température du caloporteur et pression d'alimentation optimales vs débit d'alimentation - Cas B2 83
4.14 Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas B2 . 83
4.15 Profil optimal de température du fluide caloporteur pour un débit d'alimentation de 70 mol/h 84
4.16 Influence du nombre de sections de refroidissement sur le rendement de conversion en acroléine pour différents débits d'alimentation. 85
4.17 Influence de la longueur du tube sur le rendement en acroléine et sur la perte de charge à une VVH constante de 1074 h^{-1}, (70 mol/h pour une longueur de 3m) 86
4.18 Influence du rayon du réacteur sur la température et sur le rendement en acroléine avec la température optimale du fluide caloporteur à VVH constante (1074 h^{-1}) 87

5.1 Schéma du réacteur pour les expériences SF 95
5.2 Précisions de calcul pour différents intervalles de discrétisation et différentes tolérances 100
5.3 Comparaisons entre prédictions du modèle et mesures – Modèle 1, cas 1 103
5.4 Débit d'alimentation en oxygène équivalent calculé à partir des mesures en sortie 104
5.5 Concentration du coke mesurée dans un réacteur à l'échelle du laboratoire 104
5.6 Comparaisons entre prédictions du modèle et mesures – Modèle 1, cas 2 105
5.7 Comparaisons entre prédictions du modèle et mesures – Modèle 2 106
5.8 Comparaisons entre prédictions du modèle et mesures – Modèle 3a 108
5.9 Comparaisons entre prédictions du modèle et mesures – Modèle 3b) 109

5.10 Comparaison des résultats de calcul des fractions molaires du CO, du CO_2 et de l'oxygène en sortie du réacteur aux mesures expérimentales 110
5.11 Comparaison des résultats de calcul des températures au centre du tube à différentes positions axiales aux mesures expérimentales 111
5.12 Profil temporel de la concentration maximale du coke dans le réacteur et profil temporel du taux de conversion de l'oxygène à la sortie du réacteur après optimisation 115
5.13 Température maximale du réacteur 115
5.14 Profil temporel de la concentration maximale du coke dans le réacteur et profil temporel du taux de conversion de l'oxygène à la sortie du réacteur après optimisation. 117
5.15 Profils de la concentration maximale du coke et du taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation. 117
5.16 Profils de la température du réacteur pour trois températures différentes du fluide caloporteur (T_c=570,9 K, 571,0 K et 571,1 K) 118
5.17 Profils de la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) optimisée et la température maximale du réacteur (Cas 3) 119
5.18 Profils de la concentration maximale du coke et le taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation (Cas 3) 120
5.19 Profils initiaux et optimaux des variables de décision 121
5.20 Profils de la concentration maximale du coke et le taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation 122
5.21 Température maximale du réacteur 122
5.22 Profils de la concentration du coke 123
5.23 Profils initiaux et optimaux de la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) et le débit d'alimentation (VVH) 124
5.24 Profils de la concentration du coke 125
5.25 Température maximale du réacteur 125
5.26 Schéma du procédé de régénération du catalyseur avec recyclage 126
5.27 Profils optimaux de ω et du débit de recyclage de gaz (VVH_c) (Cas A) 127
5.28 Profils des paramètres importants après optimisation (Cas A) 128
5.29 Température maximale du réacteur (Cas A) 128
5.30 Profils optimaux de ω et du débit de recyclage de gaz (VVH_c) (Cas B) 130
5.31 Température maximale du réacteur (Cas B) 130
5.32 Comparaison entre les deux fonctions objectifs (avec et sans débit) 131

6.1 Schéma réactionnel de déshydratation du glycérol 139
6.2 Schéma réactionnel simplifié 139
6.3 Comparaison des mesures de la concentration du coke aux prédictions du modèle – Réacteur 1 143
6.4 Comparaison des prédictions et des expériences – procédé avec catalyseur GHK24 143
6.5 Profils de VVH pour les expériences du cas SF 144
6.6 Comparaison des prédictions et des expériences de température de trois différents points au centre du réacteur 144
6.7 Comparaison du taux de conversion du glycérol et du rendements en acroléine à trois différentes positions dans le réacteur (procédé avec catalyseur GHK22) . . 145
6.8 Comparaison entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales au laboratoire pour la conversion du glycérol et le rendement en acroléine. 145

Liste des tableaux

1.1 Corrélations du coefficient de transfert de chaleur et de conductivité thermique dans un lit fixe catalytique avec un écoulement gazeux 9
1.2 Corrélations des coefficients de dispersion et de matière dans un lit fixe catalytique avec un écoulement gazeux 11

3.1 Paramètres du réacteur pilote avec ses deux zones de garnissage 34
3.2 Données de l'alimentation du pilote 34
3.3 Données de l'alimentation et température du réacteur à l'échelle du laboratoire . 35
3.4 Critères de Mears pour la diffusion externe de matière 40
3.5 Critères de Mears pour la diffusion externe de chaleur 40
3.6 Efficacités du catalyseur obtenues en utilisant le module de Thiele 41
3.7 Efficacités du catalyseur calculées à l'aide du modèle à deux phases 41
3.8 Corrélations utilisés pour la simulation (voir tableau 1.1) 45
3.9 Rangement des paramètres dans l'ordre décroissant d'estimabilité 50
3.10 Comparaison de la fonction objectif des deux cas cinétiques - Expériences réalisées à l'échelle du laboratoire – Modèle 1 52
3.11 Comparaison de la fonction objectif des deux cas cinétiques - Expériences réalisées à l'échelle du laboratoire et du pilote – Modèle 1 52
3.12 Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 1 53
3.13 Fonction objectif - Modèle 2a 58
3.14 Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 2a 58
3.15 Fonction objectif – Modèle 2b 59
3.16 Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 2b 60
3.17 Fonction objectif - Modèle 3 62
3.18 Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 3 63
3.19 Fonction objectif - Modèle 3b 63
3.20 Résultats de l'estimation des paramètres - Modèle 3b 64

4.1 Conditions nominales de fonctionnement 69
4.2 Fonctions objectif des différents modèles du réacteur 70
4.3 Comparaison des rendements totaux en acroléine et acide acrylique pour les cas A 78
4.4 Comparaison des rendements en acroléine pour l'optimisation des cas B1 et B2 . 82

5.1 Enthalpies de formation des gaz CO, CO_2 et H_2O à 298,15 K (Yaws, 1999) . . . 92
5.2 Schémas réactionnels et cinétiques de combustion du coke 93
5.3 Paramètres du réacteur 95

5.4 Écarts entre les résultats de calcul par rapport aux résultats précis (15 intervalles uniformes), pour la température au centre du tube à z=0,941 et t=1700s)(n_r=5, n_{rp}=7) 100
5.5 Résultats des paramètres identifiés 112
5.6 Résultats de l'optimisation – Cas 1 114
5.7 Résultats de l'optimisation – Cas 2 116
5.8 Résultats de l'optimisation – Cas 3 119
5.9 Résultats de l'optimisation – Cas 4 121
5.10 Résultats de l'optimisation – Cas 4B 124
5.11 Résultats de l'optimisation – Cas 5A 127
5.12 Résultats de l'optimisation – Cas 5B 129

6.1 Conditions opératoires – Réacteur 1 134
6.2 Conditions opératoires – Réacteur 2 134
6.3 Conditions opératoires – Réacteur 3 134
6.4 Conditions opératoires – Réacteur LRGP 135
6.5 Résultats de l'estimation des paramètres - Modèle 1 142

Nomenclature

Symboles latins

a_s	surface spécifique (m^{-1})
C_p	capacité calorifique à pression constante(J/kg/K)
c_t	concentration molaire totale du gaz (mol/m^3)
D	coefficient de diffusion massique (m^2/s)
D^0	coefficient de diffusion effective (m^2/s)
D_e	coefficient de diffusion effective (m^2/s)
D_{ax}	coefficient de dispersion effectif axiale, (ou radiale, D_r) (m^2/s)
d_e	diamètre extérieur du tube (m)
D_f	coefficient de diffusion moyenne du fluide (m^2/s)
d_i	diamètre intérieur du tube (m)
D_k	coefficient de diffusion de Knudsen (m^2/s)
D_m	coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s)
d_p	diamètre équivalent du catalyseur (m)
d_{pore}	diamètre du pore du catalyseur (m)
E_j	énergie d'activation de la réaction j (J/mol)
H_i	enthalpie du constituant i (J/mol)
h	coefficient de transfert de chaleur (W/m^2/K)
h_i	coefficient de transfert de chaleur interne (W/m^2/K)
h_e	coefficient de transfert de chaleur externe (W/m^2/K)
h_s	coefficients de transfert de chaleur fluide-particule (W/m^2/K)
h_t	coefficient de transfert de chaleur global (W/m^2/K)
h_w	coefficient de transfert de chaleur à la paroi (W/m^2/K)
k_s	coefficient de transfert de matière fluide-particule (W/m^2/K)
M_i	masse molaire du constituant i (kg/mol)
$N_{u,i}$	débit molaire axial du constituant i(mol/s/m^2)
$N_{v,i}$	débit molaire radial du constituant i (mol/s/m^2)
$N_{s,i}$	flux molaire radial du constituant i dans le catalyseur (mol/s/m^2)
$N_{s,T}$	flux molaire radial total dans le catalyseur (mol/s/m^2)
P	pression (bar)
R_g	constante des gaz parfaits
R_j	vitesse de réaction j (mol/s/kg_{cata})
R_p	rayon du catalyseur (m)
T	Température (K)
u	vitesse superficielle axiale (m/s)
v	vitesse superficielle radiale (m/s)
VVH	vitesse volumique horaire (h^{-1})
x_i	fraction molaire du composé i dans le fluide(-)
$x_{s,i}$	fraction molaire du composé i dans le réacteur(-)

Symboles grecs

ε	porosité du lit
ε_p	porosité du grain
η	activité/effectivité du catalyseur
λ	conductivité thermique , (W/m/K)
λ_{calo}	conductivité thermique du caloporteur, (W/m/K)
λ_e^0	conductivité thermique effective du lit au repos, $(W/m/K)$
λ_f	conductivité du fluide, (W/m/K)
λ_{lit}	conductivité effective du lit de catalyseur, λ_{ax} :axiale, λ_r : radiale (W/m/K)
λ_{metal}	conductivité de la paroi du tube, (W/m/K)
λ_s	conductivité du solide, (W/m/K)
μ	viscosité dynamique, (Pa/s)
ν	viscosité cinématique, (m^2/s)
ν_{ij}	coefficient stœchiométrique de la réaction j pour le constituant i
ρ_{cata}	masse volumique du catalyseur (kg/m^3)
ρ_f	masse volumique du fluide (kg/m^3)
τ_{lit}	tortuosité du lit
τ_p	tortuosité des pores du catalyseur
$\Delta_r H_j$	enthalpie de la réaction j (J/mol)
$\Delta_f H$	enthalpie de formation (J/mol)
φ_s^2	module de Thiele

Nombres adimensionnels

Nu	nombre de Nusselt	$\frac{hd_p}{\lambda}$
Pe_{ax}	nombre de Péclet axial	$\frac{d_p u}{D_{ax}\varepsilon}$
Pe_r	nombre de Péclet radial	$\frac{d_p u}{D_r \varepsilon}$
Pr	nombre de Prandtl	$\frac{C_p \mu}{\lambda}$
Re	nombre de Reynolds	$\frac{\rho_f u d_p}{\mu_f}$
Sc	nombre de Schmidt	$\frac{\nu}{D}$

Introduction générale

L'acide acrylique est une substance largement utilisée dans la fabrication de matières plastiques et dans les peintures. Actuellement, il est principalement produit par oxydation catalytique du propylène issu du raffinage du pétrole. Sa synthèse est généralement réalisée en deux étapes : une oxydation catalytique en phase vapeur du propylène formant l'acroléine comme intermédiaire, suivie de l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique. Ce procédé souffre bien évidemment d'une grande dépendance du pétrole. Par ailleurs, l'utilisation du propylène contribue directement à la grande quantité de dioxyde de carbone émis par les industries dans l'atmosphère. Comme alternative intéressante à l'utilisation du propylène comme matière première, l'acroléine peut être aussi produite par la déshydratation catalytique du glycérol, qui est un produit secondaire, présent en quantités très importantes dans la production de biodiesel et par conséquent disponible à un prix concurrentiel.

L'objectif de cette thèse est de concevoir, dimensionner et optimiser un réacteur de fabrication d'acroléine à partir du glycérol. Il s'agit d'une conception et optimisation intégrées du (ou des) réacteur(s). Cet objectif s'inscrit dans un projet de recherche plus vaste sur les acryliques « verts », où d'autres travaux ont été menés en parallèle. Ces travaux, de nature essentiellement expérimentale, visaient entre autre à déterminer les cinétiques des réactions impliquées dans la synthèse de l'acide acrylique. Ainsi, l'atteinte des objectifs spécifiques de cette thèse dépendait fortement des résultats des autres études. En effet, les travaux de modélisation et de simulation nécessitent une bonne connaissance des schémas cinétiques, des vitesses des réactions et des modèles thermodynamiques appropriés. Afin d'utiliser au mieux le temps disponible, et en attendant ces résultats, nous avons développé la méthodologie de conception et d'optimisation sur le procédé de fabrication existant, à partir du propylène, exploité à Carling par Arkema et pour lequel nous disposions de nombreuses données.

Ainsi, la première partie de cette thèse traite de l'oxydation catalytique du propylène en acroléine, dans un lit fixe multitubulaire qui sera la technologie retenue pour l'ensemble de ce travail. Le plan général de l'étude sera de sélectionner des modèles a priori les plus pertinents pour les cinétiques, à partir de la bibliographie, et pour le réacteur, en modélisant au mieux les phénomènes physiques. Les paramètres inconnus de ces modèles pourront être identifiés en utilisant les données expérimentales. La qualité de cette identification, à travers l'analyse d'estimabilité et la confrontation des simulations aux résultats expérimentaux, permettra un choix définitif du modèle. Une fois ce choix effectué, il sera possible de proposer des stratégies d'optimisation, en particulier pour améliorer les rendements.

La seconde partie traite de la production d'acroléine à partir du glycérol. On appliquera la même méthodologie afin d'obtenir des modèles prédictifs à la fois pour la cinétique de déshydratation et pour le réacteur, en particulier à partir des résultats expérimentaux issus du projet « Acryliques verts ». Cependant, contrairement au procédé précédent, les catalyseurs se désactivent rapidement par cokage. Ceci rend nécessaire une étape de régénération par combustion du coke, qui sera également modélisée et optimisée du point de vue des cinétiques et du réac-

teur. Les conditions initiales du procédé de régénération correspondent aux conditions finales de l'étape de déshydratation : les modèles de cette dernière devront donc également pouvoir prédire la répartition (et, nous le verrons plus loin, la nature) des dépôts de coke dans le réacteur.

Plan de l'étude

Ce travail de thèse se divise en 6 chapitres ; les deux premiers traitent de généralités communes aux deux pans de l'étude. Ainsi que nous l'avons expliqué précédemment, le document est ensuite divisé en deux grandes parties relatives à la production d'acroléine. La première concerne la production à partir du propylène et la seconde, à partir du glycérol.

Le chapitre 1 présente d'abord des généralités sur les réacteurs catalytiques à lit fixe, ainsi que les phénomènes mis en jeu et des considérations sur les critères de prise en compte ou non des phénomènes (limitations aux transferts thermique et de matière, hydrodynamique, répartition de catalyseur).

Le chapitre 2 présente les équations générales des modèles de réacteur à lit fixe, en particulier un modèle pseudo-homogène et un à deux phases. La méthode d'optimisation dynamique, basée sur la méthode des sensibilités, qui est utilisée dans ce travail est ensuite détaillée.

Dans la première partie, le chapitre 3 traite de la modélisation des réacteurs de production d'acroléine à partir du propylène et des cinétiques mises en jeu. Plusieurs modèles cinétiques et du réacteur sont développés et comparés. Une identification des paramètres des modèles retenus est effectuée à partir des mesures expérimentales disponibles.

Le chapitre 4 présente la simulation et l'optimisation du réacteur pilote, en utilisant le modèle identifié dans le chapitre 3. Dans l'étape d'optimisation, plusieurs cas sont étudiés : optimisation des conditions opératoires qui maximisent le rendement en produit clé ; détermination du nombre de sections de refroidissement et des températures correspondantes ; optimisation de différentes dimensions du réacteur.

Nous avons choisi d'organiser la seconde partie en traitant tout d'abord la régénération du catalyseur, puis la production d'acroléine. En effet, les résultats concernant la composition et la répartition du coke dans le réacteur obtenus lors de l'étude de la régénération ont été nécessaires pour établir un modèle de cokage, qui fait partie intégrante du modèle de déshydratation.

Dans cette partie, le chapitre 5 est donc consacré à l'étude de la régénération du catalyseur (désactivé par le coke formé au cours de la déshydratation du glycérol), en proposant différents modèles de combustion du coke, y compris une étude sur la composition du coke, le schéma réactionnel de combustion et les cinétiques correspondants. Une identification des paramètres des modèles développés est effectuée à partir des mesures expérimentales disponibles. Le modèle ainsi identifié est utilisé pour déterminer la politique optimale de régénération du catalyseur.

Enfin, le chapitre 6 traite de la modélisation de la déshydratation catalytique du glycérol. Ici encore, un modèle du réacteur et un schéma cinétique sont détaillés. Une identification paramétrique est ensuite menée, qui permet d'aboutir à un modèle prédictif pour ce réacteur, à la fois pour la production et pour le cokage.

Chapitre 1

Généralités sur les réacteurs catalytiques à lit fixe et étude bibliographique

1.1 Introduction

Ce chapitre détaille les éléments bibliographiques sur les phénomènes mis en jeu dans un réacteur catalytique à lit fixe (échanges thermiques, transferts de matière, pertes de pression et profil radial de porosité) et les différents critères de limitation des transferts de matière et de chaleur.

1.2 Réacteur à lit fixe multitubulaire

Un réacteur à lit fixe est constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseur à l'intérieur d'un tube. Les grains de catalyseur ont un diamètre équivalent généralement compris entre 1 et 5 mm.

Dans ces réacteurs, pour effectuer des échanges thermiques en même temps que le déroulement de la réaction, il est nécessaire d'insérer à l'intérieur du lit catalytique des surfaces d'échange. La technologie multitubulaire est la plus souvent employée si le système réactionnel présente un caractère de thermicité assez marqué. Le catalyseur est, dans ce cas, contenu dans de nombreux tubes placés en parallèle et baignant dans un fluide assurant l'échange thermique.

Ce type de réacteur est conçu à partir de résultats expérimentaux obtenus en pilote avec un seul tube. L'extrapolation est donc conduite en multipliant simplement les tubes disposés en parallèle avec échange thermique au travers d'un bain caloporteur. Dans ce cas, il faudra veiller, pour avoir un fonctionnement uniforme, à ce que tous les tubes soient chargés en catalyseur de manière identique, afin d'éviter des passages préférentiels. Sur un réacteur industriel, il est fréquent de rencontrer des dispositifs comportant plus de 10 000 tubes en parallèle pour réaliser des oxydations catalytiques en phase gazeuse par exemple.

Dans le cas de transformations exothermiques, beaucoup de soin est apporté aux problèmes d'échange thermique afin d'éviter l'apparition de points chauds. Le fluide caloporteur est souvent un mélange de sels fondus. Les tubes ont un diamètre faible, de l'ordre de quelques centimètres.

Dans le cas de transformations endothermiques (nécessitant souvent des températures élevées), les tubes seront placés à l'intérieur de la zone de radiation d'un four chauffé directement par des brûleurs.

Les procédés mettant en œuvre des réactions catalytiques hétérogènes sont très répandus. Compte tenu du caractère polyphasique de ces réacteurs, beaucoup de phénomènes physiques sont mis en œuvre et de nombreux paramètres leurs sont associés. L'étude de ces phénomènes est essentielle pour la conception, le dimensionnement et la maîtrise du fonctionnement de ces réacteurs. Dans ces réacteurs, ils peuvent être distingués à deux échelles :

- l'échelle de la particule : pour les particules solides poreuses, il peut exister un profil de concentration et de température au sein du grain de catalyseur. La chaleur générée dans le grain est évacuée vers le fluide au niveau de l'interface ;
- l'échelle du lit : la dispersion de la chaleur dans l'ensemble du lit s'effectue par des phénomènes de conduction dans les fluides et le solide, et par convection des fluides en mouvement. L'échange de chaleur avec l'extérieur au niveau de la paroi du réacteur doit également être pris en compte. La distribution de porosité du lit et la perte de pression sont importantes pour la conception et le fonctionnement de ces réacteurs.

1.3 Phénomènes à l'échelle du grain catalytique

L'objectif de cette étude bibliographique est de détailler le déroulement d'une réaction catalytique hétérogène afin d'identifier, par des critères de calcul, l'étape limitante (réaction chimique ou phénomène de transfert) qui gouverne la vitesse de réaction.

1.3.1 Transport de la matière et de la chaleur à l'intérieur du grain catalytique

Pour des pores assez grands, la diffusivité du gaz dans le pore est proportionnelle à la diffusivité moléculaire, D_m. Pour des pores dont le diamètre est inférieur au libre parcours moyen des molécules, la diffusivité est essentiellement due aux chocs entre les molécules et les parois des pores et non plus aux chocs entre molécules. C'est la diffusivité de Knudsen D_k :

$$D_k = \frac{1}{3} d_{pore} \sqrt{\frac{8 R_g T}{\pi M}} \tag{1.1}$$

où d_{pore} est le diamètre moyen du pore et M la masse molaire du constituant. En régime intermédiaire, le libre parcours moyen et le diamètre des pores sont du même ordre, et le coefficient de diffusion du gaz dans les pores est alors calculé par :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \tag{1.2}$$

La diffusion effective du gaz s'écrit :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D \tag{1.3}$$

où τ_p est la tortuosité des pores du catalyseur qui peut varier entre 2 et 8, et ε_p est la porosité du grain, typiquement de l'ordre de 0,5. Le coefficient de diffusion effectif d'un gaz dans les conditions opératoires typiques et dans un catalyseur classique est compris entre 10^{-5} et 10^{-7} m^2/s.

Le transfert de chaleur dans le grain se fait en réalité par plusieurs mécanismes, à savoir par conduction dans le solide et par diffusion et convection dans le gaz. En général, le coefficient de conductivité thermique du grain catalytique est suffisamment élevé pour éviter qu'il y ait des

gradients de température dedans. La valeur de la conductivité effective dans un grain catalytique est d'ordinaire comprise entre 0,01 et 1 W/m/K (Houzelot, 2005).

1.3.2 Importance relative de la diffusion interne : critères de Thiele et efficacité du catalyseur

Pour des conditions opératoires données, l'augmentation de la taille du catalyseur et de la vitesse de réaction induit un gradient de concentration à l'intérieur du grain. Pour comparer la réaction qui se déroule dans le catalyseur et la résistance diffusionnelle interne dans les pores de la particule, on utilise le module de Thiele.

Pour une réaction du premier ordre dans un grain de catalyseur sphérique isotherme à l'état stationnaire, le module de Thiele s'écrit :

$$\varphi = \frac{1}{a_s}\sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \tag{1.4}$$

où a_s est la surface spécifique du catalyseur

Pour des réactions d'ordre n, on peut utiliser le module de Thiele généralisé (Froment et Bischoff, 1979) :

$$\varphi = \frac{1}{a_s}\sqrt{\frac{n+1}{2}\frac{r_{i,s}}{D_e C_{i,s}}} \tag{1.5}$$

où $C_{i,s}$ et $r_{i,s}$ sont respectivement la concentration et la vitesse de réaction réelle à la surface du catalyseur.

Pour des valeurs faibles du module de Thiele ($\varphi < 0,1$), le temps nécessaire à la réaction est grand devant le temps de transfert et la vitesse apparente de la réaction est contrôlée par la cinétique chimique : on peut conclure que la cinétique globale est gouvernée par le régime chimique.

Pour des valeurs élevées du module de Thiele ($\varphi > 3$), on peut conclure que l'on est en régime diffusionnel, c'est le temps de transfert qui est limitant.

On peut définir une efficacité du grain catalytique, η, en comparant la vitesse apparente de réaction à la vitesse maximale que l'on obtient lorsque la concentration dans tout le grain est égale à la concentration à l'interface.

Pour un catalyseur sphérique et une réaction du premier ordre, l'efficacité du grain en fonction du module de Thiele s'écrit :

$$\eta = \frac{1}{\varphi}\left(\frac{1}{\tanh(3\varphi)} - \frac{1}{3\varphi}\right) \tag{1.6}$$

Pour des géométries différentes, les courbes $\eta = f(\varphi)$ sont très proches dans un grand domaine. En général, on utilise pour toutes les géométries la formule de calcul la plus simple, obtenue dans le cas d'une plaquette :

$$\eta = \frac{\tanh(\varphi)}{\varphi} \tag{1.7}$$

L'efficacité du grain augmente si l'ordre de réaction diminue pour un module de Thiele fixé (Froment et Bischoff, 1979). L'efficacité du grain pour les réactions d'ordre inférieur à 1 est donc plus grande que le résultat fourni par l'équation 1.7.

1.3.3 Importance relative de la diffusion externe : critères de Mears

Si la vitesse de consommation de réactif est élevée, et si les chaleurs de réaction sont importantes, ou si la vitesse d'écoulement du gaz est faible, on peut observer la formation de gradients de concentration et de température au voisinage de la particule. Les critères de résistances externes aux transferts de matière et de chaleur sont déterminés en utilisant les bilans massiques et thermique écrits sur le volume de la couche limite entourant le grain.

Pour une réaction d'ordre n et de cinétique donnée par l'équation (1.8), on peut définir des critères permettant d'évaluer l'importance des gradients interfaciaux. Ces critères ont été proposés par Mears (1971b). S'ils sont satisfaits, l'erreur que l'on commet sur la cinétique globale de la réaction, en négligeant les gradients interfaciaux de concentrations, est inférieure à 5%.

$$r_v = k_{v0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A^n \tag{1.8}$$

1.3.3.1 Importance relative du transfert externe en fonctionnement isotherme

Dans le cas où il existe uniquement un gradient de concentration, le critère de Mears s'écrit :

$$\frac{\eta r_v(C_{A,b}, T_b) n}{k_s a_s C_{A,b}} < 0,05 \tag{1.9}$$

où $r_v(C_{A,b}, T_b)$ est la vitesse de réaction si la concentration et la température dans tout le grain étaient égales à la concentration et à la température du fluide, η est l'efficacité du grain, k_s est le coefficient de transfert de matière externe, a_s est la surface spécifique du grain de catalyseur.

1.3.3.2 Résistance externe au transfert de chaleur

Pour un gradient de température seul, le critère de Mears s'écrit :

$$\frac{(-\Delta H)\eta r_v(C_{A,b}, T_b)}{h_s a_s T_b} \frac{E}{RT_b} < 0,05 \tag{1.10}$$

où $r_v(C_{A,b}, T_b)$ est la vitesse de réaction sans gradient interfacial et pour laquelle la température du catalyseur est considérée uniforme et égale à la température au sein du fluide T_b, h_s est le coefficient de transfert de chaleur externe.

1.3.4 Estimation des coefficients de transfert fluide-particule

Il existe de nombreuses corrélations pour estimer les coefficients de transfert de matière et de chaleur sur des empilements de grains. Ces corrélations ressemblent aux corrélations de transfert de matière et de chaleur sur un grain isolé, qui sont souvent déduites des corrélations de transfert en couche limite laminaire. Rase (1990) conseille les corrélations de Wakao et Kaguei (1982).

Pour le coefficient de transfert de matière fluide-particule (k_s) :

$$\frac{k_s d_p}{D_m} = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \tag{1.11}$$

Cette relation semi-empirique est valable pour caractériser le transfert de matière au sein d'un lit fixe constitué d'un empilement de grains sphériques.

Pour le coefficient de transfert de chaleur fluide-particule (h_s) :

$$\frac{h_s d_p}{\lambda_f} = 2 + 1,1 Pr^{1/3} Re^{0,6} \tag{1.12}$$

où λ_f est la conductivité du fluide, Pr le nombre de Prandtl et Re le nombre de Reynolds.

1.4 Phénomènes à l'échelle du réacteur

1.4.1 Transfert de chaleur

Généralement, l'efficacité du transfert thermique radial au niveau du lit catalytique et à la paroi du réacteur est faible. Par conséquent, les réactions endothermiques ou exothermiques provoquent l'apparition de points froids ou chauds. Pour des raisons de sécurité et d'efficacité, ceci doit être évité : il est donc essentiel de s'intéresser au transfert de chaleur dans le réacteur.

1.4.1.1 Profil radial de température

Dans l'hypothèse d'une évacuation de chaleur vers l'extérieur, le flux total de chaleur transféré par la paroi du réacteur, N_r, peut être exprimé de différentes manières, selon la différence de températures que l'on considère (voir la figure 1.1).

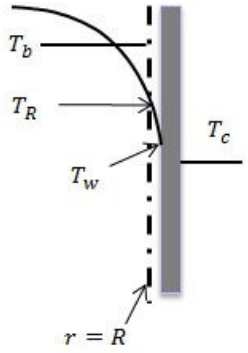


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des profils de température dans le lit

$$N_r = -\lambda_{er} \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = h_w (T_R - T_w) = h_t (T_R - T_c) = h_i (T_b - T_w) \tag{1.13}$$

où T_R est la température du fluide à la paroi, T_w la température de la paroi interne du réacteur, T_b la température moyenne dans la section considérée, T_c la température du caloporteur. Les transferts de chaleur étant en série, les résistances au transfert sont additives. Ainsi on montre que :

— pour le modèle unidimensionnel (entre le fluide caloporteur et le réacteur) :

$$\frac{1}{h_t} = \frac{1}{h_i} + \frac{d_i}{2\lambda_{metal}} \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right) + \frac{d_i}{d_e h_e} + r_f \tag{1.14}$$

— pour le modèle bidimensionnel (entre le fluide caloporteur et la paroi du lit codé fluide) :

$$\frac{1}{h_t} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_i}{2\lambda_{metal}} \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right) + \frac{d_i}{d_e h_e} + r_f \tag{1.15}$$

où r_f est la résistance d'encrassement, qui sera négligée dans cette étude.

Pour des réactions conduites à des températures voisines de 300 ℃, on utilise souvent comme fluides caloporteurs des bains de sels fondus qui conduisent à des coefficients de transfert de chaleur h_e très élevés. La même remarque est valable pour la conduction thermique à travers la paroi du réacteur. Par contre, dans le réacteur, il s'agit d'un transfert thermique gaz/paroi : c'est donc là que sera localisée la résistance au transfert thermique.

1.4.1.2 Conductivité et coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur du lit

Il existe de nombreuses corrélations de coefficient de transfert de chaleur à l'échelle du lit catalytique (e.g., Bauer et Schlunder (1977); Bey et Eigenberger (2001); Krupiczka (1966); Li et Finlayson (1977); Paterson et Carberry (1983); Wakao et Kaguei (1982); Yagi et Kunii (1957)). Rase (1990) conseille d'utiliser les corrélations du coefficient de transfert de chaleur interne, h_i, et du coefficient de transfert de chaleur à la paroi, h_w, donnés par Li et Finlayson (1977).

Dans l'hypothèse d'un profil de température parabolique, on peut relier le coefficient de transfert de chaleur h_i calculé en utilisant une température moyenne constante sur une section du réacteur à h_w calculé en utilisant le profil radial de température sur la même section :

$$\frac{1}{h_i} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_e}{8\lambda_{er}} \tag{1.16}$$

où λ_{er} est la conductivité radiale effective du lit.

Une corrélation linéaire en fonction du nombre de Reynolds est utilisée par Bunnell et al. (1949) et par Coberly et Marshall (1951) pour la prédiction du λ_{er}, soit :

$$\frac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = a + bRe \tag{1.17}$$

où λ_f est la conductivité du fluide.

Yagi et Kunii (1957) ont proposé une corrélation sous la même forme mais plus détaillée pour la prédiction de λ_{er} :

$$\frac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} + 0.1PrRe \tag{1.18}$$

où λ_e^0 est la conductivité thermique effective du lit au repos. Une corrélation pour le calcul de λ_e^0 pour un lit garni de particules cylindriques est proposée par Krupiczka (1966). D'après les études de Bey et Eigenberger (2001), une valeur de $\frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} = 8,33$ est obtenue.

Ces corrélations sont regroupées dans le tableau 1.1.

1.4.1.3 Coefficient de transfert de chaleur externe

Le nombre de Nusselt moyen côté caloporteur pour un groupe de tubes avec 10 rangées ou plus peut se calculer à partir des corrélations suivantes (Green et Perry, 2008, chap 5-10) :

$$Nu = \Phi Nu^1 = \frac{h_e d_e}{\lambda_{calo}} \tag{1.19}$$

où Φ est un facteur d'arrangement. Pour un arrangement de tubes en quinconce (figure 1.2), Φ est donné par l'expression suivante :

$$\Phi = 1 + \frac{2}{3}\frac{d_e}{S_L} \tag{1.20}$$

Paramètre / Type	Corrélation	Re	d_p/d_i	Forme et taille des particules
Corrélations du coefficient de transfert de chaleur interne (h_i) (Pour le modèle 1D)	$(A1) : \frac{h_i d_i}{\lambda_f} = 1,40 Pr^{0,33} Re^{0,95} \exp\left(\frac{-6 d_p}{d_i}\right)$ (Li et Finlayson, 1977)	20 - 800	0,03 - 0,2	Particules cylindriques
	$(A2) : \frac{h_i d_i}{\lambda_f} = 2,260 Pr^{0,33} Re^{0,8} \exp\left(\frac{-6 d_p}{d_i}\right)$ (Li et Finlayson, 1977)	20 - 7600	0,05 - 0,3	Particules sphériques
Corrélations du coefficient de transfert de chaleur à la paroi (h_w) (Pour le modèle 2D)	$(B1) : \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = 0,18 Pr^{0,33} Re^{0,93}$ (Li et Finlayson, 1977)	20 - 800	0,03 - 0,2	Particules cylindriques
	$(B2) : \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = a' + 0,054 PrRe$ (Yagi et Kunii, 1960)	20 - 2000		Particules cylindriques
	$a' = 1,2$		0,02 - 0,04	d_p= 0,8 - 0,9 mm
	$a' = 3$		0,04 - 0,07	d_p= 1,8 - 3,2 mm
	$a' = 5$		0,08 - 0,17	d_p= 4,3 - 6,4 mm
	$(B3) : \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = 2.4 \frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} + 0,054 \left(1 - \frac{d_p}{d_i}\right) R_{ep} P_r^{1/3}$(Bey et Eigenberger, 2001)	0 - 1500		d_p= 4,5 - 15 mm
	$(B4) : \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = \frac{5,73\sqrt{d_i/d_p} P_r \left(0,11 R_e + 20,64\right)}{R_e^{0,262}}$ (Paterson et Carberry, 1983)	35 - 535	0,083 - 0,2	Particules sphériques
	$(B5) : \frac{1}{h_i} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_e}{8\lambda_{er}}$ (Li et Finlayson, 1977)			$\frac{1}{4}\frac{\partial T/\partial z}{\partial T/\partial(r^2)} z > 0,15$
Corrélations de la conductivité effective du lit (λ_e)	$(C1) : \frac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} + 0.1 PrRe$ (Wakao et Kaguei, 1982) (Yagi et Kunii, 1957)	\	0,036 - 0,24	Particules cylindriques
	$(C2) : \frac{\lambda_{ax}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} + 0.5 PrRe$ (Wakao et Kaguei, 1982) (Yagi et Kunii, 1957)	\	\	\
	$(C3) : \frac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} + \frac{1,15}{8\left[2 - (1 - 2(d_p/d_i))^2\right]} Pe$ (Bauer et Schlunder, 1977)	\	\	\
	$(C4) : log_{10}\frac{\lambda_e^0}{\lambda_f} = \left(0,785 - 0,057 log_{10}\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right) log_{10}\frac{\lambda_s}{\lambda_f}$ (Krupiczka, 1966)	0	0,215	Particules cylindriques
	$(C5) : \frac{h_w d_p}{\lambda_{er}} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = 0,27$ (Li et Finlayson, 1977)	$(500 - 6000)(1 - \varepsilon)$	0,05-0,15	\

TABLE 1.1 – Corrélations du coefficient de transfert de chaleur et de conductivité thermique dans un lit fixe catalytique avec un écoulement gazeux

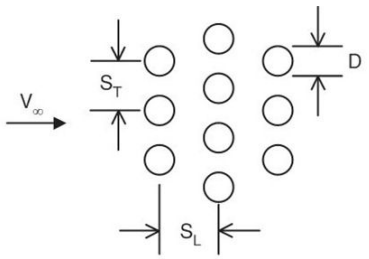


FIGURE 1.2 – Arrangement en quinconce de tubes

Nu^1 est le nombre de Nusselt pour la première rangée.

$$Nu^1 = 0,43 + 0,53 Pr^{0,31} Re^{0,5} \quad \text{pour} \quad 1 < R_e < 4000 \tag{1.21}$$

$$Nu^1 = 0,43 + 0,193 Pr^{0,31} Re^{0,62} \quad \text{pour} \quad 4000 < R_e < 4 \times 10^4 \tag{1.22}$$

1.4.2 Importance relative de la diffusion radiale : critères de Mears

Il est possible de s'assurer que la différence de température entre le centre du tube et la paroi n'est pas excessive en utilisant un critère. En comparant les conversions obtenues par la résolution du modèle bidimensionnel aux conversions obtenues en appliquant un modèle unidimensionnel, Mears (1971a) montre que l'erreur commise sur la conversion en utilisant le modèle à une dimension (et négligeant ainsi l'effet des gradients radiaux) est inférieure à 5% si :

$$(1-\varepsilon)\, r_p |\Delta H| \frac{E_a d_i^2}{4 R_g \lambda_{er} T^2} \left(1 + \frac{8\lambda_{er}}{h_w d_i}\right) > 0,4 \tag{1.23}$$

Pour rendre ce critère le plus sûr possible, il est recommandé de le calculer avec une vitesse de réaction r_v maximale, ce qui revient à l'évaluer pour une température maximale dans le réacteur.

1.4.3 Coefficient de dispersion

Le coefficient de dispersion du fluide est considéré comme étant constitué de deux contributions : la diffusion et la turbulence. La contribution de la diffusion correspond au coefficient de diffusion effectif. La contribution de la turbulence est fonction du nombre de Péclet. Wakao et Kaguei (1982) proposent les ordres de grandeur suivants : $Pe_r \simeq 10$ et $Pe_{ax} \simeq 2$.

Quelques corrélations pour le calcul des coefficients de dispersion issues de la littérature sont résumées dans le tableau 1.2.

1.4.4 Pertes de charge

Dans un lit catalytique, pour un garnissage de particules sphériques, le calcul de la perte de charge s'effectue à partir de la relation suivante (Schweich, 2001) :

$$-\frac{dP}{dz} = f \frac{\rho_f u^2}{d_p} \tag{1.24}$$

avec u la vitesse du gaz en fût vide ($\mathrm{m{\cdot}s^{-1}}$), et f le facteur de frottement.

TABLE 1.2 – Corrélations des coefficients de dispersion et de matière dans un lit fixe catalytique avec un écoulement gazeux

Paramètre	Corrélation	Auteurs et domaines de validité
Corrélations du coefficient de dispersion	$(E1) : D_r = \frac{D^0}{\varepsilon} + 0,1\frac{ud_p}{\varepsilon}$ $(E2) : D_{ax} = \frac{D^0}{\varepsilon} + 0,5\frac{ud_p}{\varepsilon}$	(Wakao et Kaguei, 1982) $Re > 5\,;\ \frac{(D^0)_{inert}}{D_m} = (0,6-0,8)\varepsilon_{lit}$
	$(E3) : D_{ax} = 0,73D_m + \frac{0,5d_p u/\varepsilon}{1+9,7D_m\varepsilon/(ud_p)}$	(?) $0,08 < Re < 50\,;\ d_p$= 0,377 - 6,0 mm $(0,08 < R_e < 400\,;\ 0,28 < Sc < 2,2$ (Andrigo et al., 1999))
	$(E4) : D_r = \frac{D_m}{\tau_{lit}} + \frac{1}{12}\frac{ud_p}{\varepsilon}$ $(E5) : D_{ax} = \frac{D_m}{\tau_{lit}} + 0,5\frac{ud_p}{\varepsilon}$	(Delgado, 2006) $\tau_{lit} = 1,93$ pour cylindres pleins $\tau_{lit} = 1,8$ pour cylindres creux $\tau_{lit} = \sqrt{2}$ pour sphères

En raison de la tortuosité du chemin de fluide et des incertitudes sur le rayon hydraulique du lit fixe, des équations empiriques sont utilisées pour calculer le coefficient de frottement f. La corrélation la plus utilisée est l'équation d'Ergun (Ergun, 1952) :

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\left(b_1 + b_2\frac{1-\varepsilon}{Re}\right) \tag{1.25}$$

avec

$$Re = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f} \tag{1.26}$$

où d_p est le diamètre des particules de catalyseur (m), ρ_f la masse volumique du fluide (kg·m^{-3}), μ_f la viscosité dynamique (Pa·s).

Pour les paramètres a et b, nous avons : b_1=1,75 et b_2=150 pour un lit homogène constitué par des particules sphériques de dimensions similaires et pour $\frac{Re}{1-\varepsilon} < 500$ (Ergun, 1952) ; et b_1=1,24 et b_2=368 pour $1000 < \frac{Re}{1-\varepsilon} < 5000$ (Handley et Heggs, 1968).

1.4.5 Profil radial de porosité et de vitesse axiale

De Klerk (2003) a proposé un modèle à deux zones pour décrire les variations radiales de la porosité :

$$\varepsilon_{lit}(r) = 2,14a^2 - 2,53a + 1, \qquad a \leqslant 0,637 \tag{1.27}$$

$$\varepsilon_{lit}(r) = \varepsilon_{lit,b} + 0,29e^{(-0,6a)} \times [\cos(2,3\pi(a-0,16))] + 0,15e^{(-0,9a)}, \qquad a > 0,637 \tag{1.28}$$

avec $a = \frac{R_{lit} - r}{d_p}$.

Dans notre cas, c'est-à-dire $d_p = 6,5$ mm, $R_{lit} = 12,7$ mm, le profil radial de porosité est présenté sur la figure 1.3, qui montre que l'effet de paroi est loin d'être négligeable. La porosité du lit ne peut pas être prise comme uniforme.

Liu et al. (2008) ont simulé le profil radial de vitesse axiale (avec le profil radial de porosité proposé par De Klerk (2003)), sous la forme d'une vitesse relative, présentée sur la figure 1.4. Le

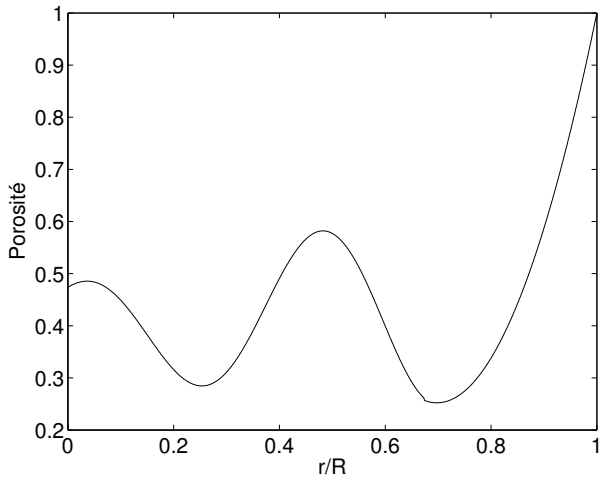


FIGURE 1.3 – Profil radial de porosité du lit fixe dans notre cas

profil montre que la vitesse axiale diminue rapidement pour s'annuler à la paroi en raison de la condition de non-glissement. Elle atteint sa valeur maximale dans la région proche de la paroi où la porosité est la plus élevée. La vitesse axiale est relativement moins fluctuante à partir de 2 à 3 diamètres de particule environ de la paroi.

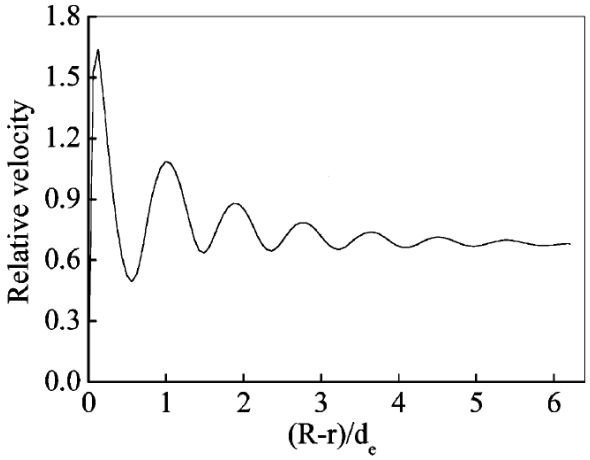


FIGURE 1.4 – Simulation du profil de vitesse axiale dans la direction radiale (Liu et al., 2008)

Dans le cadre de ce travail, la porosité du lit est considérée comme uniforme.

1.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les différents phénomènes de transfert mis en jeu dans un réacteur catalytique à lit fixe ont été présentés. Les critères pour l'évaluation des importances relatives des diffusions et les corrélations de transfert de chaleur, de matière et de pertes de charge sont également fournis.

Chapitre 2

Modélisation et méthodes de simulation et d'optimisation

Les réacteurs à lit fixe sont largement utilisés dans l'industrie chimique et pétrochimique pour mettre en œuvre des réactions catalytiques. Cependant, leur dimensionnement et la maîtrise de leur fonctionnement posent encore de nombreux problèmes qui sont notamment liés aux phénomènes complexes mis en jeu ainsi qu'au manque de mesures (locales) fiables et de modèles qui décrivent finement leur comportement.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les principaux modèles phénoménologiques des réacteurs considérés dans ce travail. Plus spécifiquement, les modèles bidimensionnels pseudo-homogènes et hétérogènes à deux phases seront développés. Nous détaillerons ensuite les méthodes numériques de simulation et d'optimisation dynamiques utilisées pour résoudre ces modèles.

2.1 Modélisation du réacteur à lit fixe multitubulaires

2.1.1 Modèle pseudo-homogène bidimensionnel

Un modèle pseudo-homogène dynamique bidimensionnel de réacteur catalytique à lit fixe a été établi en tenant compte de la dispersion radiale de la matière et de la chaleur. La concentration et la température ne sont alors pas homogènes sur une section. L'élément sur lequel le bilan différentiel est effectué est présenté schématiquement sur la figure 2.1.

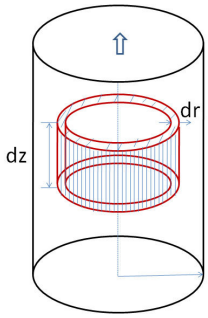


FIGURE 2.1 – Volume élémentaire d'intégration

Les hypothèses utilisées pour ce modèle sont :

H1. Le milieu est pseudo-homogène (la température et la concentration sont uniformes dans le solide et sont égales à celles de la phase gaz) ;

H2. La porosité du lit est uniforme ;

H3. La température du caloporteur est constante ;

H4. Les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

2.1.1.1 Bilans de matière

La relation générale de bilan s'écrit :

Entrée+Production=Sortie +Accumulation

Pour un constituant i :
— Entrée : $N_{u,i} \cdot 2\pi r dr|_z + N_{v,i} \cdot 2\pi r dz|_r$
— Sortie : $N_{u,i} \cdot 2\pi r dr|_{z+dz} + N_{v,i} \cdot 2\pi r dz|_{r+dr}$
— Production : $\sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha \cdot 2\pi r dr dz$
— Accumulation : $\dfrac{\partial}{\partial t}\left(c_T x_i \varepsilon \cdot 2\pi r dr dz\right)$

où $N_{u,i}$ est le débit molaire axial (mol/s/m^2) ; $N_{v,i}$ le débit molaire radial (mol/s/m^2) ; R_j la vitesse de réaction j (mol/s/kg) ; NR le nombre de réactions ; ε la porosité du lit ; υ_{ij} le coefficient stœchiométrique de la réaction j pour le constituant i ; ρ_{cata} la masse volumique du catalyseur (kg/m^3) ; α la fraction volumique des billes catalytiques sur des billes totales ; x_i la fraction molaire du composé i ; c_T la concentration molaire totale du gaz (mol/m^3), dont l'expression dans le cas d'un gaz parfait est :

$$c_T = \frac{P}{RT} \tag{2.1}$$

Les expressions des flux molaires superficiels sont fournies par les relations suivantes :

$$N_{v,i} = v c_T x_i - D_r c_T \frac{dx_i}{dr} \tag{2.2}$$

$$N_{u,i} = u c_T x_i - D_{ax} c_T \frac{dx_i}{dz} \tag{2.3}$$

où D_r est le coefficient de dispersion radiale effectif (m^2/s) ; D_{ax}, le coefficient de dispersion axiale effectif (m^2/s) ; u la vitesse superficielle axiale (m/s) et v la vitesse superficielle radiale (m/s).

Le bilan de matière pour un constituant i s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z}\left(N_{u,i} \cdot 2\pi r dr dt\right) dz + \frac{\partial}{\partial r}\left(N_{v,i} \cdot 2\pi r dz dt\right) dr + \frac{\partial}{\partial t}\left(c_T x_i \varepsilon \cdot 2\pi r dr dz\right) dt \\ = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha \cdot 2\pi r dr dz dt \end{aligned} \tag{2.4}$$

soit

$$\frac{\partial N_{u,i}}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial (N_{v,i} r)}{\partial r} + \frac{\partial \left(c_T x_i \varepsilon\right)}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha \tag{2.5}$$

En développant l'expression des flux molaires, on obtient :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial (u c_T x_i - D_{ax} c_T \frac{dx_i}{dz})}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial \left((v c_T x_i - D_r c_T \frac{dx_i}{dr}) r \right)}{\partial r} + \frac{\partial \left(c_T x_i \varepsilon\right)}{\partial t} \\ &\qquad = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha \end{aligned} \tag{2.6}$$

soit au final :

$$\begin{aligned} &u c_T \frac{\partial x_i}{\partial z} + v c_T \frac{\partial x_i}{\partial r} + x_i (\frac{\partial (u c_T)}{\partial z} + \frac{\partial (v c_T)}{\partial r} + \frac{v c_T}{r}) + c_T \varepsilon \frac{\partial x_i}{\partial t} + x_i \varepsilon \frac{\partial c_T}{\partial t} \\ &\qquad = \nabla (D_e c_T \nabla x_i) + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha \end{aligned} \tag{2.7}$$

avec

$$D_e = \begin{pmatrix} D_{ax} & 0 \\ 0 & D_r \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

En sommant l'équation (2.7) sur l'ensemble des constituants, avec $\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1$, on obtient l'équation du bilan global (éq. 2.9) :

$$\frac{\partial \left(u c_T\right)}{\partial z} + \frac{\partial \left(v c_T\right)}{\partial r} + \frac{v c_T}{r} + \varepsilon \frac{\partial c_T}{\partial t} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha \tag{2.9}$$

En introduisant cette équation dans le bilan partiel (éq. 2.7), on obtient :

$$\begin{aligned} &u c_T \frac{\partial x_i}{\partial z} + v c_T \frac{\partial x_i}{\partial r} + c_T \varepsilon \frac{\partial x_i}{\partial t} \\ &= \nabla (D_e c_T \nabla x_i) + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha - x_i \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha \end{aligned} \tag{2.10}$$

Les équations du bilan de matière avec les conditions initiales et aux limites associées peuvent se résumer comme suit :

Bilans partiels

$$\begin{aligned} &u c_T \frac{\partial x_i}{\partial z} + v c_T \frac{\partial x_i}{\partial r} + c_T \varepsilon \frac{\partial x_i}{\partial t} \\ &\qquad = \nabla (D_e c_T \nabla x_i) + \rho_{cata} (1-\varepsilon)\alpha \sum_{j=1}^{NR} \left[R_j \left(\nu_{ij} - x_i \sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} \right) \right] \end{aligned} \tag{2.11}$$

Les conditions aux limites de ce bilan sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} z=0 & \left(uc_T x_i - D_{ax} c_T \dfrac{\partial x_i}{\partial z}\right)\Big|_{z=0} = N_{u,i}|_{z=0} & i=1,...NC-1 \\ z=L & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 & i=1,...NC-1 \\ r=R_{in} & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} = 0 & i=1,...NC-1 \\ r=R & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{r=R} = 0 & i=1,...NC-1 \end{array} \tag{2.12}$$

où R est le rayon du réacteur, R_{in} le rayon intérieur (possibilité de la présence d'un thermocouple au centre du lit).

Les conditions initiales de ce bilan sont :

$$x_i|_{t=0} = x_i^0 \qquad i=1,...NC-1 \tag{2.13}$$

Bilan global On rappelle l'équation du bilan global établie plus haut :

$$\frac{\partial\left(uc_T\right)}{\partial z} + \frac{\partial\left(vc_T\right)}{\partial r} + \frac{vc_T}{r} + \varepsilon\frac{\partial c_T}{\partial t} = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij}R_j\rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha \tag{2.9}$$

Les conditions aux limites de ce bilan sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} z=0 & (uc_T)|_{z=0} = \sum_{i=1}^{NC} N_{u,i,in} \\ r=R & v|_{r=R} = 0 \end{array} \tag{2.14}$$

La condition initiale de ce bilan peut être définie comme suit :

$$c_T|_{t=0} = \left.\left(\frac{1}{u}\sum_{i=1}^{NC} N_{u,i}\right)\right|_{t=0} \tag{2.15}$$

2.1.1.2 Bilan d'énergie

Le bilan enthalpique dans le réacteur s'écrit :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial\sum_{i=1}^{NC}\left(N_{u,i}H_i\right)}{\partial z} + \frac{\partial\sum_{i=1}^{NC}\left(N_{v,i}H_i\right)}{\partial r} + \frac{\sum_{i=1}^{NC}\left(N_{v,i}H_i\right)}{r} + \varepsilon\sum_{i=1}^{NC}H_i\frac{\partial\left(c_T x_i\right)}{\partial t} \\ &\qquad + \left[\varepsilon\sum_{i=1}^{NC}\left(c_T x_i M_i C_{p,i}\right) + \left(1-\varepsilon\right)\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right) \end{aligned} \tag{2.16}$$

avec

$$\nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right) = \frac{\partial\left(\lambda_{lit,ax}\dfrac{\partial T}{\partial z}\right)}{\partial z} + \frac{\partial\left(\lambda_{lit,r}\dfrac{\partial T}{\partial r}\right)}{\partial r} + \frac{\lambda_{lit,r}}{r}\frac{\partial T}{\partial r} \tag{2.17}$$

et

$$\lambda_{lit} = \begin{pmatrix} \lambda_{lit,ax} & 0 \\ 0 & \lambda_{lit,r} \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

où H_i est l'enthalpie du constituant i (J/mol) ; $\lambda_{lit,ax}$ la conductivité axiale effective du lit ($W/m/K$) ; $\lambda_{lit,r}$ la conductivité radiale effective du lit (W/m/K) ; $C_{p,i}$ la capacité calorifique

du constituant i du gaz (J/kg/K) ; M_i la masse molaire (kg/mol), $C_{p,s}$ la capacité calorifique du solide (J/kg/K) ; ρ_s la masse volumique du solide (kg/m^3).

On peut réécrire l'équation 2.16 comme suit :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{NC} H_i \left(\frac{\partial N_{u,i}}{\partial z} + \frac{\partial N_{v,i}}{\partial r} + \frac{N_{v,i}}{r}\right) + \sum_{i=1}^{NC}\left(N_{u,i}\frac{\partial H_i}{\partial z} + N_{v,i}\frac{\partial H_i}{\partial r}\right) + \\ \varepsilon \sum_{i=1}^{NC} H_i \frac{\partial\left(c_T x_i\right)}{\partial t} + \left[\varepsilon c_T \sum_{i=1}^{NC}\left(x_i M_i C_{p,i}\right) + \left(1-\varepsilon\right)\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} \\ = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right)\end{aligned} \tag{2.19}$$

En utilisant l'équation 2.5 dans l'équation 2.19 , on obtient :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{NC} H_i \left[\sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij} R_j \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha - \varepsilon\frac{\partial\left(c_T x_i\right)}{\partial t}\right] + \sum_{i=1}^{NC}\left(N_{u,i}\frac{\partial H_i}{\partial z} + N_{v,i}\frac{\partial H_i}{\partial r}\right) \\ +\varepsilon \sum_{i=1}^{NC} H_i \frac{\partial\left(c_T x_i\right)}{\partial t} + \left[\varepsilon c_T \sum_{i=1}^{NC}\left(x_i M_i C_{p,i}\right) + \left(1-\varepsilon\right)\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} \\ = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right)\end{aligned} \tag{2.20}$$

Avec

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{NC} H_i \sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij} R_j \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha &= \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha \sum_{j=1}^{NR} R_j \sum_{i=1}^{NC}\nu_{ij} H_i \\ &= \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha \sum_{j=1}^{NR} R_j\left(\Delta_r H_j\right)\end{aligned} \tag{2.21}$$

où $\Delta_r H_j$ est l'enthalpie de la réaction j, qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\Delta_r H_j(T) = \sum_{i=1}^{NC}\nu_{ij} H_i(T) = \sum_{i=1}^{NC}\nu_{ij}\left[\Delta_f H_i(T_{ref}) + H_i(T) - H_i(T_{ref})\right] \tag{2.22}$$

avec $\Delta_f H_i(T_{ref})$ l'enthalpie de formation du composé i à la température de référence (T_{ref}=298,15 K).

Avec les expressions ci-dessus, l'équation du bilan d'énergie 2.20 devient :

$$\begin{aligned}c_T \sum_{i=1}^{NC}\left[\left(u x_i - D_{ax}\frac{dx_i}{dz}\right) C_{p,i}\frac{\partial T}{\partial z} + \left(v x_i - D_r\frac{dx_i}{dr}\right) C_{p,i}\frac{\partial T}{\partial r}\right] \\ + \left[\varepsilon c_T \sum_{i=1}^{NC}\left(x_i M_i C_{p,i}\right) + \left(1-\varepsilon\right)\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} \\ = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right) + \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha\sum_{j=1}^{NR} R_j\left(-\Delta_r H_j\right)\end{aligned} \tag{2.23}$$

Le terme $N_{v,i}\dfrac{\partial H_i}{\partial r}$ est généralement négligeable devant $N_{u,i}\dfrac{\partial H_i}{\partial z}$. Si l'on peut de plus négliger la dispersion axiale , ce qui demande à être vérifié pour les différents cas, l'équation (2.23) se réduit à :

$$\begin{aligned} c_t \sum_{i=1}^{NC}\left(u x_i C_{p,i}\frac{\partial T}{\partial z}\right) + \left[\varepsilon c_t \sum_{i=1}^{NC}\left(x_i C_{p,i}\right) + (1-\varepsilon)\,\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} \\ = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right) + \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha\sum_{j=1}^{NR} R_j\left(-\Delta_r H_j\right) \end{aligned} \tag{2.24}$$

Les conditions aux limites associées à cette équation de bilan sont les suivantes :

$$\begin{aligned} &z = 0 && T|_{z=0} = T_{in} \\ &r = R_{in} && \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} = 0 \\ &r = R && \lambda_{lit}\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = h_t\left(T_{calo} - T|_{r=R}\right) \end{aligned} \tag{2.25}$$

où h_t est le coefficient global de transfert de chaleur entre le réacteur et le fluide caloporteur. Son expression est donnée par :

$$\frac{1}{h_t} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_i}{2\lambda_{\text{métal}}}\ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right) + \frac{d_i}{d_e h_e} + r_f \tag{2.26}$$

où $\lambda_{\text{métal}}$ est la conductivité de la paroi du réacteur et r_f la résistance due à l'encrassement (que l'on négligera dans tout ce travail).

La condition initiale associée à cette équation de bilan est donnée par :

$$T|_{t=0} = T_0 \tag{2.27}$$

2.1.1.3 Bilan de quantité de mouvement

Outre la répartition de la température et des concentrations dans le lit, la perte de charge est une caractéristique importante du fonctionnement du réacteur.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement peut être présentée sous la forme suivante :

$$\underbrace{\rho_f\frac{\partial u}{\partial t}}_{(a)} + \underbrace{\rho_f\left(u\nabla\right)u}_{(b)} = \underbrace{-\nabla P}_{(c)} + \underbrace{\mu_f\left[\nabla^2 u + \frac{1}{3}\nabla\left(\nabla u\right)\right]}_{(d)} - \underbrace{\phi u}_{(e)} \tag{2.28}$$

Le terme (a) correspond à l'évolution dans le temps de la quantité de mouvement. En supposant que les variations temporelles de la vitesse sont négligeables, ce terme est par conséquent nul. Le terme (b) représente le transport advectif de la quantité de mouvement. Puisqu'on suppose que l'écoulement est établi dans le réacteur, nous considérons que ce terme est négligeable. Le terme (c) correspond à la perte de pression motrice due à l'écoulement. Le terme (d) permet de prendre en compte le transfert visqueux de quantité de mouvement. Pour un gaz, la viscosité est très faible, ce terme est donc négligeable. Quant au terme (e), il représente l'influence de la présence du milieu poreux sur l'écoulement.

Ce terme est calculé à partir d'une corrélation de type Ergun (Ergun, 1952). Le bilan de quantité de mouvement est donc simplifié sous la forme suivante :

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = b_1 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu_f u}{d_p^2} + b_2 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\frac{\rho_f \sqrt{u^2+v^2}u}{d_p} \tag{2.29}$$

$$-\frac{\partial P}{\partial r} = b_1 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu_f v}{d_p^2} + b_2 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\frac{\rho_f \sqrt{u^2+v^2}v}{d_p} \tag{2.30}$$

où ρ_f est la masse volumique du fluide (kg m^{-3}), μ_f la viscosité dynamique du fluide (Pa s).

La condition limite axiale associée à cette équation peut être la pression à la sortie ou à l'entrée du réacteur. Dans le cas où la pression à la sortie est fixée, on compare les valeurs des pressions calculée et mesurée à l'entrée du réacteur. On réitère le calcul en changeant la pression à la sortie si nécessaire pour obtenir une bonne convergence.

Les conditions aux limites sont donc données par :

$$\begin{array}{lll} z = 0 & P|_{z=0} = P_{in} & \text{ou} \quad (z = L \qquad P|_{z=L} = P_{out}) \\ r = R_{in} & \dfrac{\partial P}{\partial r}|_{r=R_{in}} = 0 & \end{array} \tag{2.31}$$

Pour des lits homogènes, constitués de particules sphériques de dimensions similaires, les valeurs originales d'Ergun peuvent être utilisées, soient b_1=150, et b_2=1,75. Cependant, ces paramètres dépendent de la tortuosité, de la forme des particules, de la distribution des pores, et du rapport entre le diamètre de la colonne et celui des particules. Leurs valeurs varient généralement d'une colonne à l'autre et d'un processus de remplissage à l'autre (Satterfield, 1975).

2.1.2 Modèle bidimensionnel à deux phases

Le modèle pseudo-homogène est utilisé dans le cas où les différences entre les conditions en phases solide et fluide sont négligeables. Si les différences entre les températures et les concentrations solides et fluides sont importantes, un modèle hétérogène est nécessaire.

La géométrie du lit et les définitions des principales grandeurs utilisées ne vont pas changer. Par contre, un certain nombre de bilans de chaleur et de matière vont être modifiés. En conséquence, cette section va reprendre les différents bilans présentés dans la section précédente en indiquant toutes les différences. Les conditions aux limites pour le réacteur étant les mêmes, elles ne seront pas reprises ici.

Dans ce modèle, la température et la pression sont considérées uniformes dans un grain catalytique. Pour la température, ceci peut être vérifié à l'aide du critère de Mears (équation 1.10) ; cette hypothèse sera utilisée pour tous les cas présentés dans ce travail.

2.1.2.1 Bilan de matière dans un grain

Dans ce modèle, nous avons besoin de connaître l'évolution du flux molaire dans le grain catalytique en fonction de son rayon. Les grains de catalyseur sont considérés sphériques. Le bilan de matière par constituant s'écrit :

$$\frac{1}{r_p^2}\frac{\partial\left(\varepsilon_p N_{s,i} r_p^2\right)}{\partial r_p} + \frac{\partial\left(c_{T,s} x_{s,i} \varepsilon_p\right)}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \rho_{cata} \tag{2.32}$$

où $x_{s,i}$ est la fraction molaire du constituant i dans le catalyseur ; ε_p est la porosité du catalyseur ; $c_{T,s}$ la concentration totale du gaz dans le catalyseur ; $N_{s,i}$ le flux molaire radial du constituant i dans le catalyseur.

Une équation de fermeture est également nécessaire : c'est l'équation de diffusion des constituants dans le grain de catalyseur (modèle de type Stefan-Maxwell) :

$$c_{T,s}\frac{dx_{s,i}}{dr_p} = \sum_{k=1}^{NC}\frac{x_{s,i}N_{s,k} - x_{s,k}N_{s,i}}{D_{ik}} \tag{2.33}$$

où $N_{s,T}$ est le débit radial total dans le catalyseur ; D_{ik} le coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell.

Pour simplifier le problème, nous supposons que les coefficients de diffusion des différents constituants dans le pore sont les mêmes et exprimés par D_e. Le flux molaire radial s'exprime alors par :

$$N_{s,i} = x_{s,i}N_{s,T} - D_e c_{T,s}\frac{dx_{s,i}}{dr_p} \tag{2.34}$$

Le bilan de matière par constituant se simplifie ainsi :

$$\begin{aligned}\varepsilon_p\frac{\partial\left(x_{s,i}N_{s,T} - D_e c_{T,s}\frac{dx_{s,i}}{dr_p}\right)}{\partial r_p} + \varepsilon_p\frac{2}{r_p}\left(x_{s,i}N_{s,T} - D_e c_{T,s}\frac{dx_{s,i}}{dr_p}\right)\\ +\varepsilon_p\frac{\partial\left(c_{T,s}x_{s,i}\right)}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij}R_j\rho_{cata}\end{aligned} \tag{2.35}$$

En sommant l'équation 2.35 de i=1 à NC, avec $\sum_{i=1}^{NC} x_{s,i} = 1$, et en considérant la pression et la température uniformes dans le solide catalytique, on obtient le bilan global de matière dans un grain de catalyseur :

$$\varepsilon_p\frac{\partial N_{s,T}}{\partial r_p} + \varepsilon_p\frac{2}{r_p}N_{s,T} + \varepsilon_p\frac{\partial c_{T,s}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij}R_j\rho_{cata} \tag{2.36}$$

avec $c_{T,s} = \dfrac{P}{R_g T_s}$ (T_s est la température du solide).

La condition limite associée à cette équation est la suivante :

$$r_p = 0 \qquad N_{s,T}|_{r_p=0} = 0 \tag{2.37}$$

La condition initiale associée est donnée par :

$$T_s|_{t=0} = T_0 \tag{2.38}$$

En substituant l'équation 2.36 dans l'équation 2.35, le bilan de matière par constituant dans le grain de catalyseur devient :

$$\begin{aligned}N_{s,T}\varepsilon_p\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p} + c_{T,s}\varepsilon_p\frac{\partial x_{s,i}}{\partial t}\\ = \varepsilon_p\frac{1}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(D_e c_{T,s}r_p^2\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p}\right) + \rho_{cata}\sum_{j=1}^{NR}\left[R_j\left(\nu_{ij} - x_{s,i}\sum_{i=1}^{NC}\nu_{ij}\right)\right]\end{aligned} \tag{2.39}$$

Avec comme conditions aux limites :

$$\begin{aligned} r_p = 0 \qquad & \left.\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p}\right|_{r_p=0} = 0 \qquad i = 1, ...NC-1 \\ r_p = R_p \qquad & k_s(x_{s,i} - x_i) + D_e \left.\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p}\right|_{r_p=R_p} = 0 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Les conditions initiales associées sont :

$$x_{s,i}|_{t=0} = x_i^0 \qquad i = 1, ...NC-1 \tag{2.41}$$

2.1.2.2 Bilan de matière dans le réacteur

Le bilan de matière par constituant s'écrit :

$$\begin{aligned} uc_T\frac{\partial x_i}{\partial z} + vc_T\frac{\partial x_i}{\partial r} + c_T\varepsilon\frac{\partial x_i}{\partial t} \\ = \nabla(D_e c_T \nabla x_i) + \varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\alpha\left(N_i|_{r_p=R_p} - x_i N_T|_{r_p=R_p}\right) \end{aligned} \tag{2.42}$$

Le bilan global de matière s'écrit :

$$\frac{\partial(uc_T)}{\partial z} + \frac{\partial(vc_T)}{\partial r} + \varepsilon\frac{\partial c_T}{\partial t} = \varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\alpha N_T|_{r_p=R_p} \tag{2.43}$$

2.1.2.3 Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie pour la phase solide s'écrit :

$$(\rho_s C_{p,s})\frac{\partial T_s}{\partial t} = \varepsilon_p a_v \sum_{i=1}^{NC}\left[\left(\Delta_r H_{f,i}^0 + H_i - H_i^0\right)N_i|_{r_p=R_p}\right] + a_v h_s(T_s - T) \tag{2.44}$$

La condition initiale associée à cette équation est donnée par :

$$T_s|_{t=0} = T_0 \tag{2.45}$$

Le bilan d'énergie pour le fluide, sous les mêmes hypothèses que l'équation 2.24, s'écrit :

$$\begin{aligned} c_T\sum_{i=1}^{NC}(ux_i C_{p,i})\frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon c_T\sum_{i=1}^{NC}(x_i C_{p,i})\frac{\partial T}{\partial t} \\ = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right) + \alpha(1-\varepsilon)a_v h_s(T_s - T) \end{aligned} \tag{2.46}$$

Les conditions initiales et aux limites sont identiques à celles du modèle homogène, données par les équations 2.25 et 2.27.

2.2 Méthodes de simulation et optimisation dynamiques

Dans cette partie, nous allons décrire les méthodes numériques de simulation et optimisation dynamiques utilisées dans ce travail. Il convient de souligner à ce stade qu'il n'est question ici que de systèmes dynamiques, même si certains des procédés étudiés fonctionnent en régime stationnaire. Nous verrons par la suite (chapitre 4) que les équations différentielles qui décrivent ces procédés peuvent être transformées en équations dynamiques en "substituant" le temps à l'espace. Dans ces conditions, les intégrateurs temporels efficaces et les méthodes d'optimisation dynamique peuvent être utilisés.

Par ailleurs, l'ensemble des simulations et optimisations étudiées dans ce travail ont été réalisées à l'aide du logiciel gProms (general PROcess Modeling System). C'est un logiciel développé et commercialisé par la société PSE (`www.psentreprise.com`) basée à Londres.

Il s'agit d'un logiciel de simulation et l'optimisation de procédés complexes dont le comportement est souvent décrit par des systèmes d'équations de grande dimension. Ses principales caractéristiques résident dans la résolution des systèmes algèbro-différentiels, éventuellement de nature hybride, et la génération automatique et la résolution des équations de sensibilités paramétriques indispensables en optimisation de procédés.

2.2.1 Méthode d'intégration

La méthode d'intégration numérique utilisée par le logiciel est développée pour résoudre les systèmes d'équations algèbro-différentielles (DAE) d'index élevé, c'est-à-dire supérieur ou égal à 2. Elle est basée sur la méthode des différences finies arrières (ou BDF : backward difference formulæ) à pas ou à ordre variable.

Pour rappel, une définition de l'index d'un système DAE est le nombre minimum de fois que l'ensemble (ou seulement une partie) du système DAE doit être dérivé pour le transformer en un système d'équations différentielles ordinaires (ODE) (Brenan et al., 1996).

2.2.2 Méthode d'optimisation

Le problème d'optimisation dynamique considéré ici met en jeu un critère, qui doit être optimisé, les équations du modèle de procédé avec les conditions initiales associées, et différents types de contraintes.

2.2.2.1 Critère

Ici, le critère de type Bolza est considéré et donné comme suit :

$$\min_{\mathbf{u}(t),t_f} J_0 = G_0\left[\mathbf{x}\left(t_f\right),t_f\right] + \int_0^{t_f} F_0\left(\mathbf{x},\mathbf{u},t\right)dt \tag{2.47}$$

La transformation de cette forme du critère en une forme de Meyer (forme uniquement algébrique) ou en une forme de Lagrange (forme intégrale uniquement) est très aisée (Culioli, 1994).

2.2.2.2 Modèle de procédé

Les équations du modèle de procédé, généralement des équations algèbro-différentielles (DAE) associées aux conditions initiales, sont utilisées pour contraindre les trajectoires des variables d'état. Ils s'expriment sous la forme :

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \quad (2.48)$$

$$0 = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \quad (2.49)$$

$$\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \quad (2.50)$$

où $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^{n_x}$ est le vecteur des variables différentielles, $\mathbf{y} \in \mathbf{R}^{n_y}$ le vecteur des variables algébriques, $\mathbf{u} \in \mathbf{R}^{nu}$ le vecteur des variables de décision et $\mathbf{p} \in \mathbf{R}^{n_p}$ le vecteur des paramètres.

L'équation 2.48 constitue le système différentiel, et 2.49 le système algébrique.

2.2.2.3 Contraintes

Plusieurs types de contraintes peuvent être pris en compte. En général, on distingue les contraintes intérieures, terminales, de dimension infinie aussi bien d'égalité que d'inégalité (Goh et Teo, 1988; Teo et al., 1991). Par ailleurs, elles peuvent être mises sous la forme canonique suivante, similaire à la forme du critère (2.47) :

$$J_i = G_i \left[\mathbf{x}\left(t_f\right), t_f\right] + \int_0^{t_f} F_i\left(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t\right) dt \quad (2.51)$$

où $t_i \leq t_f$, $i = 1, 2, ..., n_c$ et n_c est le nombre de contraintes.

Par exemple, si une contrainte de dimension infinie d'inégalité $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \leq 0$ est mise en jeu, alors $G_i = 0$ et $F_i = \omega \left[\max\left(\phi(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t), 0\right)\right]^2$, où ω est un poids ajustable. La contrainte est ensuite exprimée comme $J_i \leq 0$. Dans le cas de la contrainte terminale d'égalité $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = 0$, alors $G_i = \omega \left[\phi(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)\right]^2$ et $F_i = 0$. La contrainte est ensuite exprimée comme $J_i = 0$. La détermination de G_i et F_i pour les autres types de contraintes est très aisée.

2.2.3 Méthodes de résolution

Les méthodes numériques utilisées pour résoudre les problèmes d'optimisation dynamique peuvent être groupées en deux catégories : les méthodes indirectes et directes. Seules les méthodes de résolution directes sont considérées dans ce travail.

Dans la catégorie des méthodes directes, on distingue deux approches : approche séquentielle et approche simultanée. L'approche séquentielle, souvent appelée CVP (Control Vector Parameterization), consiste en une approximation des variables de décision par une fonction de peu de paramètres et laissant les équations du modèle dans sa forme initiale de système différentiel (Goh et Teo, 1988). Les fonctions constantes par morceau sont souvent utilisées. Par conséquent, le problème d'optimisation de dimension infinie par rapport aux variables de décision continue est transformé en un problème de programmation non-linéaire de dimension finie NLP (NonLinear Programming) qui peut être résolu à l'aide de n'importe quelle méthode de gradient classique, par exemple la méthode SQP (Successive Quadratic Programming) (Schittkowski, 1985). Le calcul du critère d'optimisation est effectué en résolvant un problème de valeur initiale (IVP) du système différentiel original et les gradients du critère et des contraintes peuvent être calculées par différences finies, ou système adjoint (Goh et Teo, 1988), ou par sensibilités (Feehery, 1998). Par ailleurs, l'approche séquentielle est une méthode de type-faisable, c'est-à-dire la solution est améliorée à chaque itération.

Dans la stratégie simultanée, les variables d'état et de décision sont discrétisées en utilisant des polynômes (par exemple les polynômes de Lagrange) dont les coefficients sont les variables de décision du problème NLP résultant (Biegler, 1984; Cuthrell et Biegler, 1987). Contrairement

à la méthode CVP, l'approche simultanée ne nécessite pas l'intégration des équations du modèle à chaque itération de la méthode NLP. La méthode est cependant de type-infaisable, c'est-à-dire que la solution n'est disponible qu'une fois que le processus itératif a convergé.

Dans ce travail, l'approche séquentielle est utilisée avec la méthode des sensibilités pour le calcul des gradients.

2.2.4 Méthode des sensibilités

2.2.4.1 Description du système

Pour simplifier, considérons un système dynamique décrit par un système d'équations différentielles ordinaires (ODEs) :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{p}, t) \tag{2.52}$$

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \tag{2.53}$$

où $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^{nx}$ est le vecteur des variables d'état, $\mathbf{u} \in \mathbf{R}^{nu}$ le vecteur des variables de décision, $\mathbf{p} \in \mathbf{R}^{np}$ le vecteur de paramètres et t_f le temps final du processus.

L'objectif de l'optimisation dynamique est de déterminer la politique optimale u(t), le vecteur de paramètres p et le temps final t_f (lorsque le problème de temps minimum est considéré) qui minimisent la fonction objectif de forme générale (formulation de Meyer) :

$$\min_{\mathbf{u},\mathbf{p},t_f} J_0 = G_0 \left[\mathbf{x}\left(t_f\right), \mathbf{u}, \mathbf{p}, t_f\right] \tag{2.54}$$

avec des contraintes définies par :

$$G_l \left[\mathbf{x}\left(t_f\right), \mathbf{u}, \mathbf{p}, t_f\right] \leq 0, \quad l = 1, 2, ..., m \tag{2.55}$$

où m : le nombre de contraintes, $m = m_e + m_i$
m_e : les contraintes d'égalité.
m_i : les contraintes d'inégalité.

On suppose que le vrai profil continu des variables de décision peut être approximé comme étant constant par morceaux sur N intervalles de temps.

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_i, t_{i-1} \leq t < t_i, \quad i = 1, 2, ..., N \tag{2.56}$$

où $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$ est la longueur d'intervalle.

La continuité des variables d'état aux limites des intervalles est garantie par les équations suivantes :

$$\mathbf{x}\left(t_i^+\right) = \mathbf{x}\left(t_i^-\right) \quad i = 1, 2, \ldots, N \tag{2.57}$$

Les contraintes sont définies par les limites inférieures et supérieures des variables de décision :

$$\Delta t_i \in \left[\Delta t_i^{min}, \Delta t_i^{max}\right] \tag{2.58}$$

$$\mathbf{u}_i \in \left[\mathbf{u}_i^{min}, \mathbf{u}_i^{max}\right] \tag{2.59}$$

$$\mathbf{p}_i \in \left[\mathbf{p}_i^{min}, \mathbf{p}_i^{max}\right] \tag{2.60}$$

2.2.4.2 Variables de décision augmentées

Le vecteur des variables de décision augmenté $\mathbf{z} \in \mathbf{R}^{n_z}$ contient non seulement les variables de décision, mais peut également contenir la longueur des intervalles de temps Δt_i et les paramètres p_i :

$$\mathbf{z}^T = \left(\Delta t_1, ..., \Delta t_N, \mathbf{u}_i^T, ..., \mathbf{u}_N^T, \mathbf{p}_i^T, ..., \mathbf{p}_N^T\right) \tag{2.61}$$

2.2.4.3 Sensibilités paramétriques

Les sensibilités paramétriques sont définies comme étant la dérivée partielle des variables d'état par rapport aux variables de décision. Elles sont définies par :

$$\mathbf{s}_j(t) = \frac{\partial \mathbf{x}(t)}{\partial z_j} \quad ; \quad j = 1, 2, ..., n_z \tag{2.62}$$

où n_z indique le nombre de variables de décision.

Les équations de sensibilité sont déterminées à partir des équations du modèle de procédé (2.52 et 2.53). La dérivée partielle de (2.52) par rapport aux variables de décision conduit à :

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial z_j} = \left(\frac{\partial f^T}{\partial x}\right)^T \frac{\partial x}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial f^T}{\partial u}\right)^T \frac{\partial u}{\partial z_j} + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T \frac{\partial p}{\partial z_j} \tag{2.63}$$

Lorsque les coefficients de sensibilité (2.62) sont définis, la relation (2.63) peut être réécrite comme :

$$\dot{s}_j(t) = \left(\frac{\partial f^T}{\partial x}\right)^T s_j(t) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial u}\right)^T \frac{\partial u}{\partial y_j} + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T \frac{\partial p}{\partial y_j} \tag{2.64}$$

Conditions initiales :

$$s_j(0) = \frac{\partial x(0)}{\partial z_j} = \frac{\partial x_0}{\partial z_j} = 0 \tag{2.65}$$

La solution des équations de sensibilité peut être obtenue par intégration directe des équations 2.64 et 2.65.

Dans le cas où la largeur des intervalles temporels est optimisée, la discontinuité de la sensibilité doit être prise en compte. Lorsque les variables d'état sont continues aux limites des intervalles, la différentielle totale pour une variable d'état est calculée comme suit :

$$dx(t_i) = \begin{cases} \partial x\left(t_i^+\right) + \dot{x}\left(t_i^+\right) dt_i \\ \partial x\left(t_i^-\right) + \dot{x}\left(t_i^-\right) dt_i \end{cases} \quad , \quad i = 1, 2, ..., N-1 \tag{2.66}$$

On a également :

$$dx\left(t_i^+\right) = dx\left(t_i^-\right) \tag{2.67}$$

Ce qui donne :

$$\partial x\left(t_i^+\right) + \dot{x}\left(t_i^+\right) dt_i = \partial x\left(t_i^-\right) + \dot{x}\left(t_i^-\right) dt_i \tag{2.68}$$

Dérivons (2.68) par rapport aux variables de décision :

$$\frac{\partial x\left(t_i^+\right)}{\partial z_i} + \dot{x}\left(t_i^+\right) \frac{\partial t_i}{\partial z_i} = \frac{\partial x\left(t_i^-\right)}{\partial z_i} + \dot{x}\left(t_i^-\right) \frac{\partial t_i}{\partial z_i} \tag{2.69}$$

Soit :

$$\frac{\partial x\left(t_i^+\right)}{\partial z_i} = \frac{\partial x\left(t_i^-\right)}{\partial z_i} + \left[\dot{x}\left(t_i^-\right) - \dot{x}\left(t_i^+\right)\right] \frac{\partial t_i}{\partial z_i} \tag{2.70}$$

Lorsque les sensibilités (2.62) sont utilisées, la formule (2.70) est simplifiée :

$$\mathbf{s}_j\left(t_i^+\right) = \mathbf{s}_j\left(t_i^-\right) + \left[f(t,\mathbf{x},\mathbf{u}_i,\mathbf{p}) - f(t,\mathbf{x},\mathbf{u}_{i+1},\mathbf{p})\right]_{t_i} \frac{\partial t_i}{\partial \mathbf{z}_i} \tag{2.71}$$

Par ailleurs, la dérivée partielle de la fonction objectif 2.54 ou des contraintes 2.55 par rapport aux variables de décision conduit à la formule suivante :

$$\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{z}_i} = \left(\frac{\partial J_l}{\partial t_f}\right)\frac{\partial t_f}{\partial \mathbf{z}_i} + \left(\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{x}_f}\right)^T \frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial \mathbf{z}_i} + \left(\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{u}}\right)^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}_i} + \left(\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{p}}\right)^T \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{z}_i} \tag{2.72}$$

où l'on considère que la variation de x_f s'exprime par :

$$\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{z}_i} = \left(\frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial t_f}\right)\frac{\partial t_f}{\partial \mathbf{z}_i} + \left(\frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial \mathbf{x}_f}\right)\frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial \mathbf{z}_i} = f\left(t_f,\mathbf{x}_f,\mathbf{u}_f,\mathbf{p}\right)\frac{\partial t_f}{\partial \mathbf{z}_i} + \frac{\partial \mathbf{x}_f}{\partial \mathbf{z}_i} \tag{2.73}$$

Tenant compte de l'équation (2.72) et (2.73), l'équation finale du gradient du critère par rapport aux variables de décision est donnée par :

$$\begin{aligned}\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{z}_i} = \left(\frac{\partial J_l}{\partial t_f}\right)\frac{\partial t_f}{\partial \mathbf{z}_i} + \left(\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{x}_f}\right)^T \left[\mathbf{s}_j(t_f) + f\left(t_f,\mathbf{x}_f,\mathbf{u}_f,\mathbf{p}\right)\frac{\partial t_f}{\partial \mathbf{z}_i}\right] \\ + \left(\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{u}}\right)^T \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}_i} + \left(\frac{\partial J_l}{\partial \mathbf{p}}\right)^T \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{z}_i}\end{aligned} \tag{2.74}$$

où $l = 0, 1, ..., m$.

Remarque : Pour le critère d'optimisation $l = 0$; pour les m contraintes, $l = 1, ..., m$.

2.2.4.4 Description de l'algorithme d'optimisation

L'utilisation de la méthode CVP transforme le problème d'optimisation dynamique en un problème d'optimisation statique (NLP) qui est ensuite résolu à l'aide d'une méthode de gradient appropriée (SQP par exemple).

Algorithme de résolution

Cet algorithme est illustré sur la figure 2.2.

1. Initialisation des variables de décision.
2. Intégration directe du système (2.52 et 2.53) et des équations de sensibilité (2.64 et 2.65), (on obtient $\mathbf{x}(t)$ et $\mathbf{s}(t)$).
3. Calcul de la fonction objectif (2.54), des contraintes (2.55), et des gradients (2.74).
4. Résolution du problème d'optimisation statique (SQP) :
   (a) Si l'optimum est atteint l'algorithme s'arrêtera et $\mathbf{z} = \mathbf{z}_{\text{optimal}}$.
   (b) Sinon, il est nécessaire de répéter l'algorithme depuis l'étape 2 avec de nouvelles valeurs de variables de décision $\mathbf{z} = \mathbf{z}_{\text{new}}$.

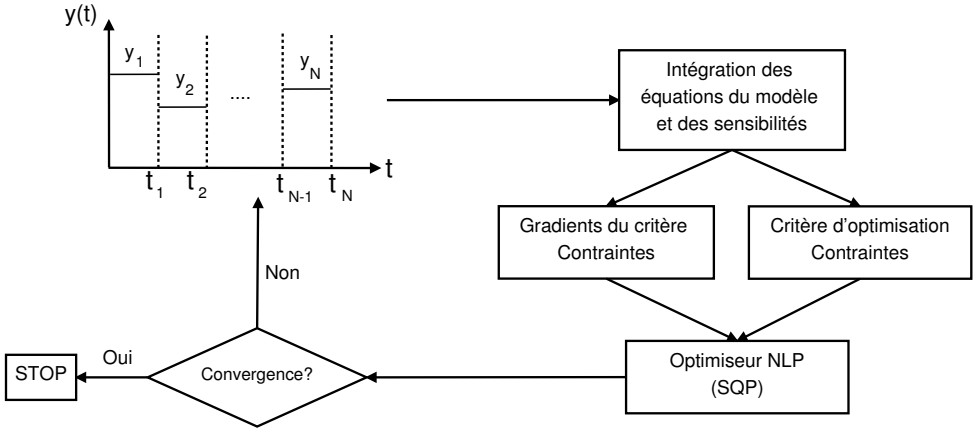


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de l'algorithme de résolution

Gradients par rapport au temps

Dans le cas où la largeur des intervalles temporels est optimisée, les incréments temporels Δt_i seront optimisés, plutôt que les valeurs absolues des temps t_i, pour des raisons numériques. Par conséquent, les gradients par rapport aux bornes t_i doivent être modifiées. La relation entre le temps final et l'incrément temporel est donnée par :

$$t_f = \sum_{i=1}^{N} \Delta t_i \tag{2.75}$$

Par conséquent :

$$\frac{\partial J_l}{\partial \Delta t_i} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial J_l}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \Delta t_i} \tag{2.76}$$

2.2.4.5 Exemple de détermination des équations de sensibilité

La détermination des équations de sensibilité est détaillée pour le cas simple d'un réacteur chimique batch parfaitement mélangé siège d'une série de deux réactions $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ de cinétiques de 1$^{\text{er}}$ ordre par rapport aux réactifs.

Bilan de matière

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1(T)C_A \quad ; C_A(0) = C_{A0} \tag{2.77}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1(T)C_A - k_2(T)C_B \quad ; C_B(0) = C_{B0} \tag{2.78}$$

Problème d'optimisation sans contrainte

L'objectif ici est de déterminer le profil de température qu'il faudrait appliquer pour maximiser la concentration finale du produit B au bout d'un temps opératoire t_f fixé.

Soit :

$$\max_{T(t)} \{J = C_B(t_f)\} \tag{2.79}$$

Soumis aux équations 2.77 et 2.78, avec

$$k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad ; i = 1,2 \text{ et } t \in [0, t_f] \tag{2.80}$$

Cas de deux intervalles de temps (N = 2)

Pour illustrer la détermination des équations de sensibilité, on approxime la température à l'aide d'une fonction constante par morceaux dans chaque intervalle (figure 2.3).

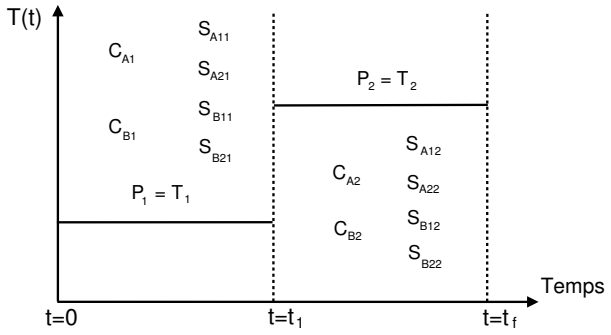


FIGURE 2.3 – Exemple de fonction continue par morceaux sur deux intervalles de temps

Nous avons donc 4 équations d'état (2 par intervalle) et deux paramètres p_1 et p_2 ; on aura donc 8 équations de sensibilités.

$T(t)$ est remplacée par le paramètre p_1 dans le domaine [0,t_1] et par p_2 dans le domaine [t_1 ,t_f]. Le problème d'optimisation s'écrit donc :

$$\max_{p_1,p_2} \{J = C_B(t_f)\} \tag{2.81}$$

Soumis à :

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{dC_{A1}}{dt} = -k_1(p_1)C_{A1} & ; C_{A1}(0) = C_{A0} \\ \dfrac{dC_{B1}}{dt} = k_1(p_1)C_{A1} - k_2(p_1)C_{B1} & ; C_{B1}(0) = C_{B0} \\ k_i(p_1) = k_i^0 \exp\left(-\dfrac{E_i}{Rp_1}\right) & ; i = 1,2 \end{array}\right\} t \in]0, t_1]$$

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{dC_{A2}}{dt} = -k_1(p_2)C_{A2} & ; C_{A2}(t_1) = C_{A1}(t_1) \\ \dfrac{dC_{B2}}{dt} = k_1(p_2)C_{A2} - k_2(p_2)C_{B2} & ; C_{B2}(t_1) = C_{B1}(t_1) \\ k_i(p_2) = k_i^0 \exp\left(-\dfrac{E_i}{Rp_2}\right) & ; i = 1,2 \end{array}\right\} t \in]t_1, t_f] \tag{2.82}$$

Le gradient du critère J par rapport à $p = (p_1, p_2)^T$ est donné par :

$$\frac{\partial J}{\partial p} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial J}{\partial p_1} = \dfrac{\partial}{\partial p_1}\left(-C_{B2}(t_f)\right) = -S_{B12}(t_f) \\ \dfrac{\partial J}{\partial p_2} = \dfrac{\partial}{\partial p_2}\left(-C_{B2}(t_f)\right) = -S_{B22}(t_f) \end{pmatrix} \tag{2.83}$$

Le premier indice de S est le constituant, le deuxième représente l'intervalle et le dernier est relatif au paramètre. Le calcul de $S_{B12}(t_f)$ et $S_{B22}(t_f)$ nécessite l'intégration des 8 équations des sensibilités en même temps que les équations du modèle du procédé. Pour fixer les idées, voici le calcul détaillé de S_{A11}. Les autres calculs sont évidents.

$$\dot{S}_{A11} = \frac{\partial}{\partial p_1}\left(\frac{dC_{A1}}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial C_{A1}}\left(\frac{dC_{A1}}{dt}\right)\frac{\partial C_{A1}}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial C_{B1}}\left(\frac{dC_{A1}}{dt}\right)\frac{\partial C_{B1}}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial p_1}\left(\frac{dC_{A1}}{dt}\right)\frac{\partial p_1}{\partial p_1} \tag{2.84}$$

$$\begin{aligned}\dot{S}_{A11} &= \frac{\partial}{\partial p_1}\left(-k_1(p_1)C_{A1}\right) \\ &= \frac{\partial}{\partial C_{A1}}\left(-k_1(p_1)C_{A1}\right)\frac{\partial C_{A1}}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial C_{B1}}\left(-k_1(p_1)C_{A1}\right)\frac{\partial C_{B1}}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial p_1}\left(-k_1(p_1)C_{A1}\right)\frac{\partial p_1}{\partial p_1}\end{aligned} \tag{2.85}$$

$$\dot{S}_{A11} = -k_1(p_1)S_{A11} - \frac{E_1}{Rp_1^2}k_1(p_1)C_{A1} \tag{2.86}$$

Avec :

$$S_{A11}(0) = \frac{\partial C_{A1}(0)}{\partial p_1} = \frac{\partial C_{A0}}{\partial p_1} = 0 \tag{2.87}$$

Les 8 équations de sensibilité sont données par :

$$\begin{cases} \dot{S}_{A11} = -k_1(p_1)S_{A11} - \dfrac{E_1}{Rp_1^2}k_1(p_1)C_{A1} \\ \dot{S}_{A21} = -k_1(p_1)S_{A21} \\ \dot{S}_{B11} = k_1(p_1)S_{A11} + \dfrac{E_1}{Rp_1^2}k_1(p_1)C_{A1} - k_2(p_1)S_{B11} - \dfrac{E_2}{Rp_1^2}k_2(p_1)C_{B1} \\ \dot{S}_{B21} = k_1(p_1)S_{A21} - k_2(p_1)S_{B21} \\ \dot{S}_{A12} = -k_1(p_2)S_{A12} \\ \dot{S}_{A22} = -k_1(p_2)S_{A22} - \dfrac{E_1}{Rp_2^2}k_1(p_2)C_{A2} \\ \dot{S}_{B12} = k_1(p_2)S_{A12} - k_2(p_2)S_{B21} \\ \dot{S}_{B22} = k_1(p_2)S_{A22} + \dfrac{E_1}{Rp_2^2}k_1(p_2)C_{A1} - k_2(p_2)S_{B22} - \dfrac{E_2}{Rp_2^2}k_2(p_2)C_{B1} \end{cases} \tag{2.88}$$

Avec

$$\begin{aligned} &S_{A11}(0) = 0 \\ &S_{A21}(0) = 0 \\ &S_{B11}(0) = 0 \\ &S_{B21}(0) = 0 \\ &S_{A12}(t_1) = S_{A11}(t_1) \\ &S_{A22}(t_1) = S_{A21}(t_1) \\ &S_{B12}(t_1) = S_{B11}(t_1) \\ &S_{B22}(t_1) = S_{B21}(t_1) \end{aligned} \tag{2.89}$$

À la fin de l'intégration, c'est-à-dire à $t = t_f$, nous avons les valeurs de $S_{B12}(t_f)$ et $S_{B22}(t_f)$ et par conséquent celle du gradient de J par rapport à p.

2.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les modélisations bidimensionnelles du réacteur à lit fixe en général. Plus spécifiquement, un modèle pseudo-homogène et un autre hétérogène à deux phases, qui tient compte du transfert de matière interne et externe du grain catalytique et du transfert de chaleur particule-fluide, ont été développés.

Les méthodes de simulation et optimisation dynamiques mises en œuvre dans le logiciel gProms ont été détaillées, avec un exemple simple qui illustre le calcul analytique des sensibilités.

Première partie

Production d'acroléine à partir du propylène

Chapitre 3

Modélisation du réacteur d'oxydation catalytique du propylène en acroléine

3.1 Introduction

L'acroléine est un intermédiaire très important dans l'industrie chimique, largement utilisée dans la synthèse organique. Elle est généralement produite par l'oxydation catalytique du propylène.

Nous présentons dans ce chapitre une modélisation du procédé d'oxydation catalytique du propylène en acroléine dans un réacteur à lit fixe pour deux réacteurs distincts, l'un à l'échelle du laboratoire et l'autre à l'échelle du pilote.

En premier lieu, nous étudierons le schéma réactionnel et les modèles cinétiques. Puis, nous proposerons un modèle du réacteur catalytique à lit fixe parmi ceux décrits au chapitre 2 et des corrélations pour les propriétés physiques. Ensuite, avec une étude d'estimabilité des paramètres, nous simplifierons le modèle et identifierons les paramètres inconnus du modèle à l'aide des mesures expérimentales disponibles. Les prédictions du modèle seront comparées aux mesures expérimentales afin de vérifier sa validité. Enfin, nous proposerons plusieurs améliorations du modèle.

3.2 Présentation des réacteurs et des mesures expérimentales

Les données expérimentales ont été fournies par Arkema, et comprennent des expériences à l'échelle du laboratoire et à l'échelle du pilote. Bien que l'objectif soit d'établir un modèle prédictif pour le réacteur à l'échelle du pilote, la détermination du modèle cinétique et la modélisation du réacteur à l'échelle du laboratoire ont été nécessaires.

3.2.1 Expériences à l'échelle du réacteur pilote

Des expériences d'oxydation catalytique du propylène en acroléine à l'échelle du réacteur pilote ont été réalisées par Arkema avec un catalyseur à base de molybdate de bismuth. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur à lit fixe avec un diamètre intérieur de 25,4 mm, et une longueur de 2,9 m, présentant deux zones de garnissage différentes. La première zone de 0,8 m de longueur, est remplie avec du catalyseur cylindrique de 7 mm de diamètre. La deuxième

TABLE 3.1 – Paramètres du réacteur pilote avec ses deux zones de garnissage

	Zone 1	Zone 2
Longueur du réacteur (m)	0,8	2,1
Diamètre interne du tube (m)	0,0254	0,0254
Diamètre externe du tube (m)	0,0277	0,0277
Masse du catalyseur (kg)	0,288	0,7228
Porosité du lit	0,515	0,510
Diamètre du catalyseur (m)	0,007	0,0057
Longueur du catalyseur (m)	0,0077	0,0064
Porosité du catalyseur	0,729	0,762
Mass volumique du pellet (kg/m^3)	1354	1441

zone est longue de 2,1 m et est remplie en utilisant le même catalyseur, mais d'un diamètre de 5,7 mm. La température du fluide caloporteur est considérée comme constante. Les données sur les différentes sections du réacteur et son remplissage sont fournies dans le tableau 3.1. Le schéma du réacteur à l'échelle du pilote est présenté sur la figure 3.1.

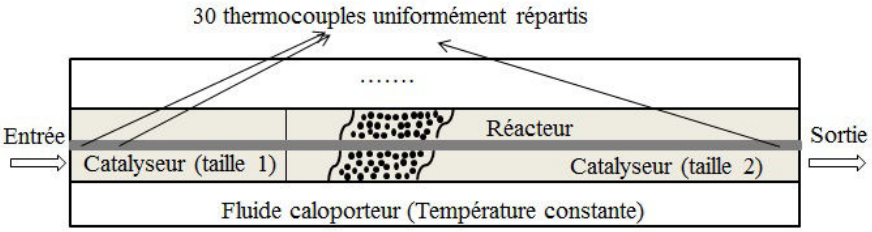


FIGURE 3.1 – Schéma du réacteur à l'échelle du pilote

TABLE 3.2 – Données de l'alimentation du pilote

Exp. n°	Fractions molaires de l'alimentation				P_{in}	$F_{T,in}$	T_{in}	T_{calo}
	N_2	O_2	C_3H_6	H_2O	(bar)	(mol/h)	(K)	(K)
1	0,71	0,14	0,07	0,08	1,724	59	552	570
2					1,725	59	553	573
3					1,742	102	557	593
4					1,693	130	577	621

Les données de l'alimentation sont présentées dans le tableau 3.2. Des expériences ont été réalisées à différentes températures du fluide caloporteur et à différents débits d'alimentation, en gardant les mêmes compositions d'alimentation. Les mesures expérimentales comprennent les températures aux 30 points de mesure uniformément répartis le long du centre du lit, la pression à la sortie et les débits de propylène, d'acroléine, d'acide acrylique, d'acétaldéhyde, de CO, de CO_2 et d'O_2 en sortie. Un ensemble de 4 expériences est disponible.

3.2.2 Expériences à l'échelle du laboratoire

Les expériences à l'échelle du laboratoire avaient pour objectif de déterminer les cinétiques des réactions mises en jeu dans le réacteur. Elles ont été réalisées en conditions isothermes. Le

dispositif expérimental est un réacteur à lit fixe tubulaire équipé de 8 ports d'échantillonnage local répartis le long du lit (5 d'entre eux sont disponibles ; les ports 1, 7 et 8 ont été exclus, ils ne sont pas fiables). Le réacteur utilisé est long de 1,850 m et son diamètre intérieur est de 15 mm. Sur les 13 thermocouples implantés le long du réacteur, quatre sont utilisés pour les mesures et neuf pour le contrôle de la température. En raison de sa forte activité, le catalyseur a été dilué avec des grains inertes (3 mm de diamètre) avec un taux de dilution massique de 11%.

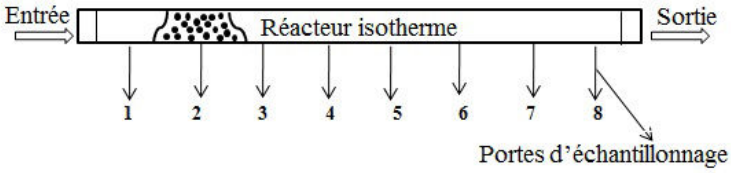


FIGURE 3.2 – Schéma du réacteur à l'échelle du laboratoire

On dispose d'un ensemble de 5 expériences utilisant le même catalyseur que le réacteur pilote (catalyseur à base de molybdate de bismuth, cylindrique, de diamètre 7 mm). Les paramètres opératoires sont présentés dans le tableau 3.3. Chaque expérience fournit des mesures de concentration du propylène, de l'acroléine, de l'acide acrylique, de l'acétaldéhyde, de l'acétone, du CO et du CO_2 pour les 5 ports d'échantillonnage.

Il est important de noter qu'il y a un temps de latence pour les réactions mises en jeu dans le réacteur (voir la section 3.6.2.1). Comme les concentrations mesurées au port 2 (qui est très proche de l'entrée) sont très faibles, ce temps de latence de réaction peut conduire à une erreur relativement importante sur le port 2 ; les mesures du port 2 ne sont par conséquent pas prises en compte dans le modèle.

TABLE 3.3 – Données de l'alimentation et température du réacteur à l'échelle du laboratoire

Exp. N°	Fractions molaires de l'alimentation				P_{in}	$F_{T,in}$	$T_{réacteur}$
	N_2	O_2	C_3H_6	H_2O	(Bar)	(NmL/s)	(K)
1	0,78	0,11	0,03	0,08	1,5	75	633
2	0,76	0,11	0,05	0,08	1,5	75	633
3	0,83	0,06	0,03	0,08	1,5	75	633
4	0,78	0,11	0,03	0,08	1,5	75	626
5	0,78	0,11	0,03	0,08	1,5	50	613

3.3 Modèle cinétique de la réaction d'oxydation catalytique

L'oxydation catalytique du propylène en acroléine met en œuvre un grand nombre de réactions secondaires. Les sous-produits comprennent principalement le CO, le CO_2, l'acide acrylique, l'acétone et l'acétaldéhyde. Cette oxydation a été largement étudiée dans la littérature (p.ex., Arntz et al. (1982); Djelveh et al. (1982); Drochner et al. (2004); Redlingshöfer et al. (2003, 2002); Tan et al. (1988)).

3.3.1 Mécanismes et schémas réactionnels

Redlingshöfer et al. (2003) ont effectué une étude cinétique détaillée comprenant les réactions de formation des sous-produits importants. Ils ont décrit le schéma réactionnel de la manière suivante (figure 3.3) :

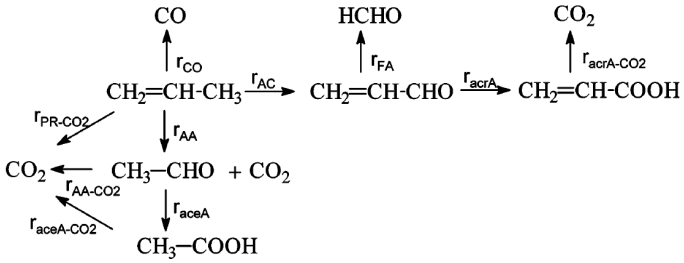


FIGURE 3.3 – Schéma réactionnel de Redlingshöfer et al. (2003)

Les études de Redlingshöfer et al. (2003) ont montré que l'énergie d'activation apparente de l'oxydation du propylène en acroléine varie avec la température. Ces observations sont en accord avec le mécanisme d'oxydo-réduction pour cette même réaction.

Krenzke et Keulks (1980) ont réalisé une étude expérimentale en utilisant de l'oxygène 18 (^{18}O) et du propylène deutéré, qui a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- l'oxygène dans l'acroléine formée vient du catalyseur, et l'acroléine est formée exclusivement par la voie redox sur le catalyseur Bi-Mo-O ;
- le dioxyde de carbone semble être formé par l'oxydation consécutive de l'acroléine sur le catalyseur Bi-Mo-O et ne concerne que l'oxygène du catalyseur.

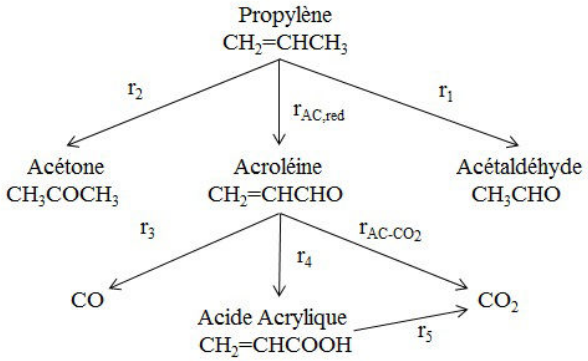


FIGURE 3.4 – Schéma réactionnel simplifié avant l'étude d'estimabilité des paramètres

L'oxydation catalytique sélective du propylène en acroléine est constituée d'un réseau de plusieurs réactions parallèles et consécutives, avec plus d'une réaction secondaire conduisant à des oxydes de carbone. Sans mesures cinétiques d'oxydation de chaque élément, il est donc presque impossible de décrire quantitativement toutes les réactions réelles à partir des données expérimentales limitées, car le nombre de paramètres cinétiques qui doivent être déterminés augmente considérablement avec le nombre de réactions.

Par conséquent, dans ce travail, le nombre de réactions dans le modèle a été limité. Nous supposons que le monoxyde de carbone n'est produit que par l'oxydation de l'acroléine, et que le dioxyde de carbone est produit par l'oxydation à la fois de l'acroléine et de l'acide acrylique,

la consommation d'acétone et d'acétaldéhyde étant négligeable. Les mesures expérimentales montrent que la quantité d'acide acétique produite est très faible (moins de 0,2% de rendement) et peut par conséquent être négligée. Le schéma réactionnel ainsi simplifié est donc présenté sur la figure 3.4 avec les équations des réactions suivantes :

$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2O$
$CH_2{=}CHCH_3 + 2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO + CO_2 + H_2O$
$CH_2{=}CHCHO + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CH_3COCH_3$
$CH_2{=}CHCHO + 2O_2 \rightarrow 3\ CO + 2\ H_2O$
$CH_2{=}CHCHO + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCOOH$
$CH_2{=}CHCHO + 3{,}5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 2\ H_2O$
$CH_2{=}CHCOOH + 3\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 2\ H_2O$

Par ailleurs, puisque l'analyse d'estimabilité (section 3.5.1, tableau 3.9) et l'identification des paramètres montrent que les paramètres cinétiques de l'oxydation de l'acide acrylique en CO_2 ne sont pas estimables, nous avons choisi de négliger l'oxydation de l'acide acrylique (r_5).

3.3.2 Modèle cinétique

Une grande variété de modèles cinétiques a été proposée dans la littérature pour l'oxydation du propylène sur un catalyseur à base de molybdate de bismuth (Arntz et al., 1982; Krenzke et Keulks, 1980; Monnier et Keulks, 1980; Redlingshöfer et al., 2003; Tan et al., 1988). Deux modèles semblent particulièrement recommandés : le modèle d'équilibre de Langmuir-Hinshelwood et le modèle redox d'état stationnaire. Les cinétiques proposées par Redlingshöfer et al. (2003) concernent non seulement les réactions principales, mais aussi les réactions secondaires.

Étant donné que toutes les expériences ont été réalisées avec la même fraction molaire en eau dans l'alimentation, et même si l'eau a une influence sur la formation d'oxydes de carbone, d'acroléine et d'acide acrylique selon le travail de Redlingshöfer et al. (2003), la présence d'eau n'est pas été prise en compte dans notre travail.

Les études de Monnier et Keulks (1980) et de Krenzke et Keulks (1980), basées sur des études de traçage isotopique de l'oxygène, recommandent fortement l'approche du modèle redox. Afin de créer un modèle bien adapté à notre cas, plusieurs modèles cinétiques ont été développés et comparés. Les deux meilleurs d'entre eux ont été choisis pour une étude plus poussée : le modèle de loi puissance avec propylène adsorbé (Cas 1) et le modèle d'oxydo-réduction avec propylène adsorbé (Cas 2). Ils sont présentés en détail et comparés ci-dessous.

Cas 1 : modèle de loi de puissance avec propylène adsorbé

Dans ce modèle, l'oxydation du propylène est réalisée selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (la vitesse d'une réaction hétérogène est contrôlée par la réaction des molécules adsorbées, et les phénomènes d'adsorption et de désorption sont en équilibres). Les expressions suivantes ont été utilisées :

$$r_{pj} = k_j \frac{P_{\text{propylene}}}{1 + k_p^{ad} P_{\text{propylene}}} P_{O_2}^{n_j} \quad j = \text{acroléine, acétaldéhyde, acétone} \tag{3.1}$$

$$r_j = k_j P_{Acro}^{n_{j1}} P_{O_2}^{n_{j2}} \quad j = \text{CO, } CO_2, \text{acide acrylique} \tag{3.2}$$

où r_{pj} représente la vitesse d'oxydation du propylène en acroléine, acétaldéhyde et acétone et r_j la vitesse d'oxydation de l'acroléine en CO, CO_2 et acide acrylique.

Les constantes de vitesse de réaction, k_j, sont représentées par une loi du type Arrhenius, sous la forme suivante :

$$k_j = k_j^0 \exp\left[-\frac{E_j}{R_g}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \tag{3.3}$$

où k_j^0 est le facteur pré-exponentiel, E_j l'énergie d'activation, T_{ref} est une température de référence et R_g la constante des gaz parfaits.

Cas 2 : modèle redox (état stationnaire)

Pour l'oxydation du propylène en acroléine sur un catalyseur à base de molybdate de bismuth, deux énergies d'activation apparentes ont été observées par Redlingshöfer et al. (2003) et Krenzke et Keulks (1980) : une grande valeur d'énergie d'activation dans le domaine à basse température et une faible valeur dans le domaine à haute température. En outre, l'ordre de réaction pour l'oxygène et le propylène varie également avec la température.

À partir de l'étude de Krenzke et Keulks (1980), nous avons proposé le mécanisme réactionnel présenté sur la figure 3.5.

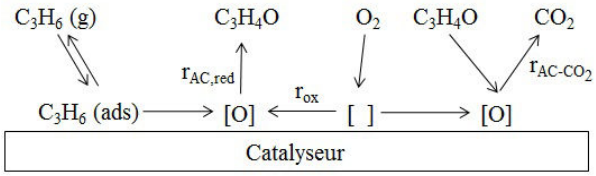


FIGURE 3.5 – Mécanisme réactionnel

En régime permanent, la vitesse de réaction de l'oxygène de la phase gazeuse avec des sites réduits du catalyseur est égale à la vitesse d'élimination de l'oxygène du catalyseur (sous la forme de composés oxygénés). L'oxydation partielle du propylène en acroléine s'effectue par une combinaison d'adsorption et d'un mécanisme d'oxydo-réduction. La pression partielle du propylène et de l'acroléine déterminent la vitesse de l'étape de réduction (éqs 3.4 et 3.5). Dans ce modèle, nous supposons que seul le propylène est adsorbé par le catalyseur ; la prédiction est alors meilleure que dans le cas où l'ensemble du propylène et de l'acroléine sont adsorbés.

On a ainsi la réaction d'oxydation du propylène en acroléine par l'oxygène du catalyseur :

$$\text{CH}_2\text{=CHCH}_3 + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CH}_2\text{=CHCHO} + \text{H}_2\text{O} + 2[]$$

$$r_{AC} = k_{AC}^0 \exp\left[-\frac{E_{AC}}{R_g}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \frac{P_{propylene}}{1 + k_p^{ad} P_{propylene}} [\theta] \tag{3.4}$$

et l'oxydation de l'acroléine en CO_2 par l'oxygène du catalyseur :

$$\text{CH}_2\text{=CHCHO} + 7[\text{O}] \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7[]$$

$$r_{AC-CO_2} = k_{AC-CO_2}^0 \exp\left[-\frac{E_{AC-CO_2}}{R_g}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] P_{AC}^{n^1_{AC-CO_2}} [\theta]^{n^2_{AC-CO_2}} \tag{3.5}$$

La vitesse de ré-oxydation du catalyseur est influencée par la concentration de l'oxygène (éq. 3.6) :

$$[\,] + 0{,}5\text{O}_2 \rightarrow [\text{O}]$$

$$r_{ox} = k_{ox}^{0} exp\left[\frac{-E_{ox}}{R_g}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] P_{O_2}^{n_{ox}}[1-\theta] \tag{3.6}$$

où r_{ox} est la vitesse d'oxydation du catalyseur, r_{AC} la vitesse d'oxydation du propylène en acroléine, r_{AC-CO_2} la vitesse d'oxydation de l'acroléine en CO_2, $[\theta]$ la fraction de sites qui sont complètement oxydés. Cette fraction peut être calculée en utilisant le bilan global des sites en régime permanent :

$$r_{ox} = 2r_{AC} + 7r_{AC-CO_2} \tag{3.7}$$

Les autres réactions sont décrites par des expressions en loi de puissance(éqs 3.8, 3.9 et 3.10).

Pour l'oxydation du propylène en acétaldéhyde (j=1) et en acétone (j=2), les équations de vitesses de réaction sont :

$$r_{pj} = k_j \frac{P_{\text{propylene}}}{1 + k_p^{ad} P_{\text{propylene}}} P_{O_2}^{n_j}; \quad j = 1, 2 \tag{3.8}$$

Pour l'oxydation de l'acroléine en CO (j = 3) et en acide acrylique (j = 4), les équations de vitesses de réaction sont :

$$r_j = k_j P_{Acro}^{n_{j1}} P_{O_2}^{n_{j2}}; \quad j = 3, 4 \tag{3.9}$$

Enfin, la vitesse d'oxydation de l'acide acrylique en CO_2 (j = 5) est :

$$r_j = k_j P_{AAcry}^{n_{j1}} P_{O_2}^{n_{j2}}; \quad j = 5 \tag{3.10}$$

3.4 Modèles des réacteurs (pseudo-homogène, Modèle 1)

Dans ce travail, deux modèles pseudo-homogènes de réacteurs ont d'abord été développés :

— un modèle pseudo-homogène unidimensionnel pour le réacteur à lit fixe, à l'échelle du laboratoire ;

— un modèle pseudo-homogène à deux dimensions pour le réacteur à lit fixe, à l'échelle du pilote.

Le réacteur à l'échelle du laboratoire est exploité en conditions isothermes, ce qui se traduit par l'absence de tout gradient de température dans le réacteur. Un modèle unidimensionnel est par conséquent suffisant pour décrire les phénomènes qui y sont mis en jeu.

Par contre, le réacteur à l'échelle du pilote est refroidi par le fluide caloporteur. Comme l'oxydation catalytique du propylène en acroléine est fortement exothermique ($\Delta H_{298}^{0} = -343.2$ kJ/mol), le transfert de chaleur radial pourrait limiter l'évolution de la température. Ainsi, le critère de Mears déjà présenté en section 1.4.2 a été estimé pour évaluer l'effet du transfert de chaleur radial. Pour rappel, un modèle bidimensionnel est nécessaire si l'inégalité suivante est satisfaite :

$$(1-\varepsilon)\sum_{j=1}^{NR}[r_j(-\Delta H)]\frac{E_a d_i^2}{4R_g \lambda_{er} T^2}\left(1 + \frac{8\lambda_{er}}{h_w d_i}\right) > 0,4 \tag{1.23}$$

A l'aide du modèle pseudo-homogène validé dans la section 3.6.2, la valeur maximale calculée pour le terme à gauche de l'inégalité (1.23) pour la réaction de ré-oxydation du catalyseur est de l'ordre de 22, nettement supérieure à 0,4. Il est par conséquent évident que le gradient radial de température ne peut pas être négligé. La mesure de Arntz et al. (1982) (dispositif

expérimental et conditions opératoires similaires) a confirmé l'existence d'un grand gradient radial de température. Étant donné que les effets thermiques sur les réactions sont importants, il est nécessaire de connaître les profils radiaux de température. Un modèle pseudo-homogène à deux dimensions a donc été considéré.

Pour développer un modèle approprié, nous avons étudié l'importance relative de la diffusion externe et la diffusion interne en utilisant les critères de Mears (1971b) et le module de Thiele (1939). Les critères ont été utilisés pour tester 3 types de conditions opératoires correspondants aux 3 mesures expérimentales pour lesquelles les domaines de variation de la température du caloporteur et du débit d'alimentation sont grands. Ils sont calculés à l'aide du modèle pseudo-homogène validé dans la section 3.6.2.

Si les critères de Mears sont satisfaits, l'erreur que l'on commet sur la vitesse de réaction en négligeant les gradients interfaciaux est inférieure à 5%.

Pour un gradient de concentration seul, le critère de Mears s'écrit :

$$\frac{r_v(C_{A,b}, T_b)n}{k_s a_s C_{A,b}} < 0,05 \tag{1.9}$$

Les valeurs maximales du membre de gauche du critère l'intégralité pour un gradient de concentration sont présentés dans le tableaux 3.4 pour les expériences n°1, 3 et 4 (la n°2 n'est pas utilisée car ses conditions opératoires sont pratiquement identiques à celles de la n°3). Comme les membres de gauche sont largement inférieurs à 0,05, la résistance au transfert de matière externe est négligeable.

TABLE 3.4 – Critères de Mears pour la diffusion externe de matière

	exp N°1	exp N°3	exp N°4
Terme à gauche de (1.9)	0,0026	0,0019	0,0017

Pour un gradient de température seul, le critère de Mears s'écrit :

$$\frac{(-\Delta H) r_v(C_{A,b}, T_b)}{h_s a_s T_b} \frac{E}{RT_b} < 0,05 \tag{(1.10)}$$

Les valeurs maximales du membre de gauche de l'intégralité pour un gradient de température sont présentés dans le tableau 3.5. Ces valeurs sont supérieures à 0,05, la résistance au transfert de chaleur externe n'est par conséquent pas négligeable.

TABLE 3.5 – Critères de Mears pour la diffusion externe de chaleur

	exp N°1	exp N°3	exp N°4
Terme à gauche de (1.10)	0,617	0,524	0,488

Nous avons enfin calculé l'efficacité du catalyseur (voir 1.3.2) avec l'équation 1.7 pour un des réactifs principaux (oxygène) avec trois différents diamètres de pore du catalyseur. Les efficacités minimales du catalyseur pour l'oxygène dans le réacteur sont présentés dans le tableau 3.6. Pour un diamètre de pore supérieur à 10^{-7} m, les résistances à la diffusion interne de l'oxygène peuvent être considérées comme négligeables.

Dans le cas où plusieurs espèces sont mises en jeu, le transfert des autres substances peuvent également limiter les réactions. Pour comparer au module de Thiele, un modèle 2D à deux phases

TABLE 3.6 – Efficacités du catalyseur obtenues en utilisant le module de Thiele

d_{pore}(m)	exp N°1	exp N°3	exp N°4
10^{-6}	0,98	0,98	0,98
10^{-7}	0,95	0,95	0,94
10^{-8}	0,72	0,70	0,66

(pas de limitation de transfert solide-fluide) a été développé. L'efficacité du catalyseur pour la consommation de l'oxygène est calculée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\bar{R}}{R_{r_p}} \tag{3.11}$$

où $\bar{R}$ est la vitesse moyenne de réaction dans un grain catalytique ($\bar{R} = \frac{1}{V_{cata}} \int_0^{r_p} R dr$) et R_{r_p} la vitesse de réaction à la surface du catalyseur. Les valeurs des paramètres utilisés sont celles identifiées dans la section 3.6.2 (tableau 3.18). Le tableau 3.7 présente les efficacités du catalyseur calculée avec le modèle à deux phases pour trois diamètres différents du pore. On peut constater que l'efficacité du catalyseur est en réalité plus faible que celle calculée à partir du module de Thiele pour la réaction multi-composants : la résistance à la diffusion interne n'est donc pas négligeable.

TABLE 3.7 – Efficacités du catalyseur calculées à l'aide du modèle à deux phases

d_{pore}(m)	exp N°1	exp N°3	exp N°4
10^{-6}	0,947	0,943	0,931
10^{-7}	0,884	0,842	0,807
10^{-8}	0,637	0,533	0,476

Pour conclure, d'après les études des critères de Mears et du module de Thiele, le gradient radial de la température dans le réacteur, la résistance au transfert de chaleur particule-fluide et la résistance à la diffusion interne ne sont pas négligeables. Par contre, la résistance au transfert de matière particule-fluide est négligeable.

3.4.1 Hypothèses des modèles

Les modèles sont simplifiés en négligeant certains termes dans les équations. La pertinence de ces simplifications est verifiée en comparant les modèles simplifiés et complets.

Les hypothèses principales utilisées pour ces deux modèles sont :

i. bien que la porosité du lit varie en fonction de la coordonnée radiale et que l'effet de paroi soit important, pour simplifier le problème, nous avons supposé que la porosité du lit est uniforme ;

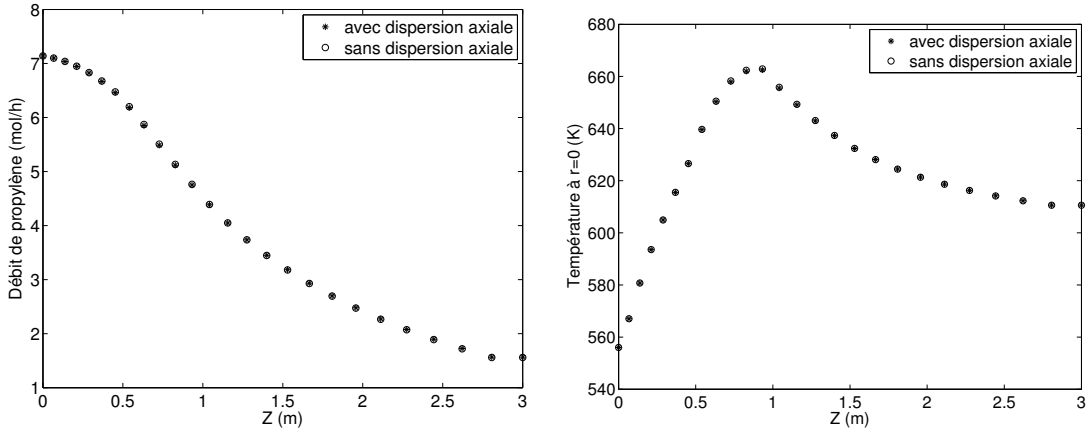
ii. la phase gaz se comporte comme un gaz parfait, puisque le procédé est à pression presque atmosphérique ;

iii. le milieu est considéré comme pseudo-homogène, c'est-à-dire qu'on considère que la composition et la température du solide sont les mêmes que celles du fluide. Bien qu'il y ait

probablement une résistance de transfert de chaleur solide-fluide et une résistance de diffusion interne selon les critères de Mears et le module de Thiele(ou le modèle à deux phases), nous n'avons pas assez de données pour valider un modèle plus complexe. Dans un premier temps, un modèle pseudo-homogène est donc développé. Une comparaison avec des modèles plus complexes sera effectuée par la suite.

iv. le réacteur fonctionne en mode d'écoulement piston, c'est-à-dire que les dispersions de chaleur et de matière dans la direction axiale sont négligeables.

L'influence des dispersions axiale et radiale sur le flux de matière (propylène) et sur le profil de température du réacteur est présentée sur les figures 3.6(avec les corrélations A1, B1 et B5 du tableau 1.1). Les résultats montrent que dans le bilan de matière, le terme $D_{ax}c_T\dfrac{dx_i}{dz}$ (c'est-à-dire la dispersion axiale) est négligeable devant le terme uc_Tx_i (flux convectif axial). En revanche, $D_rc_T\dfrac{dx_i}{dr}$ n'est pas négligeable pour le réacteur pilote (figure 3.7), même si son influence n'est pas très significative.



(a) Débit de propylène (b) Profil de température

FIGURE 3.6 – Influence de la dispersion axiale sur le flux du propylène et sur le profil de température

L'influence de la conductivité axiale sur le profil de température est présentée sur la figure 3.8. (avec les corrélations : $\dfrac{h_wd_p}{\lambda_f} = 0,18P_r^{0,33}R_e^{0,93}$, $\dfrac{\lambda_{ax}}{\lambda_f} = 0.5P_rR_e$ et $\dfrac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = 0.1P_rR_e$). On remarque que la conductivité axiale est négligeable dans notre cas.

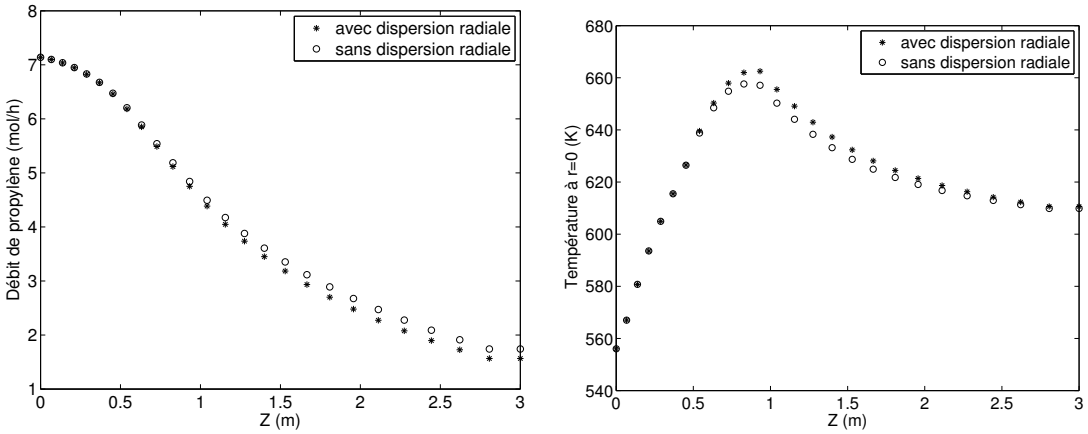
Pour les simulations numériques, les particules sont considérées comme des sphères ayant le même rapport entre le volume et la surface externe.

3.4.2 Équations des modèles

Les deux modèles établis sont constitués d'équation de bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement avec les conditions aux limites associées. Les équations sont celles présentées dans la section 2.1.1.

3.4.2.1 Bilans de matière

L'équation 2.11 est utilisée, en négligeant le terme de dispersion axiale et la vitesse radiale, ce qui donne :



(a) Flux du propylène (b) Profil de température

FIGURE 3.7 – Influence de la dispersion radiale sur le flux du propylène et sur le profil de température

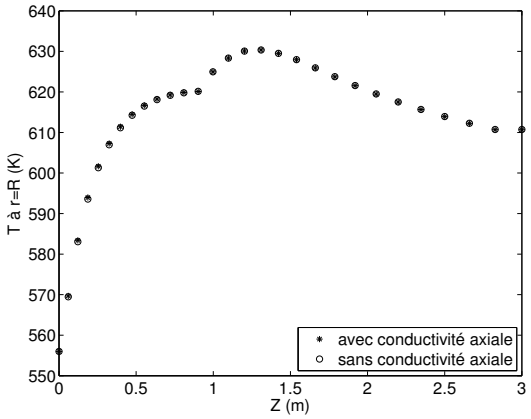


FIGURE 3.8 – Influence de la conductivité axiale sur la température

$$\begin{aligned} uc_t\frac{\partial x_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}\left(D_{e,r}c_t\frac{\partial x_i}{\partial r}\right) + D_{e,r}c_t\frac{1}{r}\frac{\partial x_i}{\partial r} \\ + \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha\sum_{j=1}^{NR}\left[R_j\left(\nu_{ij} - x_i\sum_{i=1}^{NC}\nu_{ij}\right)\right] \end{aligned} \tag{3.12}$$

avec les conditions aux limites 2.12, qui sous les hypothèses considérées donnent :

$$\begin{array}{lll} z = 0 & (uc_T x_i)|_{z=0} = N_{u,i}|_{z=0} & i = 1, ...NC-1 \\ r = R_{in} & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} = 0 & i = 1, ...NC-1 \\ r = R & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{r=R} = 0 & i = 1, ...NC-1 \end{array} \tag{3.13}$$

De même, le bilan global 2.9 se simplifie en :

$$\frac{\partial(uc_t)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij}R_j\rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha \tag{3.14}$$

avec pour seule condition à la limite l'équation (issue des équations 2.14) :

$$(uc_t)|_{z=0} = \frac{F_{T,in}}{\Omega} \tag{3.15}$$

où Ω est l'aire de la section du tube.

3.4.2.2 Bilans d'énergie

On considère le bilan enthalpique établi dans la section 2.1.1.2 (équation 2.23).

On vérifie (figure 3.9) que $N_{v,i}\dfrac{\partial H_i}{\partial r}$ est négligeable devant $N_{u,i}\dfrac{\partial H_i}{\partial z}$ et on suppose la dispersion axiale négligeable. On utilise donc l'équation 2.24, qui pour un régime permanent s'écrit :

$$\frac{P}{RT}\sum_{i=1}^{NC}\left(ux_iC_{p,i}\frac{\partial T}{\partial z}\right) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_{lit}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \rho_{cata}(1-\varepsilon)\alpha\sum_{j=1}^{NR}R_j\left(-\Delta_r H_j\right) \tag{3.16}$$

où $C_{p,i}$ est la capacité calorifique du composé i (J/mol/K) ;
Les conditions aux limites pour cette équation de bilan sont rappelées :

$$\begin{array}{ll} z = 0 & T|_{z=0} = T_{in} \\ r = R_{in} & \left.\dfrac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} = 0 \\ r = R & \lambda_{lit}\left.\dfrac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = h_t\left(T_{calo} - T|_{r=R}\right) \end{array} \tag{2.25}$$

où h_t est le coefficient global de transfert de chaleur entre le réacteur et le fluide caloporteur, donné par l'équation 2.26.

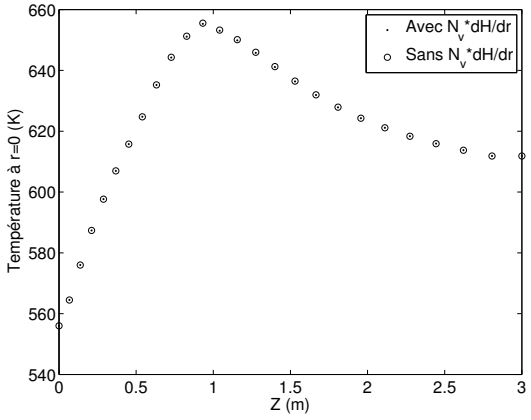
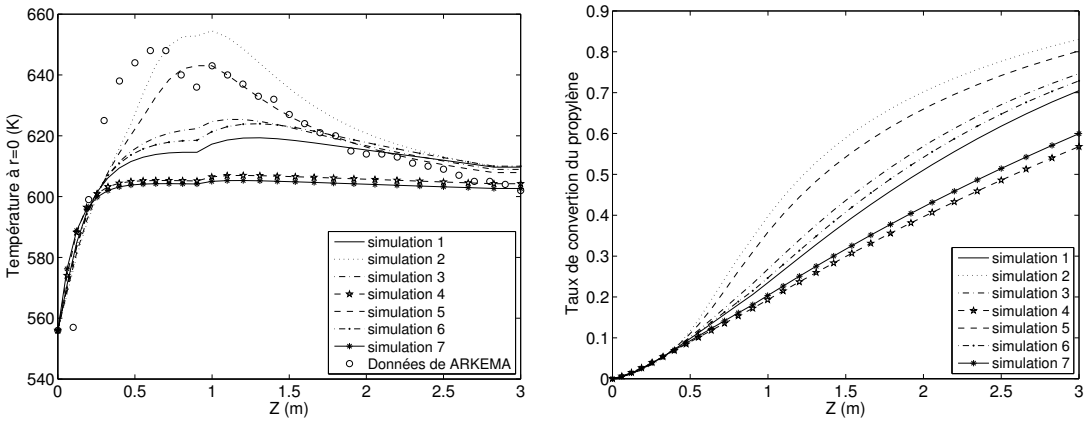


FIGURE 3.9 – Vérification de l'hypothèse : $N_{v,i}\dfrac{\partial H_i}{\partial r}$ négligeable

TABLE 3.8 – Corrélations utilisés pour la simulation (voir tableau 1.1)

Simulation	Corrélations
1	B1, C1
2	B2, C1
3	B3, C1
4	B4, C1
5	A1, B5, C1
6	B1, C3
7	B1, C5



(a) Profil de température (b) Flux du propylène

FIGURE 3.10 – Simulations avec différentes corrélations

3.4.2.3 Coefficients de transfert et propriétés physico-chimiques

Pour l'estimation des coefficients de transfert et des propriétés physico-chimiques, les corrélations suivantes ont été utilisées pour les différentes simulations réalisées :

Pour la simulation 2D, il existe plusieurs corrélations (tableau 1.1) pour le calcul du coefficient de transfert de chaleur et de la conductivité. Afin de sélectionner les plus appropriées pour notre problème, une comparaison des différentes corrélations a été faite avec le modèle cinétique de Redlingshöfer et al. (2003) et présentée sur la figure 3.10. Elle compare les profils axiaux de température au centre du réacteur et le taux de conversion du propylène obtenus en utilisant différentes corrélations. Ces simulations ont été effectuées pour l'expérience avec $T_{\text{calo}} = 593K$. Les corrélations utilisées sont présentées dans le tableau 3.8.

Comme le montre la figure 3.10, les simulations 4 et 7, basées sur les corrélations B4 et C5, sous-estiment largement les mesures expérimentales. Par contre, les simulations 2 et 5 conduisent à des résultats plus proches des données expérimentales, avec toutefois des profils différents (pour la variation de température entre les deux sections de différentes tailles de catalyseur). Quant aux simulations 1, 3 et 6, elles conduisent à des résultats inférieurs aux mesures expérimentales ; par contre, elles peuvent conduire à des profils comparables. Nous considérons donc que les corrélations B1 et B3, C1 et C3 sont applicables pour notre cas. Dans cette thèse, nous avons choisi les corrélations B3 et C1 pour nos modèles.

Le coefficient de transfert de chaleur à la paroi h_w s'exprime donc de la façon suivante :

$$\frac{h_w d_p}{\lambda_f} = a_3 + a_4 \left(1 - \frac{d_p}{d_i}\right) R_{ep} P_r^{1/3} \qquad (B3) \tag{3.17}$$

avec $a_3 = 2.4\dfrac{\lambda_e^0}{\lambda_f} \simeq 20$, $a_4 = 0,054$ (Bey et Eigenberger, 2001).

Le coefficient de conductivité radiale effective du lit, λ_{er}, est donné par :

$$\frac{\lambda_{er}}{\lambda_f} = a_1 + a_2 PrRe \qquad (C1) \tag{3.18}$$

avec $a_1 = \dfrac{\lambda_e^0}{\lambda_f} \simeq 8$ (Bey et Eigenberger, 2001), $a_2 = 0,1$ (Wakao et Kaguei, 1982; Yagi et Kunii, 1957).

Les paramètres a_1, a_2, a_3 et a_4 seront identifiés à partir des mesures expérimentales dans la section 3.5.

3.4.3 Résolution numérique

Comme mentionné précédemment, nous avons développé deux modèles du réacteur, un modèle 1D pour le réacteur du laboratoire et un modèle 2D pour le réacteur pilote. Cependant, gPROMS ne peut utiliser qu'un seul modèle au cours de l'estimation des paramètres. Pour adapter notre problème à l'environnement gPROMS, nous avons développé un modèle principal qui comprend deux sous-programmes (modèle 1D pour le réacteur du laboratoire et modèle 2D pour le réacteur pilote) avec les paramètres cinétiques communs.

Ainsi, l'ensemble des réacteurs du laboratoire et du pilote seront simulés simultanément. Avec un grand nombre de points de discrétisation spatiale, le calcul sera très lourd. Cependant, comme le système est en régime permanent, et il n'y a pas de dérivée seconde dans la direction axiale (puisque la dispersion axiale est négligeable), il est possible de réduire le modèle. Nous avons traité la coordonnée axiale dans les équations comme étant la variable temporelle. Cela

réduit le modèle 1D à un modèle dynamique à paramètres localisés. La même réduction est obtenue pour le modèle 2D avec une discrétisation spatiale supplémentaire dans la direction radiale. Cette réduction des modèles a permis de diminuer considérablement le temps de calcul, qui pouvait devenir un problème pour le processus d'identification des paramètres, puisque le modèle doit alors être simulé de nombreuses fois.

Pour le modèle 2D, le domaine radial est discrétisé en utilisant les différences finies centrées du second ordre sur un maillage uniforme de 20 intervalles. Nous avons vérifié que la qualité des résultats n'évoluait plus avec l'augmentation du nombre de points.

3.5 Identification des paramètres inconnus

Le modèle est construit à partir des équations décrivant les phénomènes physiques et chimiques dans le système. Ces équations mettent en jeu de nombreux paramètres (comme les paramètres cinétiques, les coefficients de transfert de chaleur, des constantes dans les corrélations des propriétés physiques, etc.) qui peuvent être ajustés pour que les prédictions du modèle correspondent aux mesures observées. Cependant, les données expérimentales pourraient ne pas être suffisantes pour estimer tous les paramètres inconnus. Une étude d'estimabilité est donc réalisée avant l'identification des paramètres.

3.5.1 Estimabilité des paramètres

3.5.1.1 Introduction

La difficulté majeure du problème de l'identification paramétrique du modèle est le nombre élevé de paramètres mis en jeu. Afin d'éviter l'identification systématique de l'ensemble des paramètres au risque d'obtenir un ensemble non unique de paramètres ou des paramètres avec des valeurs dénuées de tout sens, on met en œuvre une approche qui permet de déterminer les paramètres potentiellement estimables à partir d'un ensemble de mesures données.

L'estimabilité des paramètres est conditionnée par la structure du modèle et la disponibilité des mesures. Par conséquent, l'insuffisance des mesures expérimentales peut causer l'impossibilité de l'estimation d'une partie des paramètres.

Les principales limitations à l'estimabilité des paramètres peuvent être de deux natures différentes :

— le faible effet du paramètre sur les sorties mesurées ;
— la corrélation entre les effets des différents paramètres.

La première limitation se manifeste par un manque de sensibilité d'un point de vue global des sorties mesurées vis-à-vis des changements des valeurs numériques d'un paramètre. L'estimation de la valeur exacte du paramètre est par conséquent impossible. Le deuxième cas se manifeste quand l'effet d'une variation d'un paramètre est masqué par la variation d'une autre, compte tenu de leur corrélation ou dépendance linéaire. La distinction de l'effet individuel de chaque paramètre est dans ce cas impossible et les valeurs estimées des paramètres ne sont pas uniques.

Ainsi, l'identification des paramètres ayant de faibles effets et possédant des effets linéairement dépendants se traduit par l'absence d'une solution unique et réduit considérablement les capacités de prédiction du modèle mathématique (Li, 2003). La solution est de déterminer un sous-ensemble de paramètres estimables à partir des mesures disponibles et de fixer le reste des paramètres (non estimables) à des valeurs raisonnables prises dans la littérature ou issues de précédentes études.

Finalement, le développement d'une solution efficace au problème de l'estimabilité des paramètres nécessite l'élaboration d'une méthodologie basée sur un compromis entre l'effet individuel des paramètres et la dépendance linéaire entre les effets des différents paramètres. Yao et al. (2003) ont proposé une méthode pour les systèmes qui impliquent un grand nombre de paramètres. Elle est basée sur le calcul de la matrice des sensibilités. Dans cette méthode des opérations d'orthogonalisation des colonnes de la matrice des sensibilités, inspirée de la méthode standard de régression multiple, sont effectuées. Ceci permet d'exclure les corrélations entre les différents paramètres. La méthode étant séquentielle et non itérative, elle conduit à un sous-ensemble unique de paramètres estimables même dans le cas où les paramètres sont fortement corrélés, sauf si une relation linéaire exacte entre les paramètres existe. On supposera que ce n'est pas le cas.

3.5.1.2 Principe de la méthode

Soit $\mathbf{Y}$ la matrice des mesures dont les éléments sont exprimés comme suit :

$$y_{ij} = \hat{y}_i\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t_{ij}\right) + \epsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, ...n_s, \quad j = 1, 2, ...n_m \tag{3.19}$$

avec :

— n_s : nombre de sorties mesurées
— n_m : nombre d'observations (mesures)
— t_{ij} : temps correspondant à la $j^{\text{ème}}$ mesure de la $i^{\text{ème}}$ sortie
— y_{ij} : valeur mesurée de la $j^{\text{ème}}$ observation de la $i^{\text{ème}}$ sortie
— $\hat{y}_i$: valeur correspondant à y_{ij} estimée par le modèle et déterminée par un ensemble de paramètres $\mathbf{p}$
— $\mathbf{x}$: vecteur des variables d'état qui sont elles mêmes, fonction du temps, des conditions initiales, des entrées et des paramètres
— ϵ_{ij} : terme d'erreur de mesure aléatoire

L'analyse des sensibilités permet de quantifier l'impact de la variation des paramètres sur les sorties mesurées du système. On peut alors distinguer ou identifier les paramètres à fort impact parmi l'ensemble des paramètres du modèle mathématique. La première étape de l'analyse de l'estimabilité consiste à calculer les coefficients de sensibilité :

$$s_{ij} = \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j}, \quad j = 1, 2, ...n_p \tag{3.20}$$

avec n_p le nombre de paramètres inconnus.

En prenant en considération les instants de mesures, les coefficients de sensibilité deviennent :

$$s_{ij}|_{t=t_k} = \left.\frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j}\right|_{t=t_k} \tag{3.21}$$

Les sorties mesurées du système étudié ont des valeurs numériques très différentes. Par conséquent, les coefficients de sensibilité des différentes sorties présentent des écarts importants qui peuvent masquer les effets des paramètres sur les sorties à faibles valeurs numériques. Afin de pallier ce problème, ils sont normés comme suit :

$$s_{ij}|_{t=t_k} = \left.\frac{\bar{p_j}}{\hat{y}_i|_{t=t_k}} \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j}\right|_{t=t_k} \tag{3.22}$$

où $\hat{y}_i|_{t=t_k}$ est la valeur de la variable y_{ij} estimée par le modèle et déterminée par un ensemble de paramètres $\bar{p_j}$ aux différents instants de mesures ($t = t_k$).

De plus, la complexité du modèle mathématique du système fait de la détermination analytique des équations de sensibilité une tâche ardue. Les coefficients de sensibilité sont alors déduits numériquement en introduisant une faible perturbation sur les valeurs des paramètres. Ce qui revient à écrire :

$$s_{ij}|_{t=t_k} = \frac{\bar{p_j}}{\hat{y_i}|_{t=t_k}} \left.\frac{\Delta \hat{y_i}}{\Delta p_j}\right|_{t=t_k} \tag{3.23}$$

Finalement, les coefficients de sensibilité obtenus nous permettent de construire la matrice des sensibilités $\mathbf{M}$ suivante (équation 3.24).

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} s_{11}|_{t=t_1} & \cdots & s_{1n_p}|_{t=t_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n_s1}|_{t=t_1} & \cdots & s_{n_sn_p}|_{t=t_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{11}|_{t=t_2} & \cdots & s_{1n_p}|_{t=t_2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n_s1}|_{t=t_{nm}} & \cdots & s_{n_sn_p}|_{t=t_{nm}} \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

Dans cette matrice, chaque colonne correspond à l'effet d'un paramètre sur les sorties aux différents instants de mesure. Chaque ligne correspond à l'effet de l'ensemble des paramètres sur une sortie donnée à un instant de mesure donné.

Si les coefficients de sensibilité sont linéairement indépendants pour un ensemble donné de paramètres, alors il existe un ensemble unique de paramètres optimaux. Cependant, si les coefficients de sensibilité sont tous linéairement dépendants, alors les paramètres du modèle ne sont pas estimables et l'identification paramétrique n'est plus possible (Yao et al., 2003).

La conséquence directe des limitations à l'estimabilité des paramètres est que seuls les paramètres possédant une forte influence sur les sorties et qui ne présentent aucune dépendance linéaire (non corrélés) sont estimables. La première condition peut être mise en évidence à travers l'analyse des normes des colonnes de la matrice de sensibilité $\mathbf{M}$. Par ailleurs, et d'un point de vue théorique le rang de la matrice $\mathbf{M}$ donne le nombre de paramètres non corrélés. Cependant, cette approche ne permet pas de dire quels sous-ensembles de paramètres on peut identifier.

L'analyse d'estimabilité consiste à appliquer l'algorithme suivant (Quiniou, 2009; Yao et al., 2003) :

1. Calculer la norme de chaque colonne de $\mathbf{M}$, notée N_j.
2. Sélectionner le paramètre dont la colonne en $\mathbf{M}$ correspond à la norme la plus élevée comme le premier paramètre estimable.
3. Créer une matrice $\mathbf{X}_L$ (L = 1, pour la première itération) contenant la colonne de $\mathbf{M}$ du paramètre estimable.
4. Calculer $\widehat{\mathbf{M}_L}$, la prédiction de la matrice des coefficients de sensibilité $\mathbf{M}$ en utilisant le sous-ensemble des colonnes $\mathbf{X}_L$: $\widehat{\mathbf{M}_L} = \mathbf{X}_L(\mathbf{X}_L^T\mathbf{X}_L)^{-1}\mathbf{X}_L^T\mathbf{M}$.
5. Calculer la matrice des résidus $\mathbf{R}_L$: $\mathbf{R}_L = \mathbf{M} - \widehat{\mathbf{M}_L}$.
6. Calculer la norme de chaque colonne de la matrice $\mathbf{R}_L$. La colonne avec la norme la plus importante correspond au paramètre estimable suivant.
7. Augmenter la matrice $\mathbf{X}_L$ en ajoutant la colonne en $\mathbf{M}$ du nouveau paramètre estimable.
8. Répéter les étapes 4 à 7 jusqu'à ce que le dernier paramètre soit traité.

La méthode consiste tout d'abord à identifier le paramètre dont l'influence sur les sorties est la plus importante. Les normes des colonnes de la matrice sont alors calculées et comparées afin de déduire la colonne possédant la plus grande norme, correspondant au paramètre recherché. Cette approche n'est pas utilisée pour identifier les paramètres suivants puisque les colonnes de la matrice **M** peuvent être fortement corrélées, ce qui conduit à un mauvais choix des paramètres identifiables. Le classement de l'influence des paramètre qui restent est ajusté en fonction des corrélations existant entre les colonnes de la matrices **M** correspondant à ces paramètres et celle du paramètre identifié précédemment. Le second paramètre ayant la plus grande influence est identifié de la même manière que le premier mais à partir de la matrice des résidus $\mathbf{R}_L$. Une seconde opération d'orthogonalisation est effectuée afin de permettre d'identifier le paramètre suivant et l'opération est répétée jusqu'à ce qu'une valeur limite soit atteinte par la norme des colonnes de la matrice des résidus.

3.5.1.3 Résultats et discussion

Une analyse d'estimabilité des paramètres a été faite pour le modèle du réacteur développé dans la section 3.4 avec la cinétique Cas 2 (section 3.3.2). Ce modèle met en jeu 36 paramètres dont 28 paramètres cinétiques (section 3.3.2), 4 paramètres de transfert de chaleur (a_1, a_2, a_3 et a_4 de l'équation 3.18 et 3.17) et 4 paramètres associés aux coefficients de l'équation d'Ergun (b_1, b_2, b'_1 et b'_2 de l'équation 2.29, avec b_1 et b_2 pour le réacteur pilote, b'_1 et b'_2 pour le laboratoire). Pour réduire la charge de calcul, les quatre paramètres de l'équation d'Ergun ne sont pas pris en compte dans l'analyse d'estimabilité. L'ensemble des mesures expérimentales à l'échelle du pilote et du laboratoire sont utilisées.

Le logiciel gProms est utilisé pour calculer les valeurs de la matrice **M** (3.24) à l'aide des différences finies centrées. Les résultats sont écrits dans un fichier texte, puis utilisés pour déterminer les sensibilités des paramètres à l'aide du logiciel Matlab.

TABLE 3.9 – Rangement des paramètres dans l'ordre décroissant d'estimabilité

Paramètre	n_{ox}	$n^1_{AC-CO_2}$	$k^0_{AC,red}$	n_{31}	k^0_1	k^0_4	k^0_2	E_2
Norme	10,9272	8,4111	6,9599	6,7337	5,7580	5,7163	5,6428	1,4599
Paramètre	E_4	$E_{AC,ox}$	E_3	n_{32}	E_1	a_2	k^0_3	$n^2_{AC-CO_2}$
Norme	1,3606	1,2893	0,9608	0,9514	0,8439	0,7027	0,5267	0,5003
Paramètre	n_2	K^{ad}_1	k^0_{AC,CO_2}	n_1	n_{42}	$E_{AC,red}$	n_{41}	a_1
Norme	0,4789	0,4512	0,4040	0,3974	0,3629	0,2948	0,1538	0,1365
Paramètre	$k^0_{AC,ox}$	n_{51}	a_4	n_{52}	E_5	E_{AC,CO_2}	k^0_5	a_3
Norme	0,0897	0,0526	0,0201	0,0118	0,0064	0,0017	0,0008	0,0006

Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 3.9, où les paramètres sont rangés dans l'ordre décroissant d'estimabilité.

Pour déterminer l'ensemble des paramètres estimables à partir des mesures expérimentales disponibles, nous devons fixer un seuil d'estimabilité ($\hat{N}$) en dessous duquel les paramètres ne sont plus considérés comme estimables. Si nous nous ramenons au cas simple où l'objectif est d'estimer un seul paramètre qui influence une seule grandeur de sortie, nous pourrons considérer que le paramètre est estimable lorsqu'une perturbation de 10% de ce paramètre provoque une variation d'au moins $10\% \times \hat{N}$ (avec $\hat{N}$ le seuil fixé) de la grandeur de sortie. La grande difficulté de cette approche est le choix approprié de ce seuil qui a une influence capitale sur le processus d'identification et de validation du modèle. Ce choix dépend largement des sorties mesurées du

procédé et de la maîtrise du fonctionnement du procédé d'une part, et de l'expérience de sa modélisation et simulation numérique d'autre part.

Dans cette étude, la valeur approprié du seuil d'estimabilité a été fixé à 0,2 (c'est-à-dire que la variation de 10% d'un paramètre provoque une variation de 2 % de la sortie considérée). On peut voir que plusieurs paramètres : n_{41}, a_1, $k^0_{AC,ox}$, n_{51}, a_4, n_{52}, E_5, $E_{AC,CO2}$, k^0_5 et a_3 ont été considérés comme non estimables à partir des mesures expérimentales. Par conséquent, la cinétique de l'oxydation de l'acide acrylique en CO_2 (réaction r_5, voir la figure 3.4 et l'équation 3.10) ne peut pas être identifiée avec les mesures expérimentales disponibles, et l'ensemble du CO et du CO_2 sont donc considérés produits par l'oxydation de l'acroléine. Le paramètre a_3 a été fixé à partir de la littérature et a une valeur de 20 (Bey et Eigenberger, 2001). Pour $E_{AC,CO2}$, n_{41} et $k^0_{AC,ox}$, il n'y a pas de valeur appropriée dans la littérature. Ce sont des paramètres importants, par conséquent ils ont dû être identifiés à partir des mesures expérimentales. Quant à a_1 et a_4, leurs valeurs sont proposées dans la littérature, mais elles ne correspondent pas nécessairement à nos conditions opératoires : nous avons donc choisi de les identifier également.

3.5.2 Identification des paramètres estimables

Les expériences pour le catalyseur de grande taille à l'échelle du laboratoire et du pilote sont utilisées pour l'identification des paramètres estimables des cinétiques et des transferts de chaleur. La fonction objectif utilisée est le maximum de vraisemblance entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle. gPROMS tente de déterminer les valeurs des paramètres inconnus de modèle, θ, qui maximisent la probabilité que le modèle permette de prédire les mesures expérimentales. Ce but du maximum de vraisemblance peut être traduit par la minimisation de la fonction objectif suivante :

$$\Phi = \frac{N}{2}\ln(2\pi) + \frac{1}{2}\min_{\theta}\left\{\Sigma_{i=1}^{N}\left[ln\left(\sigma_i^2\right) + \frac{\left(z'_i - z_i\right)^2}{\sigma_i^2}\right]\right\} \tag{3.25}$$

avec :
- N : le nombre de mesures effectuées au cours de toutes les expériences
- θ : l'ensemble des paramètres à estimer
- σ_i^2 : la variance de la $i^{ème}$ mesure
- z'_i : $i^{ème}$ valeur mesurée
- z_i : $i^{ème}$ valeur prédite par le modèle

Identification des paramètres cinétiques avec les expériences à l'échelle du laboratoire

Comme les expériences à l'échelle du laboratoire sont réalisées dans des conditions isothermes, il n'y a pas d'effet du transfert de chaleur sur la vitesse de réaction. Nous avons donc commencé par l'identification des paramètres cinétiques à l'aide des expériences à l'échelle du laboratoire.

Les modèles cinétiques Cas 1 et Cas 2 sont comparés. Les valeurs de la fonction objectif pour les deux cinétiques sont quasiment les mêmes (tableau 3.10), il n'y a donc pas de différence significative entre les deux modèles cinétiques pour la prédiction des expériences à l'échelle du laboratoire. D'ailleurs, il y a beaucoup de paramètres pour les deux modèles qui sont non estimables selon les résultats de l'identification des paramètres (avec un intervalle de confiance à 95% relativement grand). Par conséquent, les expériences à l'échelle du laboratoire ne permettent pas de choisir entre les deux modèles cinétiques et ne sont pas suffisantes pour valider ces modèles.

TABLE 3.10 – Comparaison de la fonction objectif des deux cas cinétiques - Expériences réalisées à l'échelle du laboratoire – Modèle 1

	Cinétique Cas 1	Cinétique Cas 2
Fonction objectif	340,8	339,7

Identification des paramètres cinétiques et de transfert de chaleur à l'échelle du laboratoire et à l'échelle du pilote

Afin d'obtenir un modèle prédictif fiable, les paramètres cinétiques, de transfert de chaleur du lit et de pertes de charge sont identifiés simultanément en utilisant l'ensemble des expériences réalisées aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle du pilote.

TABLE 3.11 – Comparaison de la fonction objectif des deux cas cinétiques - Expériences réalisées à l'échelle du laboratoire et du pilote – Modèle 1

	Cinétique Cas 1	Cinétique Cas 2
Laboratoire	1842	1683
Pilote	4962	1477
Fonction objectif totale	6804	3160

Les deux modèles cinétiques Cas 1 et Cas 2 sont comparés. Le tableau 3.11 qui fournit la fonction objectif pour les deux cas montre que le modèle cinétique Cas 2 (redox) est bien meilleur. Pour la partie pilote, la valeur de la fonction objectif pour la cinétique Cas 2 est beaucoup plus faible que celle de la cinétique Cas 1, et concorde mieux avec les mesures expérimentales. Par contre, il n'y a pas de différence significative entre les deux modèles cinétiques pour la prédiction des expériences à l'échelle de laboratoire. Cela peut s'expliquer par le fait que pour un intervalle de température étroit (à l'échelle du laboratoire, 613 K-633 K), les deux modèles peuvent bien représenter les expériences (tableau 3.10 et 3.11). En revanche, pour un intervalle de température plus large (à l'échelle du pilote, 550 K-680 K), puisque l'énergie d'activation apparente d'oxydation du propylène en acroléine varie avec la température (observé par Redlingshöfer et al. (2003) avec un changement soudain dans l'étape cinétiquement déterminante autour de la température 633 K), le modèle cinétique Cas 1 avec l'énergie d'activation apparente constante ne peut plus être utilisé. Le changement dans l'étape cinétiquement déterminante doit être inclus dans le modèle.

Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.12. Les intervalles de confiance montent que ces paramètres ont été estimés avec une bonne précision à l'exception de k_2^0 et n_2, qui correspondent à la réaction de l'oxydation du propylène en acétone, une réaction secondaire. Les mesures sur la concentration de l'acétone présentent une très grande incertitude. Cependant, le rendement en acétone est de l'ordre environ de 1%. Afin de satisfaire le bilan sur le carbone, cette réaction doit être prise en compte, et les paramètres correspondants identifiés.

Les figures 3.11 et 3.12 comparent les résultats expérimentaux aux simulations combinées aux modèles cinétiques Cas 1 et Cas 2, en présentant les profils de température au centre du tube et les débits d'acroléine en fonction de la longueur du tube. Elles montrent que les deux modèles cinétiques prédisent correctement les débits de l'acroléine en sortie du réacteur. Cependant, le modèle cinétique Cas 1 conduit à des résultats moyennement satisfaisants sur les profils

TABLE 3.12 – Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 1

Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
E_1	$4{,}00\times10^4$	$2{,}1\times10^3$	k_1^0	$2{,}05\times10^{-3}$	$2{,}4\times10^{-4}$
$E_{AC,red}$	$5{,}11\times10^4$	$8{,}6\times10^2$	$k_{AC,red}^0$	0,110	0,010
E_2	$6{,}42\times10^4$	$3{,}5\times10^4$	k_2^0	0,0142	0,0108
E_3	$4{,}75\times10^4$	$2{,}3\times10^3$	k_3^0	$1{,}39\times10^{-4}$	$1{,}8\times10^{-5}$
E_{AC,CO_2}	$2{,}17\times10^4$	$3{,}1\times10^3$	k_{AC,CO_2}^0	$1{,}94\times10^{-4}$	$7{,}1\times10^{-5}$
E_4	$6{,}97\times10^4$	$1{,}2\times10^3$	k_4^0	$5{,}16\times10^{-4}$	$4{,}4\times10^{-5}$
K_1	14,1	0,9	$n_{AC,red}$	0,070	0,036
n_1	0,263	0,055	n_2	0,176	0,364
$n_{AC-CO_2}^1$	0,643	0,034	$n_{AC-CO_2}^2$	0,001∗	0,162
n_{31}	0,315	0,013	n_{32}	0,352	0,054
n_{41}	0,178	0,010	n_{42}	0,116	0,037
b_1'	136	13	a_1	4,13	0,29
a_2	$4{,}54\times10^{-2}$	$1{,}7\times10^{-3}$	a_4	1,40	0,91
b_1	$1{,}55\times10^3$	69	b_2	1,47	0,08

(a) : Cinétique cas 1

Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
E_1	$4{,}17\times10^4$	$1{,}9\times10^3$	k_1^0	$1{,}49\times10^{-3}$	$1{,}5\times10^{-4}$
$E_{AC,ox}$	$2{,}14\times10^5$	$1{,}7\times10^4$	$k_{AC,ox}^0$	0,371	0,102
$E_{AC,red}$	$2{,}06\times10^4$	$2{,}3\times10^3$	$k_{AC,red}^0$	0,0957	0,0018
E_2	$6{,}25\times10^4$	$3{,}13\times10^4$	k_2^0	$2{,}90\times10^{-3}$	$2{,}04\times10^{-3}$
E_3	$4{,}97\times10^4$	$2{,}3\times10^3$	k_3^0	$1{,}56\times10^{-4}$	$2{,}0\times10^{-5}$
E_{AC,CO_2}	1000∗	–	k_{AC,CO_2}^0	$2{,}22\times10^{-4}$	$2{,}4\times10^{-5}$
E_4	$7{,}28\times10^4$	$1{,}2\times10^3$	k_4^0	$6{,}44\times10^{-4}$	$5{,}3\times10^{-5}$
K_1	9,69	0,62	n_{ox}	0,859	0,071
n_1	0,172	0,048	n_2	0,370	0,346
$n_{AC-CO_2}^1$	0,656	0,034	$n_{AC-CO_2}^2$	0,635	0,106
n_{31}	0,323	0,013	n_{32}	0,384	0,055
n_{41}	0,170	0,012	n_{42}	0,193	0,039
b_1'	134	13	a_1	6,33	0,30
a_2	$3{,}62\times10^{-2}$	$1{,}7\times10^{-3}$	a_4	1,04	0,46
b_1	$1{,}53\times10^3$	69	b_2	1,49	0,08

(b) : Cinétique cas 2

∗ : Paramètre à la borne inférieure

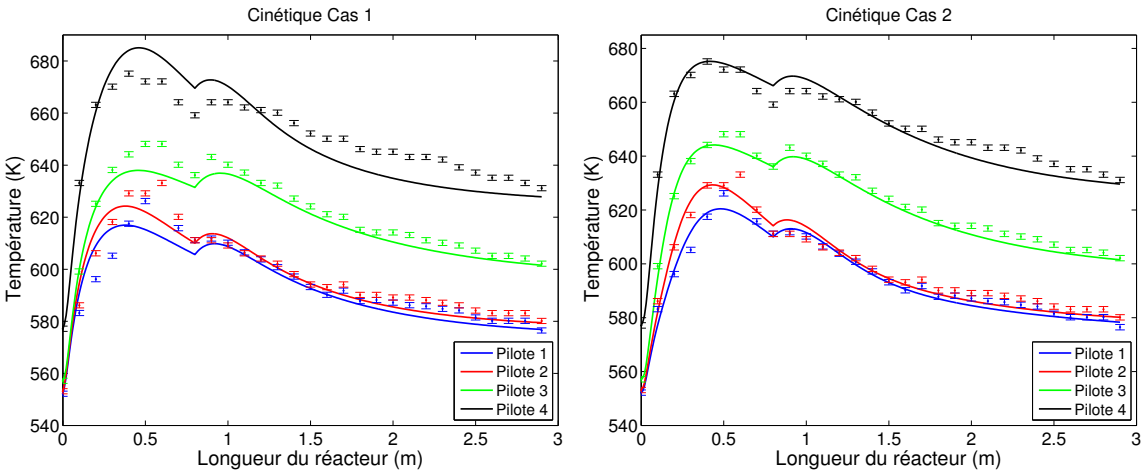


FIGURE 3.11 – Comparaison des profils de température mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote – Modèle 1

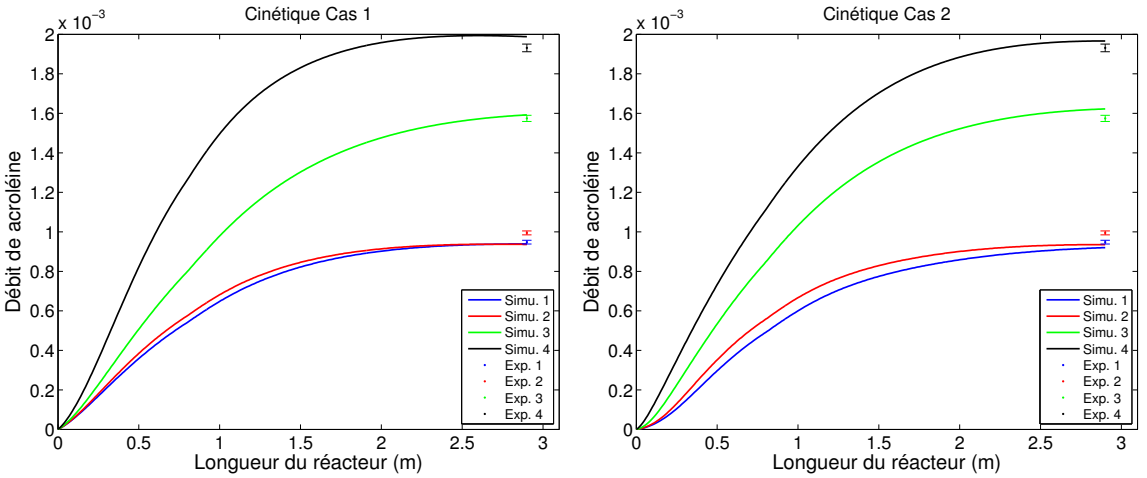
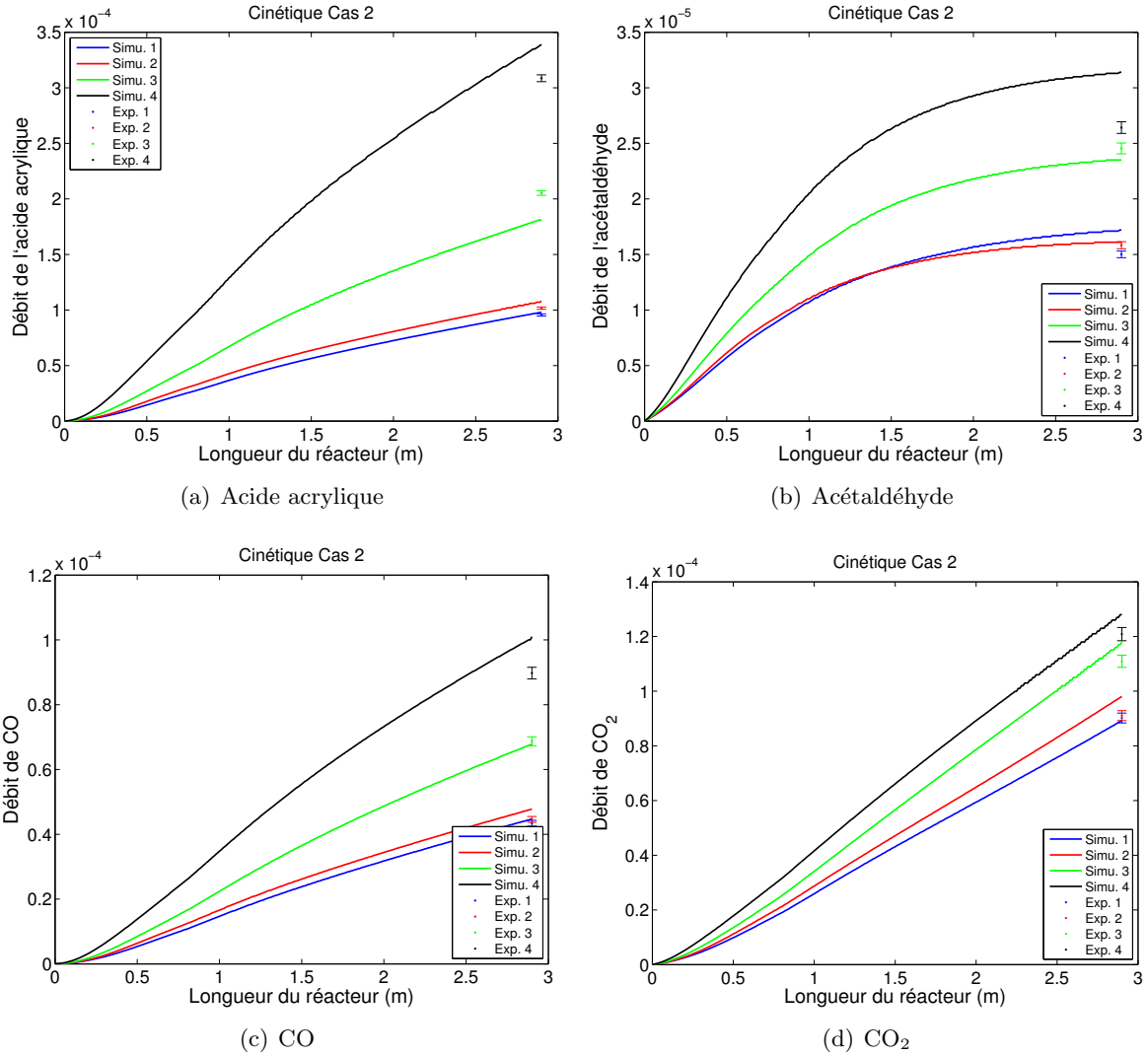


FIGURE 3.12 – Comparaison des débits d'acroléine mesurés à la sortie aux prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote – Modèle 1

de température au centre du tube, car il ne tient pas compte du changement de l'étape cinétiquement déterminante pour la réaction principale. Le modèle du réacteur développé combiné au modèle cinétique Cas 2 prédit nettement mieux les profils de température et la variation de la température entre les deux zones du réacteur avec différentes tailles de catalyseur.



(a) Acide acrylique (b) Acétaldéhyde

(c) CO (d) CO_2

FIGURE 3.13 – Comparaison des débits des sous-produits mesurés à la sortie aux prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote – Modèle 1

La figure 3.13 présente la comparaison des débits des sous-produits, mesurés à la sortie, aux prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote. Les prédictions du modèle concordent bien avec les mesures expérimentales sauf pour l'expérience n°4 qui correspond à la température du caloporteur et au débit d'alimentation les plus élevés parmi les 4 expériences. Une des raisons possibles est que d'autres réactions secondaires, qui ne sont pas prises en compte dans ce modèle, deviennent plus importantes avec l'augmentation de la température.

La figure 3.14 présente la comparaison des profils de pression mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote. Elle montre que le modèle prédit correctement les mesures expérimentales.

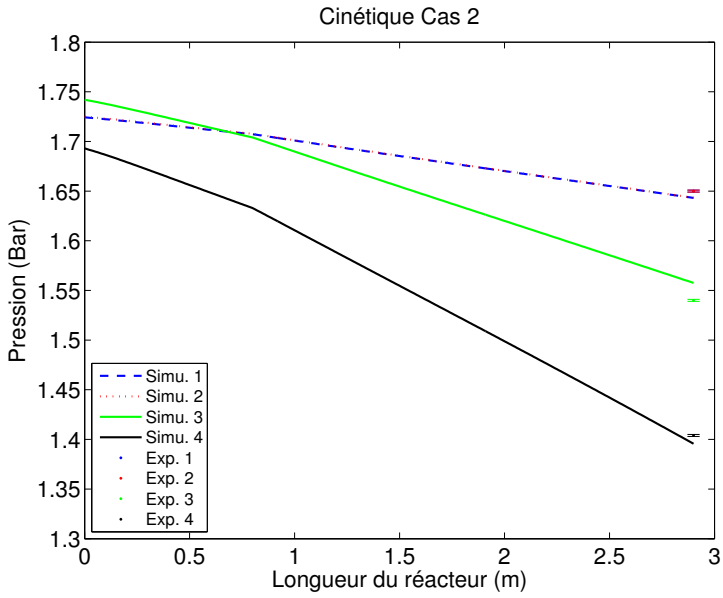
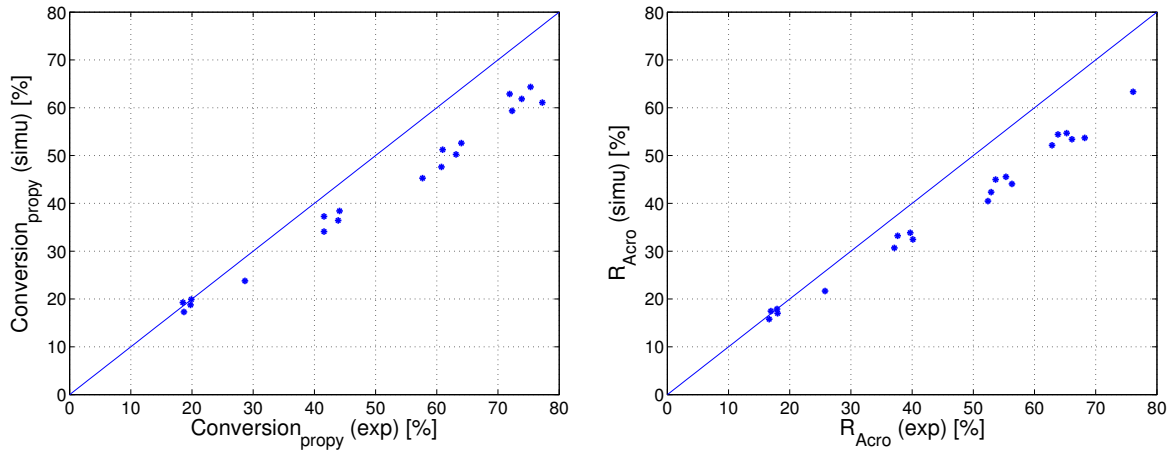


FIGURE 3.14 – Comparaison des mesures de pression aux profils prédits dans le réacteur à l'échelle du pilote – Modèle 1



(a) Conversion du propylène

(b) Rendement en acroléine

FIGURE 3.15 – Prédictions du modèle en fonction des mesures expérimentales avec la cinétique Cas 2 (expériences à l'échelle du laboratoire – Modèle 1)

Contrairement à la bonne prédiction des mesures expérimentales du pilote par la cinétique Cas 2, les prédictions du modèle pour la conversion du propylène et le rendement en acroléine à l'échelle du laboratoire sont inférieures (25% au maximum) aux mesures expérimentales (voir figure 3.15). Ce résultat signifie notamment que l'activité apparente du catalyseur estimée est inférieure à la réalité dans le réacteur à l'échelle du laboratoire. Certains phénomènes importants ne sont donc pas pris en compte dans ce modèle.

Plus généralement, plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart ; certaines d'entre elles seront étudiées dans la section suivante, à savoir :

— les erreurs expérimentales,
— la résistance au transfert de chaleur entre le solide et le fluide non négligeable (Modèle 2 du réacteur),
— l'activité du catalyseur dans le réacteur de laboratoire plus élevée que dans le pilote (Modèle 3 du réacteur),
— l'effet de paroi.

3.6 Amélioration du modèle

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3.5, le modèle cinétique Cas 2 est bien le meilleur et est donc utilisé ici. L'ensemble des mesures expérimentales seront utilisées pour l'identification des paramètres inconnus (paramètres cinétiques, de transfert de chaleur et des coefficients de l'équation d'Ergun, etc.) simultanément.

3.6.1 Modèle hétérogène bidimensionnel (Modèle 2)

Dans cette section, nous avons utilisé un modèle bidimensionnel avec des températures du fluide et du solide différentes, présenté en 2.1.2. L'équation 3.12 est donc remplacée par l'équation 2.46 (avec les mêmes conditions aux limites 2.25) considérée en régime permanent, soit :

$$c_T \sum_{i=1}^{NC} \left(u x_i C_{p,i}\right) \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \alpha (1-\varepsilon) a_v h_s (T_s - T) \tag{3.26}$$

Le coefficient d'échange thermique particule-fluide est calculé à l'aide de la corrélation de Wakao et Kaguei (1982), dont les deux paramètres seront identifiés.

$$\frac{h_s d_p}{\lambda_f} = a_5 + a_6 Pr^{1/3} Re^{0,6} \tag{3.27}$$

3.6.1.1 Identification des paramètres inconnus

Pour s'adapter à notre cas, les coefficients a_5 et a_6 de l'équation 3.27 sont considérés comme inconnus et par conséquent identifiés. Comme l'intervalle de confiance du paramètre a_5 est toujours très grand après l'identification des paramètres, il est donc considéré comme non estimable et est fixé à partir de littérature à $a_5 = 2$ (Wakao et Kaguei, 1982). Le paramètre a_6 a été ensuite identifié à partir des mesures expérimentales.

Coefficients de transfert de chaleur solide-fluide identiques pour les réacteurs pilote et du laboratoire (Modèle 2a)

Dans un premier temps, les coefficients de transfert de chaleur particule-fluide sont supposés identiques pour les réacteurs pilote et du laboratoire. La valeur a_6 estimée est de $0,796$.

TABLE 3.13 – Fonction objectif - Modèle 2a

	Cinétique Cas 2
Fonction objectif du laboratoire	801
Fonction objectif du pilote	1700
Fonction objectif totale	2501

TABLE 3.14 – Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 2a

Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
E_1	$3,53\times10^4$	$1,9\times10^3$	k_1^0	$1,60\times10^{-3}$	$1,5\times10^{-4}$
$E_{AC,ox}$	$1,95\times10^5$	$1,4\times10^4$	$k_{AC,ox}^0$	0,340	0,106
$E_{AC,red}$	$1,97\times10^4$	$2,1\times10^3$	$k_{AC,red}^0$	0,110	0,003
E_2	$6,31\times10^4$	$2,18\times10^4$	k_2^0	$4,80\times10^{-3}$	$3,60\times10^{-3}$
E_3	$5,30\times10^4$	$2,3\times10^3$	k_3^0	$2,24\times10^{-4}$	$3,1\times10^{-5}$
E_{AC,CO_2}	1000	–	k_{AC,CO_2}^0	$3,28\times10^{-4}$	$4,7\times10^{-5}$
E_4	$7,19\times10^4$	$1,3\times10^3$	k_4^0	$6,26\times10^{-4}$	$5,2\times10^{-5}$
K_1	18,0	0,9	n_{ox}	1,10	0,08
n_1	0,189	0,046	n_2	0,662	0,386
$n_{AC-CO_2}^1$	0,797	0,046	$n_{AC-CO_2}^2$	0,545	0,091
n_{31}	0,479	0,019	n_{32}	0,400	0,057
n_{41}	0,360	0,020	n_{42}	0,0250	0,0354
b_1'	146	13	a_1	7,52	0,33
a_2	0,0326	0,0015	a_4	0,569	0,149
b_1	$1,58\times10^3$	69	b_2	1,41	0,08
a_6	0,796	0,054			

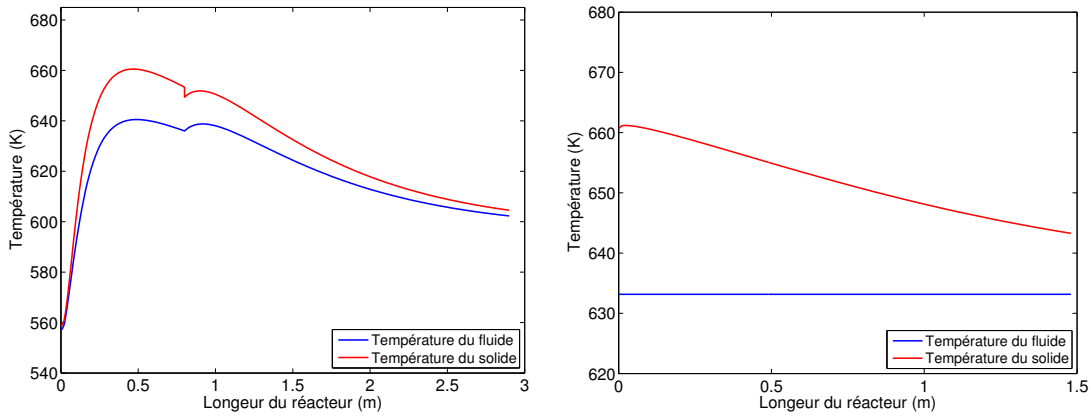
Comme la fonction objectif totale est moins élevée (FO=2501, tableau 3.13), les prédictions du modèle à deux températures concordent mieux avec les mesures expérimentales que les prédictions du modèle pseudo-homogène (FO=3179, tableau 3.11).

Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.14. Les intervalles de confiance montrent que ces paramètres ont été estimés avec une bonne précision.

L'écart maximal de température entre le solide et le fluide à l'échelle du pilote est d'environ 20 ℃ (figure 3.16(a)). Pour le réacteur à l'échelle du laboratoire, la température du solide est plus élevée d'environ 28 ℃ (au maximum) que celle du fluide(figure 3.16(b)).

Coefficients de transfert de chaleur solide-fluide différents pour les réacteurs pilote et du laboratoire (Modèle 2b)

Comme les diamètres des particules pour les deux séries d'expériences sont différents, et qu'à l'échelle du laboratoire les catalyseurs sont dilués par des billes inertes de taille inférieure, le coefficient de transfert de chaleur solide-fluide pour le pilote est probablement différent de



(a) Réacteur pilote (Exp. n° 3) (b) Réacteur du laboratoire (Exp. n° 1)

FIGURE 3.16 – Profils des températures du solide et du fluide dans les réacteurs pilote et du laboratoire – Modèle 2a

celui du laboratoire. Les coefficients a_6 sont donc identifiés respectivement pour le pilote et le laboratoire.

Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.16. On obtient : $a_6 = 0,559$ pour le laboratoire, et $a'_6 = 2,91$ pour le pilote. Les intervalles de confiance montent que ces paramètres ont été estimés avec une bonne précision à l'exception de a'_6. L'intervalle de confiance 95% de a'_6 est supérieur à sa valeur, il est par conséquent non estimable et est fixé à une valeur de 1,1 (Wakao et Kaguei, 1982).

TABLE 3.15 – Fonction objectif – Modèle 2b

	Cinétique Cas 2
Fonction objectif du laboratoire	632
Fonction objectif du pilote	1501
Fonction objectif totale	2133

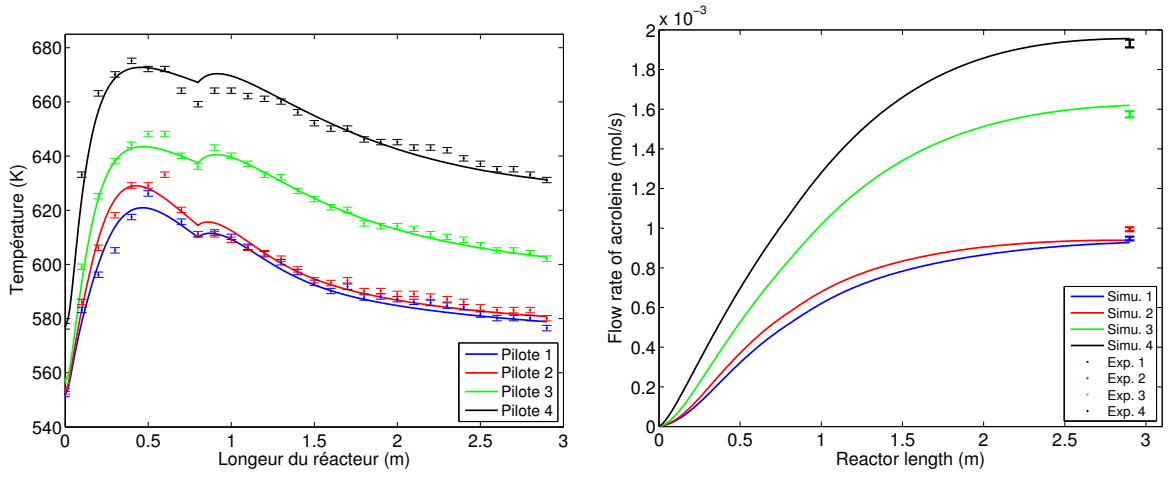
La fonction objectif de ce modèle (FO=2133, tableau 3.15) est inférieure à celles du modèle 1 (FO=3179, tableau 3.11) et du modèle 2a (FO=2501, tableau 3.13). La prédiction du modèle 2b est donc meilleure. Les figures 3.17 et 3.18 comparent certains résultats expérimentaux à l'échelle du pilote et du laboratoire aux simulations avec le modèle 2b. Les prédictions du modèle sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

Les profils de température du solide et du fluide calculés à l'échelle du pilote et du laboratoire sont comparés sur la figure 3.19. On constate que l'écart maximal de température entre le solide et le fluide à l'échelle du pilote est d'environ 6 ℃ (figure 3.19(a)), mais à l'échelle du laboratoire, la température du solide est d'environ 37 ℃ (au maximum) plus élevée que celle du fluide(figure 3.19(b)). Le modèle a tendance à augmenter la température du réacteur du laboratoire afin d'augmenter la vitesse de réaction pour mieux prédire les mesures expérimentales. D'une part, il existe probablement un écart de température entre le solide et le fluide, mais il est peu probable que son amplitude atteigne 37 ℃, et nous ne disposons pas de mesures expérimentales pour le vérifier. D'autre part, l'activité apparente du catalyseur du laboratoire peut être plus élevée que celle du pilote (moins d'effet de paroi dans le réacteur à l'échelle du laboratoire,

TABLE 3.16 – Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 2b

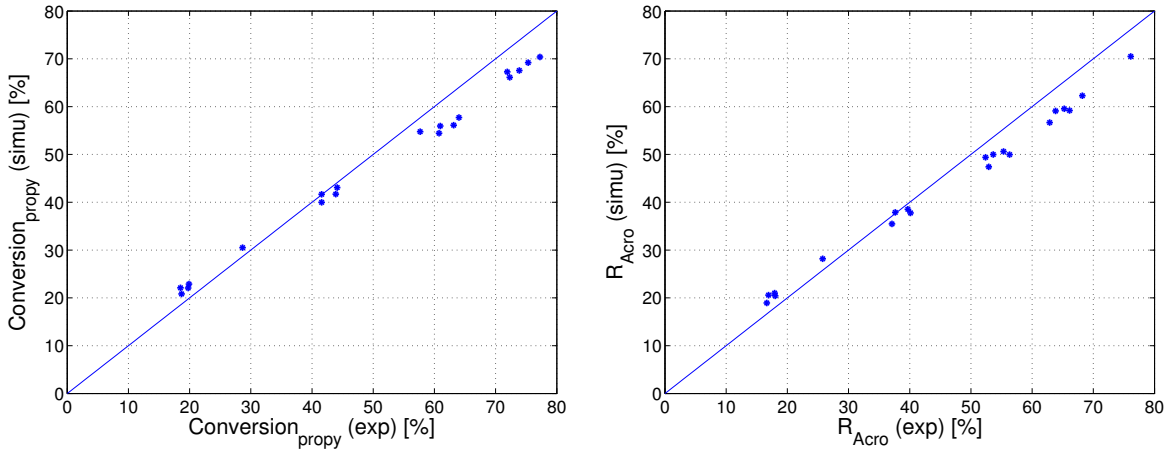
Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
E_1	$2{,}91\times10^{4}$	$1{,}5\times10^{3}$	k_1^0	$1{,}50\times10^{-3}$	$1{,}5\times10^{-4}$
$E_{AC,ox}$	$1{,}69\times10^{5}$	$8{,}2\times10^{3}$	$k_{AC,ox}^0$	0,530	0,254
$E_{AC,red}$	$1{,}10\times10^{4}$	$1{,}9\times10^{3}$	$k_{AC,red}^0$	0,115	$3{,}0\times10^{-3}$
E_2	$7{,}80\times10^{4}$	$1{,}96\times10^{4}$	k_2^0	$3{,}04\times10^{-3}$	$2{,}04\times10^{-3}$
E_3	$5{,}22\times10^{4}$	$2{,}3\times10^{3}$	k_3^0	$2{,}39\times10^{-4}$	$3{,}3\times10^{-5}$
E_{AC,CO_2}	1000 *	–	k_{AC,CO_2}^0	$3{,}62\times10^{-4}$	$5{,}1\times10^{-5}$
E_4	$7{,}57\times10^{4}$	$1{,}3\times10^{3}$	k_4^0	$1{,}25\times10^{-3}$	$1{,}2\times10^{-4}$
K_1	15,2	0,8	n_{ox}	1,51	0,20
n_1	0,186	$4{,}7\times10^{-2}$	n_2	0,589	0,329
$n_{AC-CO_2}^1$	0,814	$4{,}4\times10^{-2}$	$n_{AC-CO_2}^2$	0,587	$7{,}9\times10^{-2}$
n_{31}	0,569	$2{,}3\times10^{-2}$	n_{32}	0,294	$5{,}1\times10^{-2}$
n_{41}	0,570	$2{,}5\times10^{-2}$	n_{42}	$4{,}12\times10^{-2}$	$3{,}9\times10^{-2}$
b_1'	150	13	a_1	7,44	0,34
a_2	$3{,}40\times10^{-2}$	$3{,}5\times10^{-3}$	a_4	0,366	0,176
b_1	$1{,}57\times10^{3}$	69	b_2	1,42	0,08
a_6'	2,91	3,03	a_6	0,559	0,044

$*$: Paramètre à la borne inférieure



(a) Température (b) Débit d'acroléine

FIGURE 3.17 – Comparaison des profils de température mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote – Modèle 2b

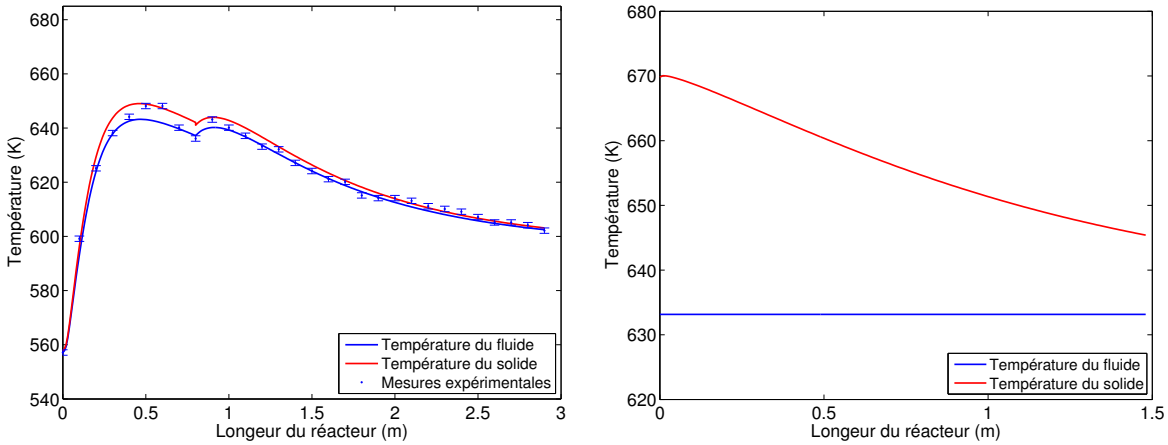


(a) Conversion du propylène (b) Rendement en acroléine

FIGURE 3.18 – Comparaison des profils de conversion du propylène et rendement en acroléine mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du laboratoire – Modèle 2b

catalyseurs neufs, pas de désactivation, etc.).

Ces différents résultats nous ont amené à proposer une autre modification du modèle.



(a) Réacteur pilote (Exp. n° 3) (b) Réacteur du laboratoire (Exp. n° 1)

FIGURE 3.19 – Profils des températures du solide et du fluide dans les réacteurs pilote et laboratoire – Modèle 2b

3.6.2 Modèle pseudo-homogène avec des activités du catalyseur différentes dans les réacteurs pilote et laboratoire (Modèle 3)

Les simulations précédentes ont été effectuées en supposant que l'activité du catalyseur dans le réacteur du laboratoire et celle du pilote sont identiques. La prédiction du modèle pseudo-homogène concorde bien avec les mesures expérimentales du pilote. Par contre, à l'échelle du laboratoire, les rendements des produits prédits par le modèle sont inférieurs à ceux issus des mesures expérimentales. Une raison possible est que l'activité apparente du catalyseur des réac-

teurs du laboratoire et du pilote ne sont pas les mêmes, et cela peut être dûe à la désactivation du catalyseur.

Pour tenir compte de cet effet, un coefficient d'activité du catalyseur a été introduit dans le modèle. Nous avons supposé que l'activité du catalyseur du réacteur du laboratoire est de 100%, et l'activité du catalyseur du pilote par rapport à celle du laboratoire est η. Ce paramètre, estimé à partir des mesures, comprend plusieurs facteurs qui peuvent influer sur l'activité apparente du catalyseur, par exemple, l'écart de température entre le solide et le fluide, l'effet de paroi, l'activité différente due à la désactivation du catalyseur pendant la production, ou des erreurs expérimentales.

TABLE 3.17 – Fonction objectif - Modèle 3

	Cinétique Cas 2
Fonction objectif du laboratoire	694
Fonction objectif du pilote	1320
Fonction objectif total	2014

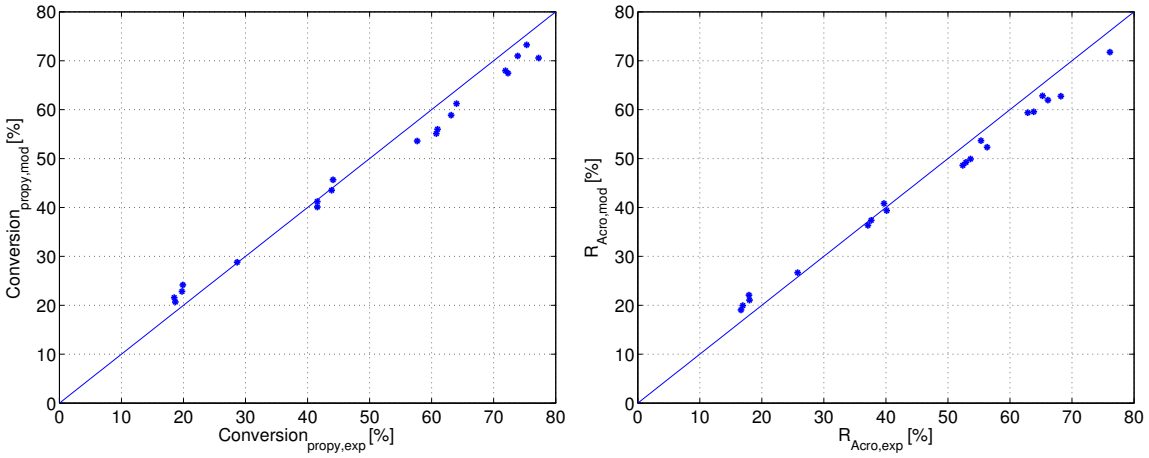


FIGURE 3.20 – Comparaison des valeurs du taux de conversion du propylène et du rendement en acroléine mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du laboratoire – Modèle 3

Avec l'utilisation du paramètre d'activité, la prédiction du modèle pseudo homogène concorde beaucoup mieux avec les mesures expérimentales ; la fonction objectif diminue de 3179 (tableau 3.11) à 2014, et la qualité de la prédiction est presque la même que le modèle à deux températures (Modèle 2b, FO=2133, tableau 3.15). La valeur de η obtenue est de 0,77. Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.18. Les intervalles de confiance montrent que ces paramètres ont été estimés avec une bonne précision.

La figure 3.20 compare les résultats expérimentaux aux simulations, en présentant la conversion du propylène et le rendement en acroléine dans le réacteur à l'échelle du laboratoire. L'accord entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle est globalement bon. Cependant, la prédiction du modèle est un peu plus élevée que les valeurs expérimentales près de l'entrée du réacteur, et un peu plus faible près de la sortie. Ce problème sera résolu dans le modèle suivant (section 3.6.2.1). La figure 3.21 présente les comparaisons entre la prédiction du modèle et les

TABLE 3.18 – Résultats de l'estimation des paramètres – Modèle 3

Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
E_1	$3{,}37\times10^4$	$2{,}2\times10^3$	k_1^0	$2{,}02\times10^{-3}$	$2{,}0\times10^{-4}$
$E_{AC,ox}$	$1{,}61\times10^5$	$6{,}5\times10^3$	$k_{AC,ox}^0$	0,451	0,085
$E_{AC,red}$	$9{,}56\times10^3$	$1{,}95\times10^3$	$k_{AC,red}^0$	0,140	0,004
E_2	$8{,}99\times10^4$	$2{,}15\times10^4$	k_2^0	0,0504	0,0769
E_3	$4{,}80\times10^4$	$2{,}5\times10^3$	k_3^0	$2{,}38\times10^{-4}$	$3{,}0\times10^{-5}$
E_{AC,CO_2}	1000∗	–	k_{AC,CO_2}^0	$6{,}59\times10^{-4}$	$9{,}5\times10^{-5}$
E_4	$7{,}27\times10^4$	$1{,}2\times10^3$	k_4^0	$1{,}15\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-4}$
K_1	11,8	0,823	n_{ox}	1,33	0,06
n_1	0,237	0,046	n_2	1,67	0,79
$n_{AC-CO_2}^1$	0,933	0,045	$n_{AC-CO_2}^2$	0,578	0,079
n_{31}	0,446	0,016	n_{32}	0,331	0,049
n_{41}	0,313	0,014	n_{42}	0,214	0.040
b_1'	$1{,}57\times10^2$	12.78	a_1	7,41	0,34
a_2	0,0364	0,0022	a_4	0,265	0,067
b_1	$1{,}57\times10^3$	91	b_2	1,42	0,11
η	0,772	0,010			

∗ : Paramètre à la borne inférieure

résultats expérimentaux à l'échelle du pilote, en terme de profils de température au centre du tube et de débits d'acroléine. L'accord avec les mesures expérimentales est très satisfaisant.

3.6.2.1 Modèle 3 avec un délai pour les réactions à l'échelle du laboratoire (Modèle 3b)

Comme le montre la figure 3.20, la prédiction du modèle est un peu plus élevée que les valeurs expérimentales près de l'entrée du réacteur, et un peu plus faible près de la sortie. On peut penser à deux causes possibles :

— le catalyseur n'est pas bien réparti dans la zone d'entrée ;
— le gaz n'est pas encore suffisamment chauffé à l'entrée, et les réactions sont par conséquent plus lentes.

Dans cette partie, les vitesses des réactions apparentes près de l'entrée du réacteur du laboratoire sont considérées faibles. Les réactions ne démarrent donc effectivement qu'après une certaine distance. Cette distance L est considérée comme un nouveau paramètre et est identifiée à partir des mesures expérimentales.

TABLE 3.19 – Fonction objectif - Modèle 3b

	Cinétique Cas 2
Fonction objectif du laboratoire	225
Fonction objectif du pilote	1290
Fonction objectif total	1515

Ce modèle conduit aux meilleurs résultats puisque la fonction objectif est beaucoup plus faible (FO=1515, tableau 3.19). La valeur de η obtenue est de 0,65, et la distance identifiée est de 7,2 cm. Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.20.

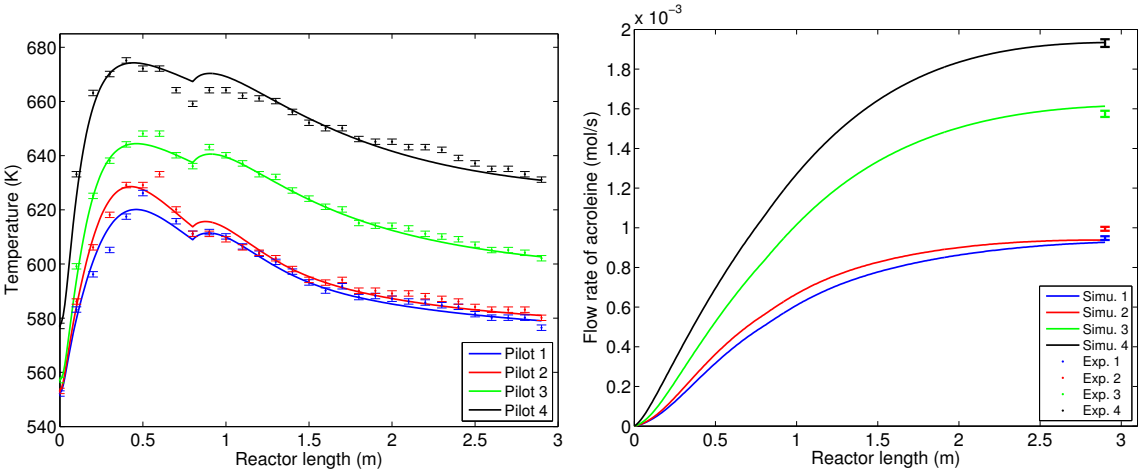


FIGURE 3.21 – Comparaison des profils de température au centre du réacteur mesurés et des débits d'acroléine mesurés à la sortie avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du pilote – Modèle 3

TABLE 3.20 – Résultats de l'estimation des paramètres - Modèle 3b

Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
E_1	$3{,}24\times10^4$	$2{,}3\times10^3$	k_1^0	$2{,}42\times10^{-3}$	$2{,}2\times10^{-4}$
$E_{AC,ox}$	$1{,}86\times10^5$	9×10^3	$k_{AC,ox}^0$	0,972	0,234
$E_{AC,red}$	$1{,}5\times10^4$	$1{,}9\times10^3$	$k_{AC,red}^0$	0,156	$4{,}0\times10^{-3}$
E_2	$1{,}09\times10^5$	$2{,}5\times10^4$	k_2^0	0,0170	0,0140
E_3	$4{,}54\times10^4$	$2{,}7\times10^3$	k_3^0	$3{,}42\times10^{-4}$	$4{,}6\times10^{-5}$
E_{AC,CO_2}	1000∗	–	k_{AC,CO_2}^0	$9{,}65\times10^{-4}$	$1{,}5\times10^{-4}$
E_4	$7{,}37\times10^4$	$1{,}3\times10^3$	k_4^0	$1{,}75\times10^{-3}$	$1{,}6\times10^{-4}$
K_1	12,0	0,7	n_{ox}	1,40	0,07
n_1	0,237	0,043	n_2	1,06	0,42
$n_{AC-CO_2}^1$	1,02	0,05	$n_{AC-CO_2}^2$	0,707	0,092
n_{31}	0,407	0,018	n_{32}	0,504	0,050
n_{41}	0,399	0,015	n_{42}	0,216	0,037
b_1'	169	12	a_1	7,34	0,34
a_2	$3{,}59\times10^{-2}$	$2{,}04\times10^{-3}$	a_4	0,303	0,062
b_1	$1{,}57\times10^3$	69	b_2	1,42	0,08
η	0,652	0,009	$L'(=L/10)$	$7{,}19\times10^{-3}$	$3{,}24\times10^{-4}$

∗ : Paramètre à la borne inférieure

Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.20. Les intervalles de confiance montrent que ces paramètres ont été estimés avec une bonne précision, à l'exception là encore de k_2^0 et n_2 dont la détermination a été discutée précédemment.

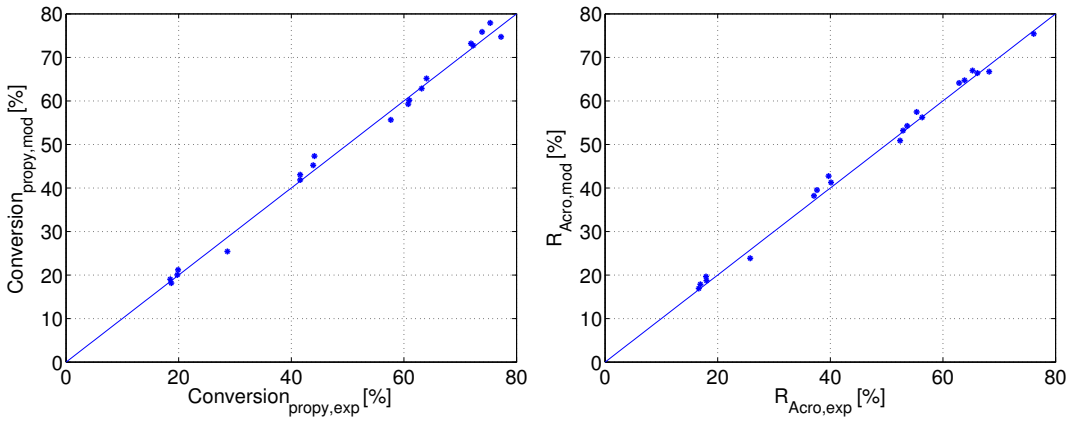
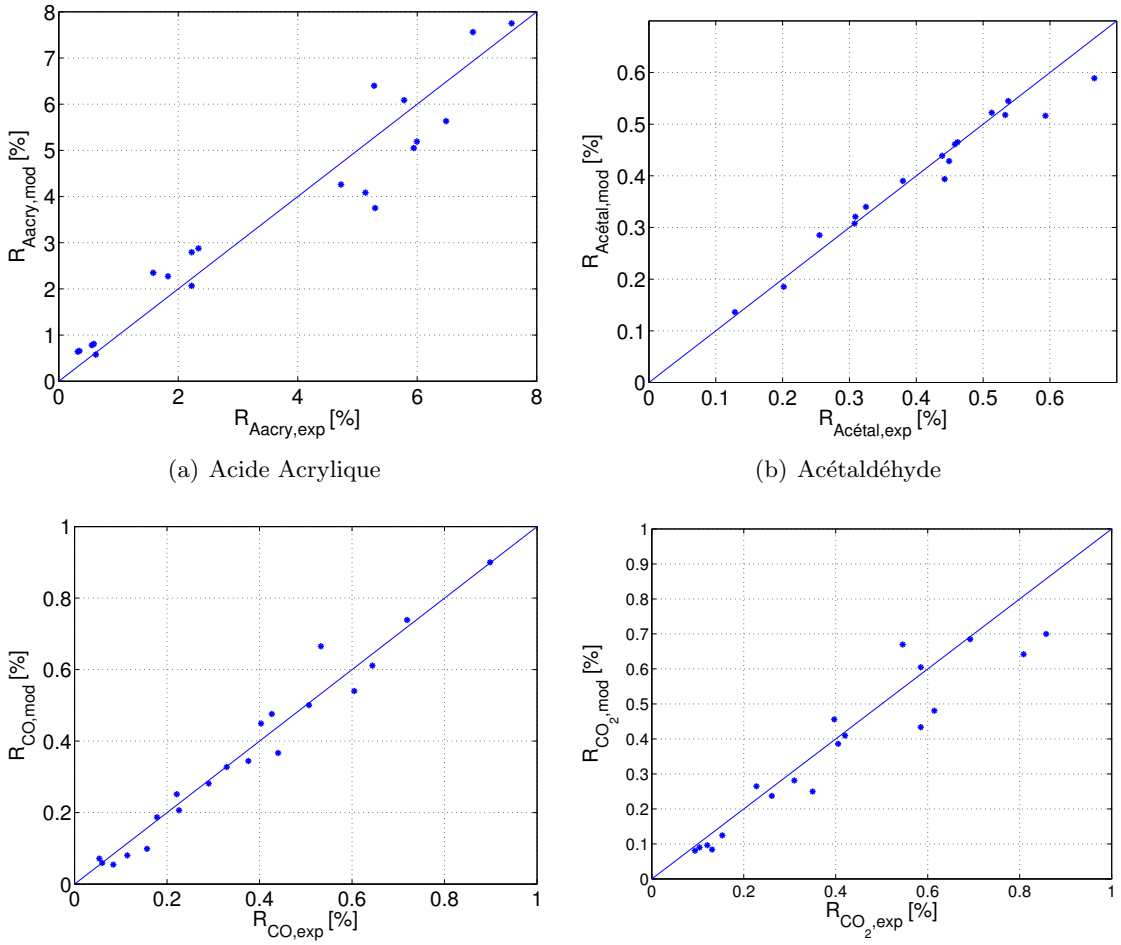


FIGURE 3.22 – Comparaison des valeurs du taux de conversion du propylène et de rendement en acroléine mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du laboratoire – Modèle 3b

La figure 3.22 présente les prédictions du modèle en fonction des mesures expérimentales pour le rendement en acroléine et le taux de conversion du propylène. Les résultats obtenus par le modèle sont en très bon accord avec les mesures expérimentales, avec un écart de moins de 5%.

Les prédictions du modèle en fonction des mesures expérimentales pour les sous-produits à l'échelle du laboratoire sont présentées sur la figure 3.23. Les écarts relatifs sont plus importants que ceux des composants principaux. Pour la plupart, l'écart est inférieur à 25%. Les faibles concentrations des sous-produits dans le mélange réactionnel et le grand nombre de réactions sont probablement à l'origine de grandes erreurs expérimentales. D'une part, les mesures expérimentales ne sont pas suffisantes pour valider un modèle cinétique (schéma réactionnel) plus complexe ; d'autre part, un modèle simple ne peut pas parfaitement simuler la situation réelle.

Remarque : Le paramètre L mis en œuvre dans le modèle, concernant la distance (en m) du délai de réaction dans le réacteur à l'échelle du laboratoire, a été divisé par 10, ce qui est identifié est le $L'(= L/10)$ pour éviter la singularité de la matrice pendant le processus d'identification des paramètres. La valeur présentée dans le tableau 3.20 correspond au paramètre identifié, qui est donc $L/10$.



(a) Acide Acrylique

(b) Acétaldéhyde

(c) CO

(d) CO_2

FIGURE 3.23 – Comparaison des valeurs du rendement des sous-produits mesurés avec les prédictions du modèle pour le réacteur à l'échelle du laboratoire – Modèle 3b

3.7 Conclusion

Ce chapitre a permis de détailler la modélisation mise en œuvre pour représenter un réacteur de production d'acroléine à partir du propylène.

L'établissement d'un modèle prédictif a comporté une identification paramétrique basée sur les données expérimentales obtenues dans un réacteur à lit fixe à l'échelle du pilote et un réacteur du laboratoire. La sélection préalable des paramètres du modèle les plus influents a été effectuée au moyen d'une analyse d'estimabilité fondée sur la matrice des sensibilités. Cette analyse nous a permis de simplifier le schéma réactionnel (en particulier, l'oxydation de l'acide acrylique en CO_2 qui est non estimable et considérée comme négligeable).

Plusieurs modèles cinétiques ont été testés : le modèle redox avec propylène adsorbé est le plus approprié pour notre cas.

Les simulations numériques ont permis de comparer les modèles du réacteur. Les résultats des simulations montrent que le gradient radial de température au sein du lit fixe à l'échelle du pilote est important, un modèle bidimensionnel est donc nécessaire. Le modèle hétérogène bidimensionnel (modèle 2) et le modèle pseudo-homogène bidimensionnel avec deux activités différentes du catalyseur (modèle 3) ont montré que l'activité apparente du catalyseur pour le réacteur du laboratoire est plus grande que celle du réacteur pilote.

Ces deux modèles permettent de représenter l'ensemble des mesures expérimentales (la température du réacteur et les rendements des produits) à l'échelle du pilote et du laboratoire avec un accord très satisfaisant. Cependant, nous ne disposons pas de mesures expérimentales pour vérifier le grand écart de température entre le solide et le fluide à l'échelle du laboratoire prédit par le modèle hétérogène. Nous recommandons par conséquent l'utilisation du modèle pseudo-homogène avec deux activités différentes du catalyseur.

Par ailleurs, les simulations ont montré qu'il existe un temps de latence (correspond à une distance de l'entrée de 7,66 cm pour le démarrage de réaction) pour les réactions mises en jeu dans le réacteur du laboratoire.

Le modèle ayant été établi et validé, il peut être utilisé en simulation, dans l'optique d'optimiser le fonctionnement et le dimensionnement du réacteur. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Simulation et optimisation du réacteur de production d'acroléine à partir du propylène

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, les méthodes décrites au chapitre 2 sont appliquées au modèle développé dans le chapitre 3. Nous présentons tout d'abord un ensemble de simulations où nous avons fait varier certains paramètres du réacteur, afin de déterminer leur influence. Dans une seconde partie, différentes optimisations sont réalisées, à la fois en terme de dimensionnement et de fonctionnement du réacteur.

4.2 Simulation du réacteur

L'objectif de cette section est d'étudier l'influence des paramètres clés sur le procédé propylène dans le réacteur à l'échelle du pilote. Autour des conditions nominales de fonctionnement (tableau 4.1), désignées par l'exposant ^{0}, l'effet de variations de grandeurs opératoires tels que le débit d'alimentation, la pression d'alimentation et la température du fluide caloporteur sur la performance du réacteur ont été étudiées par simulation. La température du lit et le rendement en acroléine (défini comme le rapport entre le débit molaire d'acroléine en sortie et du débit molaire de propylène dans l'alimentation), qui sont d'un grand intérêt industriel, ont été comparés. Les compositions du gaz d'alimentation de l'expérience à l'échelle du pilote (tableau 3.2) ont été utilisées pour le calcul.

TABLE 4.1 – Conditions nominales de fonctionnement

Température du caloporteur	T_c^0	590	K
Pression d'entrée	P_{in}^0	1,7	Bar
Débit d'alimentation	F_t^0	100	mol/h
Longueur du réacteur	L^0	3	m

Dans le chapitre précédent, plusieurs modèles du réacteur ont été développés. Les valeurs des fonctions objectif qui ont permis l'identification des paramètres mis en jeu par ces modèles sont rappelées dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Fonctions objectif des différents modèles du réacteur

	Modèle 1	Modèle 2b	Modèle 3	Modèle 3b
Fonction objectif du Labo	1683	632	694	225
Fonction objectif du Pilote	1477	1501	1320	1290
Fonction objectif totale	3160	2133	2014	1515

1 : Pseudo-homogène

2b : Avec la température du fluide et du solide différentes

3 : Pseudo-homogène avec deux activités différentes du catalyseur

3b : Modèle 3 plus un délai pour les réactions à l'échelle du laboratoire

Ce tableau montre que le Modèle 1 (pseudo-homogène) est beaucoup moins prédictif que les autres.

Pour le Modèle 2b (avec la température du fluide et du solide différentes), il y a deux paramètres inconnus supplémentaires liés au transfert de chaleur solide-fluide à l'échelle du laboratoire et du pilote. Bien que les prédictions du modèle soient en bon accord avec les mesures expérimentales, un grand écart entre la température du solide et celle du fluide dans le réacteur à l'échelle du laboratoire est cependant prédit par le modèle. De toute façon, sans mesure de la température du solide, la validation du modèle reste discutable.

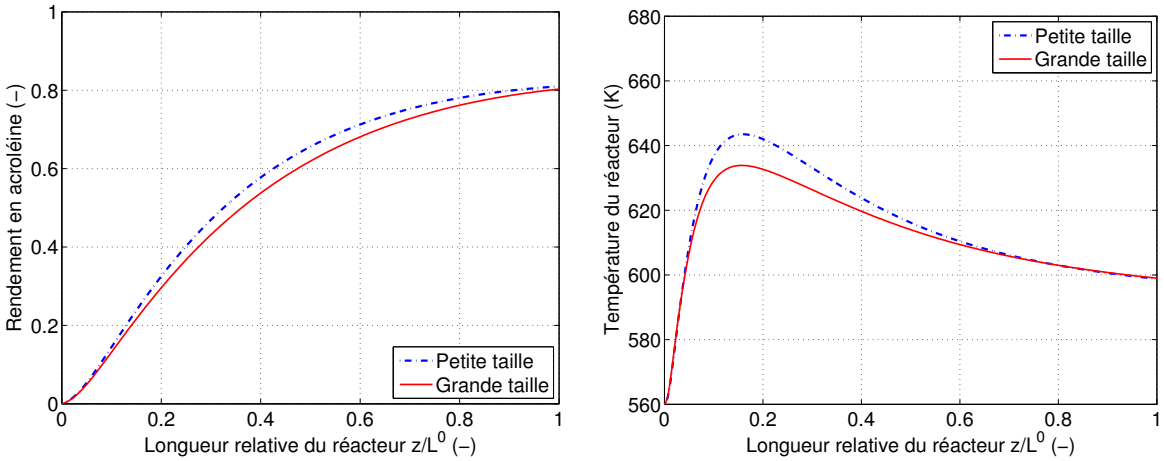
Le Modèle 3 (pseudo-homogène avec deux activités différentes du catalyseur) a un paramètre supplémentaire par rapport au Modèle 1 ; il exprime l'activité relative du catalyseur entre le pilote et le laboratoire (ce paramètre peut être considéré comme une efficacité relative du système). Ce modèle prédit bien, aussi, les mesures expérimentales.

Quant au Modèle 3b (Modèle 3 plus un délai pour les réactions à l'échelle du laboratoire), il est incontestablement le meilleur des quatre. Cependant, ce modèle a été développé en exploitant les résultats issus de l'optimisation du réacteur basée sur le modèle 3. Nous n'avons donc pas eu le temps de l'exploiter en terme d'optimisation. Nous allons par conséquent nous contenter ici de l'utilisation du modèle 3, tout en sachant que l'exploitation du modèle 3b ne poserait pas de problèmes majeurs.

4.2.1 Influence de la taille du catalyseur

Nous rappelons qu'expérimentalement, le réacteur pilote est partagé en deux sections avec un catalyseur de taille différente dans chacune des sections. Dans les simulations qui suivent, nous supposons que le réacteur est constitué d'une seule section (de longueur égale à la somme des longueurs des deux sections du réacteur pilote) et est garni de particules de catalyseur de même taille. L'objectif est d'étudier l'influence de la taille du catalyseur sur les performances du réacteur.

Deux simulations sont effectuées : une avec le catalyseur de petite taille (5,7 mm) et l'autre avec le catalyseur de grande taille (7 mm). La figure 4.1 présente le profil de température du lit et le rendement en acroléine en fonction de la longueur du lit, pour les deux tailles de catalyseur et dans les conditions de fonctionnement nominales (voir tableau 4.1). Elle montre qu'il n'y a pas de différence évidente sur le rendement en acroléine à la sortie. Cependant, la température du point chaud est beaucoup plus élevée en utilisant le catalyseur de petite taille. Comme le modèle utilisé est pseudo-homogène et que les résistances aux transferts de matière interne et externe sont négligées, cet écart de température est dû au fait que le coefficient de transfert de chaleur à la paroi du lit et la conductivité du lit varient avec la taille du catalyseur.



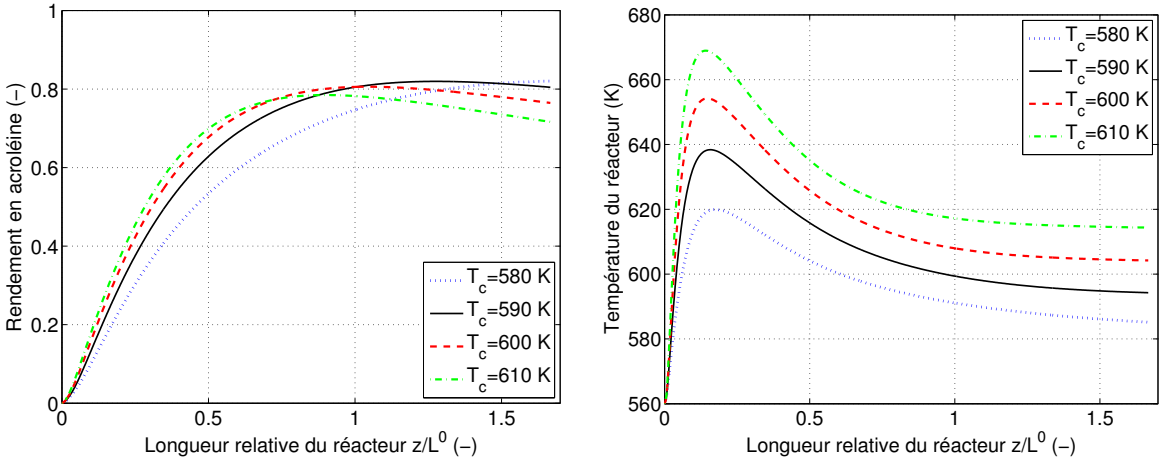
(a) Rendement en acroléine (b) Température du lit

FIGURE 4.1 – Influence de la taille du catalyseur sur le rendement en acroléine (a) et sur le profil de température du lit (b) dans les condition nominales de fonctionnement (P_{in}^0, T_c^0, F_t^0, L^0)

Une température locale élevée dans le réacteur peut désactiver le catalyseur, on choisit donc d'utiliser le catalyseur de grande taille pour les calculs suivants.

4.2.2 Influence de la température du fluide caloporteur

La figure 4.2 présente l'influence de la température du fluide caloporteur sur le rendement en acroléine et sur le profil de température du lit.



(a) Rendement en acroléine (b) Température du lit

FIGURE 4.2 – Influence de la température du fluide caloporteur sur le rendement en acroléine (a) et sur le profil de température du lit (b) dans les conditions nominales de fonctionnement. (P_{in}^0, F_t^0, L^0)

On peut constater que pour une température du fluide caloporteur fixée, le rendement en acroléine augmente d'une manière monotone avec la longueur du réacteur. En augmentant la

température du caloporteur, ce rendement continue d'augmenter, surtout dans la première partie du réacteur, à la fois avec la température et avec la longueur du réacteur.

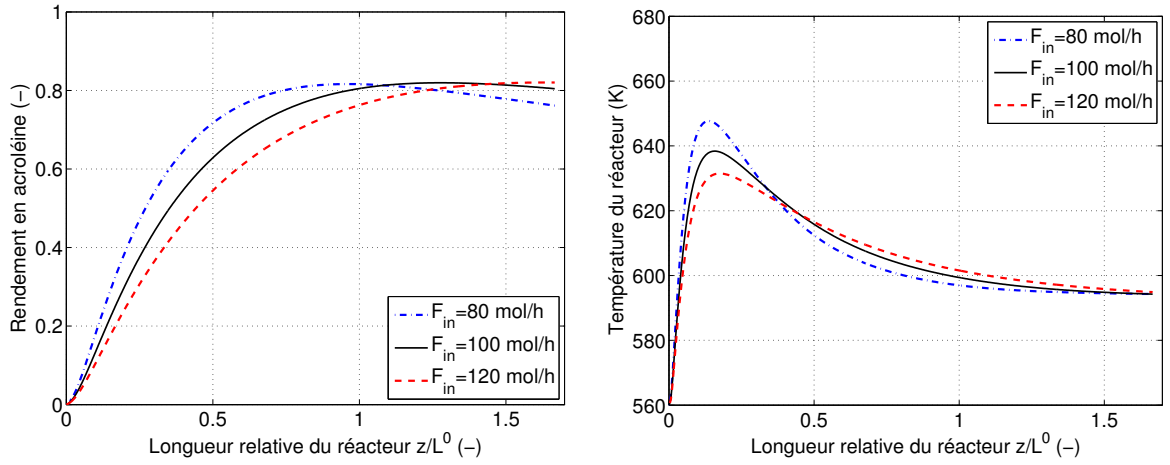
Dans la deuxième partie du réacteur par contre, le rendement en acroléine commence à diminuer après avoir atteint une valeur maximale. Cette diminution s'explique par le démarrage des réactions secondaires de transformation de l'acroléine à températures élevées. Par ailleurs, la longueur du réacteur nécessaire pour atteindre la valeur maximale du rendement en acroléine diminue avec l'augmentation de la température du fluide caloporteur. Ainsi, la longueur du réacteur pourrait être réduite en augmentant cette température, sans toutefois dépasser la valeur limite, ce qui favoriserait les réactions secondaires et dégraderait ainsi le rendement. Un compromis entre la valeur de la température du caloporteur et la longueur du réacteur est par conséquent possible.

Une température du lit trop élevée (conséquence d'une température du caloporteur trop importante) est également à éviter pour des raisons de sécurité.

Par conséquent, pour un ensemble de conditions de fonctionnement données (débit d'entrée, température d'entrée, pression d'entrée), une longueur de réacteur optimale peut être déterminée pour une température donnée, et inversement.

4.2.3 Influence du débit d'alimentation

La figure 4.3 présent l'influence du débit d'alimentation sur le rendement en acroléine et sur le profil de température du lit.



(a) Rendement en acroléine

(b) Température du lit

FIGURE 4.3 – Influence du débit d'entrée sur le rendement en acroléine et sur le profil de température du lit dans les conditions nominales de fonctionnement. (P_{in}^0, T_c^0, L^0)

Plus le débit d'entrée est faible, plus la longueur du tube nécessaire pour atteindre le pic de rendement en acroléine est réduite. La valeur maximale du rendement est presque la même pour un débit d'entrée variant de $0{,}8F_t^0$ à $1{,}2F_t^0$. Par contre, la température du point chaud augmente avec la diminution du débit d'alimentation. Cela est dû à l'augmentation de la résistance au transfert de chaleur dans le lit. Ainsi, un débit d'alimentation élevé peut contribuer à réduire le point chaud et éviter le frittage du catalyseur, mais en même temps un tube plus long sera nécessaire pour atteindre le rendement maximal de l'acroléine, avec inévitablement une augmentation de la perte de charge.

Il est important de noter que le modèle utilisé est pseudo-homogène, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de limitations de transfert de chaleur et de matière particule-fluide, et que sa validation s'est faite à l'aide des expériences réalisées avec des débits d'alimentation de 59 à 130 mol/h. Pour un débit d'alimentation assez faible inférieur à 59 mol/h), il y aura probablement des limitations de transfert de chaleur et de matière particule-fluide, et ce modèle ne sera plus valable.

4.2.4 Influence de la longueur du tube avec une vitesse volumique horaire constante

Dans les réacteurs pilotes (et également industriels), le critère de réduction d'échelle qui est fréquemment utilisé est la vitesse volumique horaire (VVH) qui correspond à l'inverse du temps de séjour dans le réacteur. Elle est définie comme étant le rapport du débit volumique dans les conditions normales de pression et de température au volume total du réacteur, et son ordre de grandeur est de 1000 h^{-1}.

L'objectif ici est d'analyser l'influence de la longueur sur les performances du réacteur pour une VVH donnée. Il s'agit notamment de prédire la longueur minimale qui permet aux températures des points chauds dans le réacteur d'être inférieures à une valeur limite de sécurité fixée.

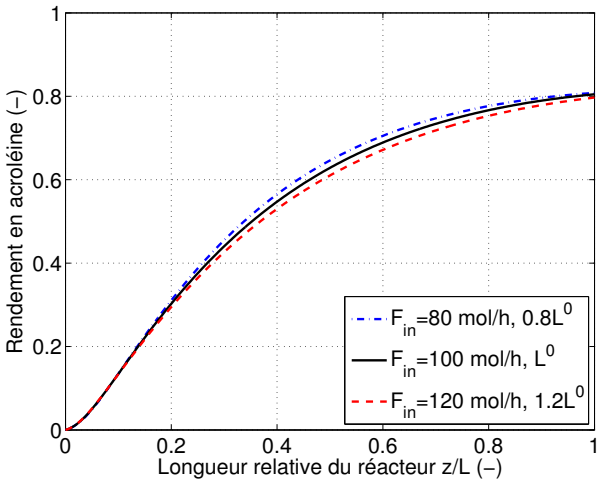
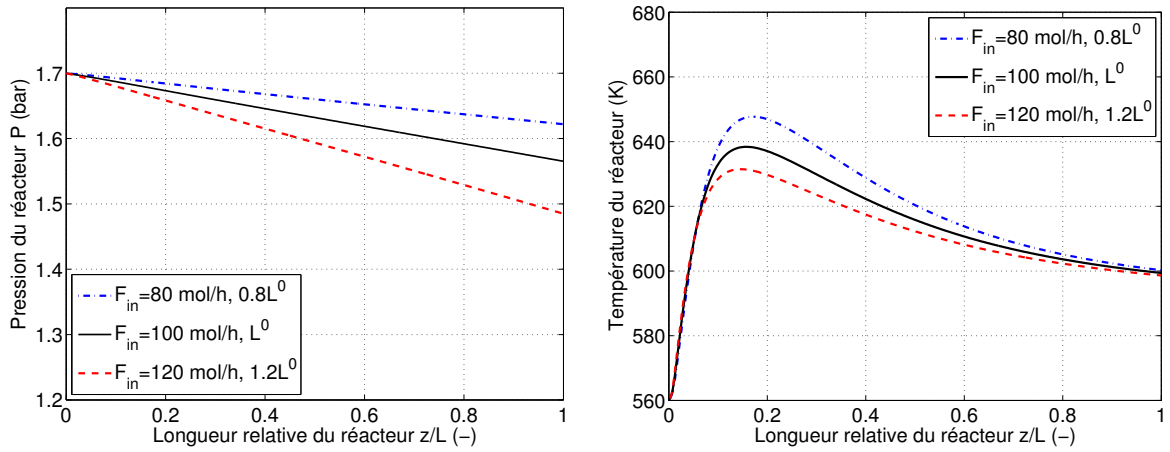


FIGURE 4.4 – Influence de la longueur du lit sur le rendement en acroléine pour la même valeur de VVH (1535 h^{-1}) dans les conditions nominales de fonctionnement. (P_{in}^0, T_c^0)

La figure 4.4 présente les profils du rendement en acroléine pour trois longueurs du lit et pour la même valeur de VVH de 1535 h^{-1}. Comme on pouvait s'y attendre, la longueur n'a aucune influence sur le rendement en sortie du réacteur puisque le temps de séjour ne change pas.

Par contre, avec l'augmentation de la longueur, la perte de charge augmente (Figure 4.5(a)). La température du point chaud diminue (Figure 4.5(b)) puisque le débit augmente dans la même proportion.

Ces observations montrent que pour une VVH fixée, la longueur optimale du réacteur (ou bien le débit d'alimentation) peut être déterminée sous des contraintes sur les pertes de charge et sur le point chaud.



(a) Profil de pression

(b) Profil de température

FIGURE 4.5 – Influence de la longueur du lit sur la perte de charge du lit(a) et le profil de température(b) pour la même VVH. (P_{in}^0, T_c^0)

4.3 Optimisation du réacteur d'oxydation du propylène en acroléine

4.3.1 Introduction

Plusieurs cas seront étudiés pour l'optimisation de la conception et du fonctionnement du réacteur :

i. optimisation des conditions opératoires qui maximisent le rendement en produit(s) clé(s) ;

ii. détermination du nombre de sections de refroidissement et des températures correspondantes ;

iii. optimisation de différentes dimensions du réacteur.

L'objectif est de déterminer les conditions opératoires nécessaires à son fonctionnement optimal. Il s'agit plus spécifiquement de déterminer l'ensemble des variables de décision qui permet de maximiser un critère de performance donné (rendement en acroléine ou rendement en acroléine et en acide acrylique) sous des contraintes spécifiées.

Le modèle utilisé est le modèle 3,validé dans la section 3.6.2, et dont les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.18.

En tant que produit intermédiaire pour la production d'acide acrylique à partir de propylène, l'acroléine est produite par l'oxydation catalytique sélective du propylène. Dans cette étape, l'acroléine est le produit principal, mais il se forme également une petite quantité d'acide acrylique qui est aussi le produit final désiré. Le but de l'optimisation est donc de maximiser le rendement en acroléine (ou le rendement d'ensemble en acroléine et acide acrylique) à la sortie du réacteur pilote sous des contraintes industrielles.

Il est important de noter que le réacteur est en régime permanent, c'est-à-dire que la variable indépendante temporelle n'intervient pas. Cependant, pour des raisons liées au temps de calcul et à la convergence des méthodes de résolution mises en œuvre dans le logiciel de simulation utilisé ici, à savoir gProms, la coordonnée spatiale z sera traitée exactement comme une variable temporelle. Plus concrètement, considérons par exemple le modèle pseudo-homogène monodimensionnel du réacteur qui peut être représenté sous la forme suivante :

$$\begin{cases} F\left(\dfrac{dy}{dz}, y(z), z\right) \\ y(z=0) = y_0 \end{cases} \tag{4.1}$$

où y est le vecteur des variables dépendantes (concentrations, température et pression) et z la coordonnée spatiale qui varie entre 0 et L (longueur du réacteur)

En substituant l'espace par le temps, c'est-à-dire z par t, le système (4.1) devient :

$$\begin{cases} F\left(\dfrac{dy}{dt}, y(t), t\right) \\ y(t=0) = y_0 \end{cases} \tag{4.2}$$

avec t variant entre 0 et t_f(=L).

Il est important de noter que ce que nous venons de faire n'est pas qu'un simple changement de variable, mais a des conséquences importantes sur la méthode de résolution du système d'équations différentielles et de son utilisation en optimisation. En effet, le système (4.2) est dynamique et est résolu à l'aide d'un intégrateur numérique basée sur l'approche prédicteur/correcteur, alors que le système (4.1) ne peut être résolu dans gProms qu'à l'aide d'une méthode de différences finies. Par ailleurs, en transformant le système statique (4.1) en système dynamique (4.2), les méthodes efficaces d'optimisation dynamiques disponibles dans le logiciel peuvent être utilisées.

Le problème est résolu pour différents débits d'alimentation, correspondants à des conditions opératoires industrielles. Les compositions du gaz d'alimentation utilisé dans les expériences à l'échelle pilote (tableau 3.2) ont été prises en considération pour notre étude.

Le problème d'optimisation peut être ainsi défini comme suit :

$$\max_{\mathbf{u}} \{\varphi(\mathbf{u}, t_f)\} \tag{4.3}$$

Soumis à :

$$\begin{array}{l} \text{Équations du modèle du procédé} \\ \text{Contraintes} \end{array} \tag{4.4}$$

où φ est le rendement en acroléine ou bien le rendement en acroléine et en acide acrylique, $\mathbf{u}$ l'ensemble des variables de décision, t_f est le temps final qui correspond à la longueur du réacteur.

Dans notre cas, le critère de performance peut être défini comme étant le rendement en acroléine ou bien le rendement de l'ensemble acroléine et acide acrylique. Les variables de décision étudiées sont la température du fluide caloporteur et la pression d'alimentation du réacteur. Quant aux contraintes, elles sont constituées par les équations du modèle 3 et par les valeurs limites du point chaud et de la pression en sortie du réacteur, à savoir :

$$\begin{array}{l} T(t) < 680K \\ P(t_f) > 1 \text{ bar} \end{array} \tag{4.5}$$

Il s'agit donc d'une contrainte de dimension infinie sur la température, c'est-à-dire qui porte sur toute la longueur du réacteur, et une contrainte terminale sur la pression qui ne porte que sur la sortie du réacteur.

Pour résoudre les problèmes d'optimisation, l'application gOpt de gProms a été utilisée. Elle est basée sur la méthode CVP (Control Vector Parameterization) qui consiste à partager l'horizon temporel en intervalles (de même longueur ou de longueur variable), et d'approximer les variables

de décision à l'aide de fonctions simples (souvent des fonctions constantes par morceaux) dans ces intervalles. Le problème d'optimisation dynamique initial est ainsi transformé en un problème de programmation non linéaire qui est résolu à l'aide d'une méthode de gradient. Dans gOpt, le gradient du critère d'optimisation et des contraintes par rapport aux variables de décision est calculé à l'aide de la méthode des sensibilités (voir 2.2.4).

4.3.2 Conditions opératoires optimales

D'après les résultats des simulations, la température d'alimentation (T_{in}) n'a pas beaucoup d'influence sur les performances du réacteur, elle est par conséquent fixée. Comme la température du caloporteur (T_c), le débit (F_t) et la pression d'alimentation (P_{in}) sont les paramètres qui ont une grande influence sur les performances du réacteur, nous nous intéressons à leur optimisation.

La pression du réacteur est généralement déterminée selon le besoin des unités de séparation en aval. Par conséquent dans un premier temps, on cherche à déterminer que les valeurs optimales de la température du fluide caloporteur (T_c) et du débit d'alimentation, et la pression d'alimentation est fixée à 1,7 bar. L'optimisation simultanée de la température du caloporteur (T_c) et de la pression d'alimentation (P_{in}) seront étudiées ensuite.

Pour une longueur du réacteur donnée L^0 (soit $t_f = L^0$), et un ensemble de débits d'alimentation différents (de 40 à 130 mol/h), deux fonctions objectifs sont étudiées : rendement de l'ensemble acroléine et acide acrylique, et rendement en acroléine seul.

Cas A : maximisation des rendements en acroléine et acide acrylique

Cas A1 : variables de décision : T_c et F_t

Dans ce cas, la pression d'alimentation est fixée à 1,7 bar.

Le problème d'optimisation est défini comme suit :

$$\max_{T_c, F_t} \{R_{Acro,AAcry}(T_c, F_t, t_f)\} \tag{4.6}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Équations du modèle du réacteur} \\ &530 \leq T_c \leq 640 \text{ (K)} \\ &P(t_f) \geq 1 \text{ (bar)} \\ &T(t) \leq 680 \text{ (K)} \\ &40 \leq F_t \leq 130 \text{ (mol/h)} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Deux types d'optimisation sont réalisés. Le premier type consiste en une seule optimisation et a pour objectif de déterminer les valeurs de T_c et F_t qui maximisent le rendement total en acroléine et en acide acrylique. Quant au deuxième type, huit optimisations correspondant aux valeurs expérimentales du débit d'alimentation sont effectuées. La valeur du débit est d'abord fixée, et la valeur de T_c qui maximise le rendement total est ensuite déterminée.

Les résultats de ces optimisations sont présentés sur la figure 4.6.

Il est intéressant de noter que la température optimale du fluide caloporteur augmente linéairement avec le débit d'alimentation selon la relation suivante :

$$T_c^{opt} = 0,6294 F_t + 541,1 \quad (K) \tag{4.8}$$

avec F_t en mol/hr. Par contre, le rendement est maximal pour une valeur donnée du débit d'alimentation (ici, 76,1 mol/h).

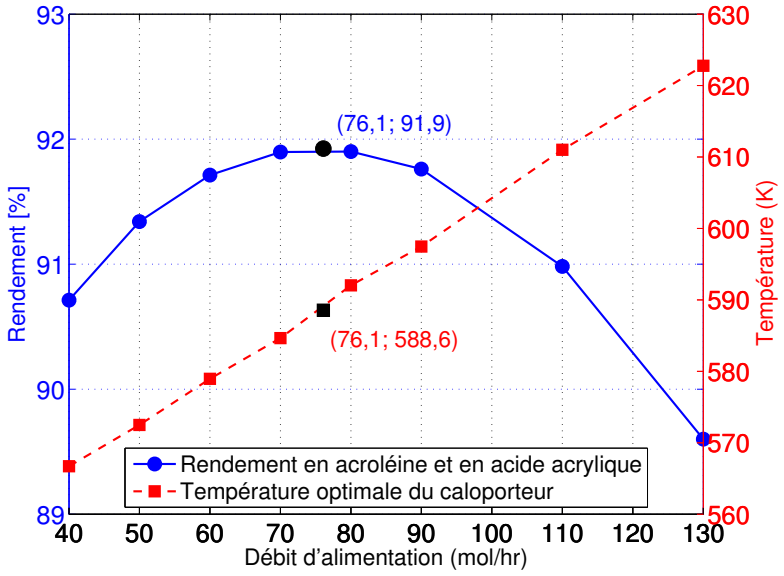


FIGURE 4.6 – Rendement total en acroléine et en acide acrylique et température du fluide caloporteur optimale vs débit d'alimentation - Cas A1

La figure 4.7 présente la conversion du propylène et la sélectivité totale des réactions de formation d'acroléine et d'acide acrylique en fonction du débit d'alimentation. La conversion du propylène diminue en augmentant le débit d'alimentation (le temps de séjour diminue). Cependant, la sélectivité passe par un maximum (environ 92,8%) pour un débit d'alimentation entre 80 et 110 mol/hr.

Cas A2 : Variables de décision : T_c et P_{in}

Dans ce cas, l'ensemble de la température du caloporteur et la pression d'alimentation seront optimisées. Le problème d'optimisation peut être formulé comme :

$$\max_{T_c, P_{in}} \{R_{Acro,AAcry}(T_c, P_{in}, t_f)\} \tag{4.9}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Équations du modèle du réacteur} \\ &530 \leq T_c \leq 640(K) \\ &1 \leq P_{in} \leq 4(bar) \\ &P(t_f) \geq 1(bar) \\ &T(t) \leq 680K \end{aligned} \tag{4.10}$$

La figure 4.8 présente la température du caloporteur et la pression d'alimentation optimale en fonction du débit d'alimentation. Elle montre que la pression d'alimentation optimale augmente avec le débit d'alimentation. Cette augmentation s'explique par la nécessité d'assurer un rendement maximal, en augmentant notamment le temps de séjour. La température optimale du fluide caloporteur n'est pas monotone, un maximum (609 K) est observé pour un débit d'alimentation d'environ 75 mol/h. Ce résultat est dû à l'effet de la contrainte sur la pression à la sortie du réacteur. En effet, les cercles creux représentent les optimisations qui sont limitées par la contrainte : $P_{out} > 1$ bar. Sans contrainte sur la pression, pour un débit d'alimentation de

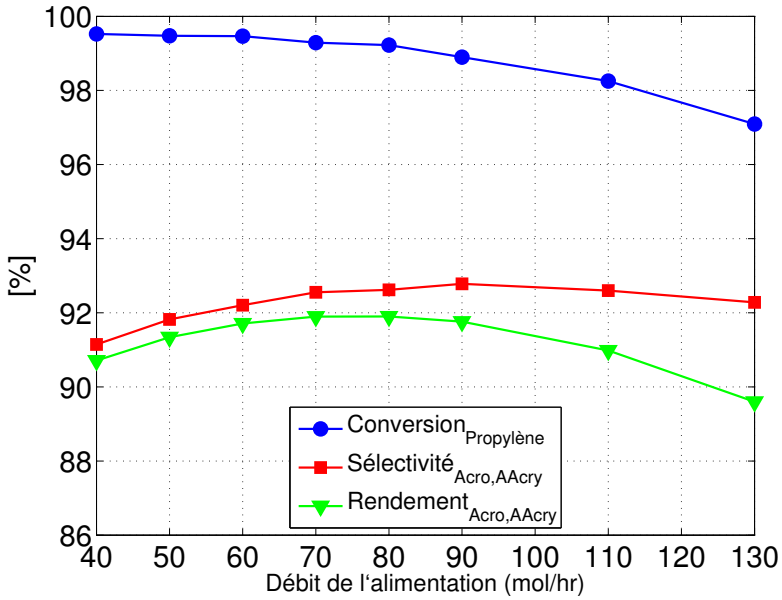


FIGURE 4.7 – Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas A1

40 mol/h, la température optimale du caloporteur est de 611,4 K, la pression d'alimentation optimale est d'environ 0,7 bar et le rendement de l'ensemble de l'acroléine et l'acide acrylique est de 93,5%.

La figure 4.9 présente la conversion du propylène et la sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique pour un débit d'alimentation variant de 40 mol/h à 130 mol/h. La conversion du propylène diminue de 99,4% à 98,2% ; et la sélectivité en acroléine et acide acrylique passe par un maximum (environ 93,7%) pour un débit d'alimentation de 70 mol/h. Le rendement total en acroléine et en acide acrylique maximal (92,9%) est obtenu pour un débit d'alimentation d'environ 60 mol/h.

Une comparaison du rendement total en acroléine et en acide acrylique entre l'optimisation des Cas A1 et A2 est présentée dans le tableau 4.3. On constate que l'on peut obtenir un bon rendement dans un grand intervalle de débit d'alimentation en ajustant la pression d'alimentation. Pour l'optimisation du Cas A2, si on augmente la production, en augmentant le débit d'alimentation de 60 mol/h (débit optimal pour avoir le rendement maximal) à 90 mol/h, on perdrait environ 1% de rendement.

TABLE 4.3 – Comparaison des rendements totaux en acroléine et acide acrylique pour les cas A

Débit (mol/h)		40	50	60	70	80	90	110	130
$R_{Acro,AAcry}$	Cas A1	90,7	91,3	91,7	91,9	91,9	91,8	91,0	89,6
	Cas A2	92,6	92,9	92,9	92,7	92,3	91,9	91,0	90,1

Cas B : maximisation du rendement en acroléine

Comme il n'y a pas de consommation d'acide acrylique dans le schéma réactionnel, l'écart entre la prédiction du modèle et les mesures de concentration en acide acrylique est relativement

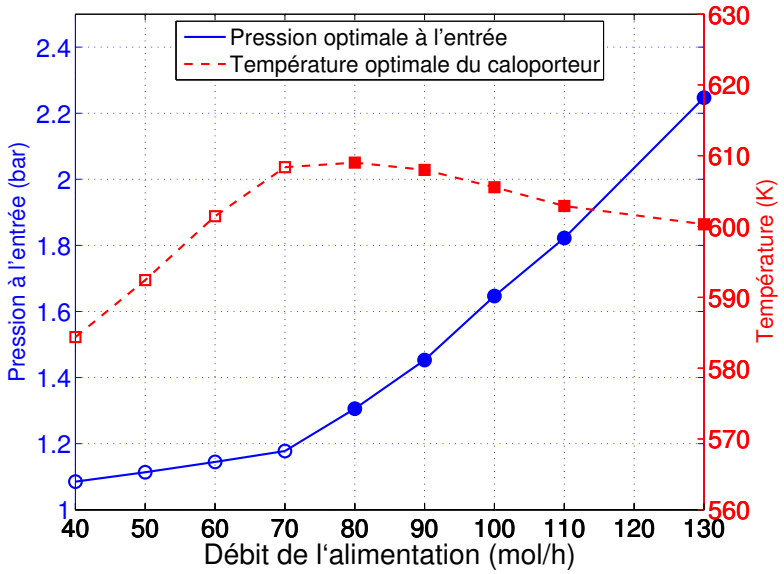


FIGURE 4.8 – Température du caloporteur et pression d'alimentation optimales vs débit d'alimentation - Cas A2 (les cercles creux représentent les optimisations limitées par la contrainte : $P_{out} = 1$ bar)

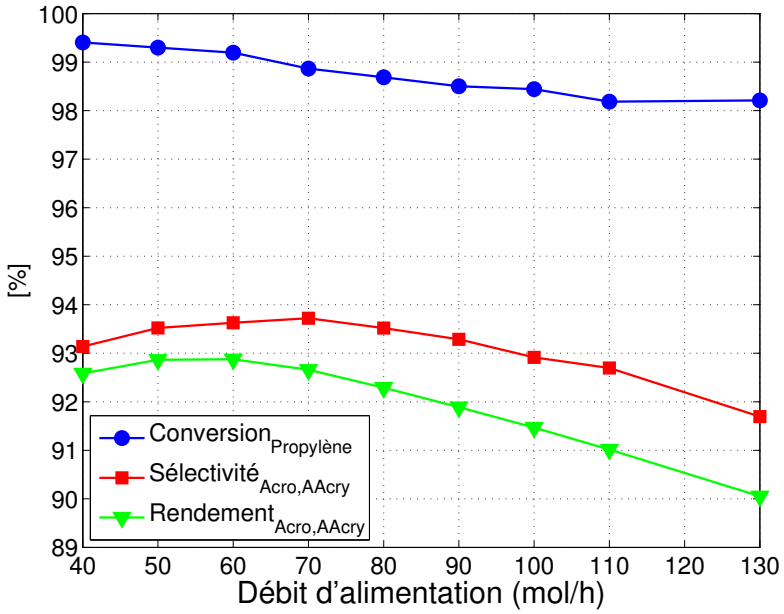


FIGURE 4.9 – Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas A2

important (écart moyen de 6,6% au pilote et de 20,8% au laboratoire, sauf au premier point de mesure, calculé avec le modèle 3 dans la section 3.6.2), surtout à une température élevée ou pour un long temps de séjour. La prédiction du rendement en acroléine par le modèle est par contre plus fiable (l'écart moyen de 2,8% au pilote, et de 7,5% au laboratoire, calculé avec le modèle 3 dans la section 3.6.2). Dans cette partie, le rendement en acroléine est donc utilisé comme fonction objectif.

Cas B1 : Variables de décision : T_c, F_t

Dans ce cas, la pression d'alimentation est fixée à 1,7 bar. Le problème d'optimisation est défini comme suit :

$$\max_{T_c, F_t} \{R_{Acro}(T_c, F_t, t_f)\} \tag{4.11}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle du procédé} \\ &530 \leq T_c \leq 640(K) \\ &40 \leq F_t \leq 130(mol/h) \\ &P(t_f) \geq 1(bar) \\ &T(t) \leq 680K \end{aligned} \tag{4.12}$$

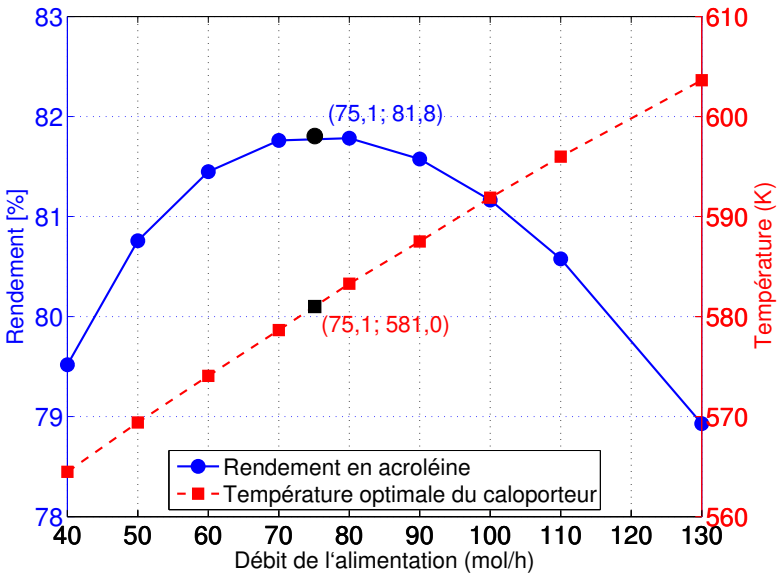


FIGURE 4.10 – Rendement en acroléine et température du fluide caloporteur vs débit d'alimentation - Cas B1

La figure 4.10 présente le rendement en acroléine et la température du caloporteur correspondante en fonction du débit d'alimentation. Le débit d'alimentation qui conduit au rendement maximal en acroléine (81,8%) est de 75,1 mol/h, avec une température optimale du caloporteur correspondante de 581,0 K.

Comme dans le cas A1, la température optimale du fluide caloporteur augmente linéairement avec le débit d'alimentation. Son expression est donnée par la relation suivante :

$$T_c^{opt} = 0,4370F_t) + 547,8 \quad (K) \tag{4.13}$$

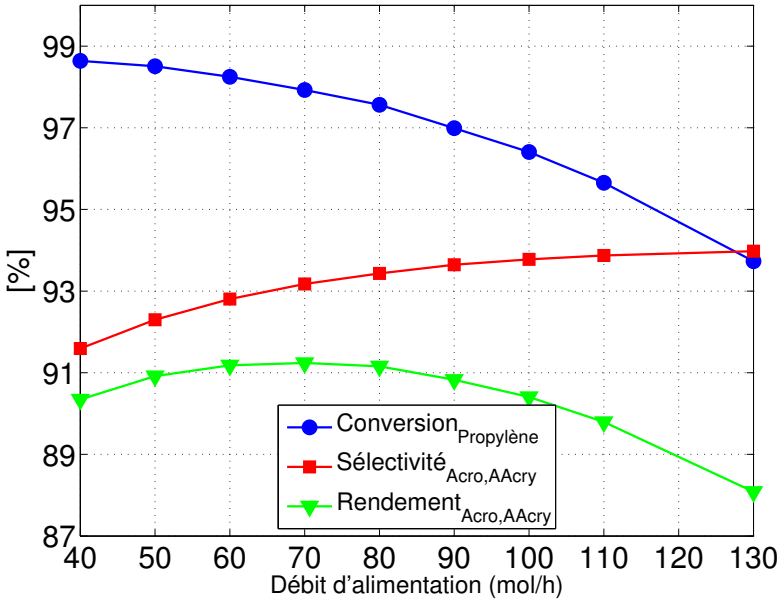


FIGURE 4.11 – Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas B1

Afin d'établir une comparaison avec les cas A, la figure 4.11 présente la conversion du propylène, la sélectivité de l'ensemble acroléine et acide acrylique et le rendement total en acroléine et en acide acrylique, en fonction du débit d'alimentation. La conversion du propylène diminue rapidement avec le débit d'alimentation ; en revanche, la sélectivité totale de l'acroléine et de l'acide acrylique augmente. Dans ce cas, comme la température est plus faible, la sélectivité totale d'acide acrylique et d'acroléine est plus grande que dans le cas A1.

Cas B2 : variable de décision : T_c, F_t et P_{in}

Le problème d'optimisation est défini comme suit :

$$\max_{T_c,F_t,P_{in}} \{R_{Acro}(T_c, F_t, P_{in}, t_f)\} \tag{4.14}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle du procédé} \\ &530 \leq T_c \leq 640(K) \\ &40 \leq F_t \leq 130(mol/h) \\ &1 \leq P_{in} \leq 4(bar) \\ &P(t_f) \geq 1(bar) \\ &T(t) \leq 680K \end{aligned} \tag{4.15}$$

La figure 4.12 présente le rendement en acroléine et la pression d'alimentation optimale en fonction du débit d'alimentation. Elle montre que le rendement en acroléine passe par un maximum (82,0%) au débit d'alimentation de 89,5 mol/h, avec une pression d'alimentation optimale de 2,19 bar. Cette pression augmente presque linéairement avec le débit d'alimentation dans l'intervalle allant de 50 à 110 mol/h. Cette relation linéaire est donnée par :

$$P_{in}^{opt} = 0,0209F_t + 0,320 \quad (bar) \tag{4.16}$$

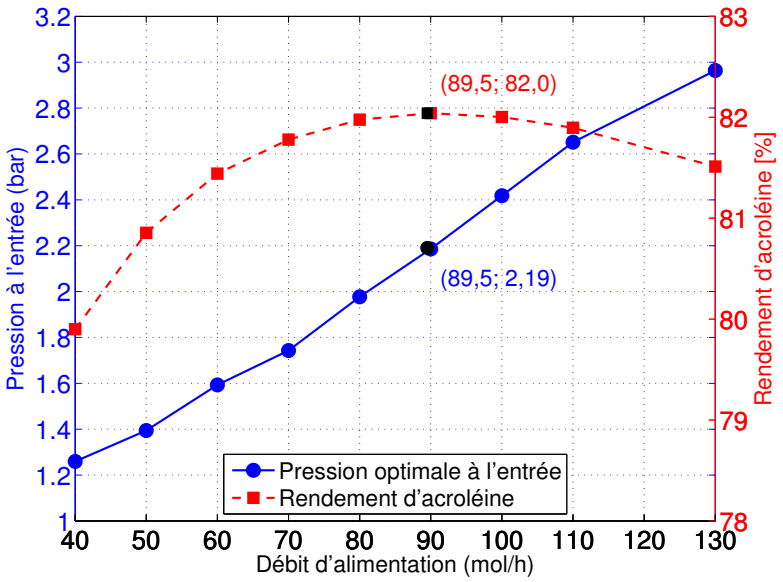


FIGURE 4.12 – Rendement en acroléine et pression d'alimentation optimale correspondante vs débit d'alimentation - Cas B2

En revanche, la température optimale est presque constante en fonction du débit d'alimentation (voir la figure 4.13). Sa valeur moyenne est de 576,7 K.

TABLE 4.4 – Comparaison des rendements en acroléine pour l'optimisation des cas B1 et B2

Débit (mol/h)		40	50	60	70	80	90	100	110	130
R_{Acro}	Cas B1	79,5	80,8	81,4	81,8	81,8	81,6	81,2	80,6	78,9
	Cas B2	79,9	80,9	81,4	81,8	82,0	82,0	82,0	81,9	81,5

Une comparaison du rendement en acroléine entre les cas B1 et B2 est présentée dans le tableau 4.4. On constate qu'en augmentant la pression (par rapport à 1,7 bar pour le cas B1), on peut obtenir un grand rendement en acroléine avec un débit (production) plus élevé. Pour un débit de 100 mol/h, l'augmentation de la pression de 1,7 bar à 2,4 bar permet d'améliorer le rendement en acroléine de 0,8%.

La figure 4.14 présente la conversion du propylène, la sélectivité total d'acroléine et d'acide acrylique et le rendement total en acroléine et en acide acrylique en fonction du débit d'alimentation. On peut constater que pour un grand débit d'alimentation, la conversion du propylène est plus grande que dans Cas B1, mais la sélectivité totale de la formation d'acroléine et d'acide acrylique est plus faible (voir la figure 4.11).

4.3.3 Optimisation du nombre de sections de refroidissement du réacteur

Le long du réacteur, la vitesse de réaction et la sélectivité de l'acroléine varient avec la composition du gaz. Une température du fluide caloporteur identique le long du réacteur pourrait limiter le rendement en acroléine. L'idée de cette section est de déterminer le profil de température du fluide caloporteur optimal le long du réacteur. Pour simplifier le problème, et en tenant compte de la pratique industrielle, le réacteur est divisé en N sections de refroidissement distinctes. On optimise la température du fluide caloporteur de chaque section pour maximiser

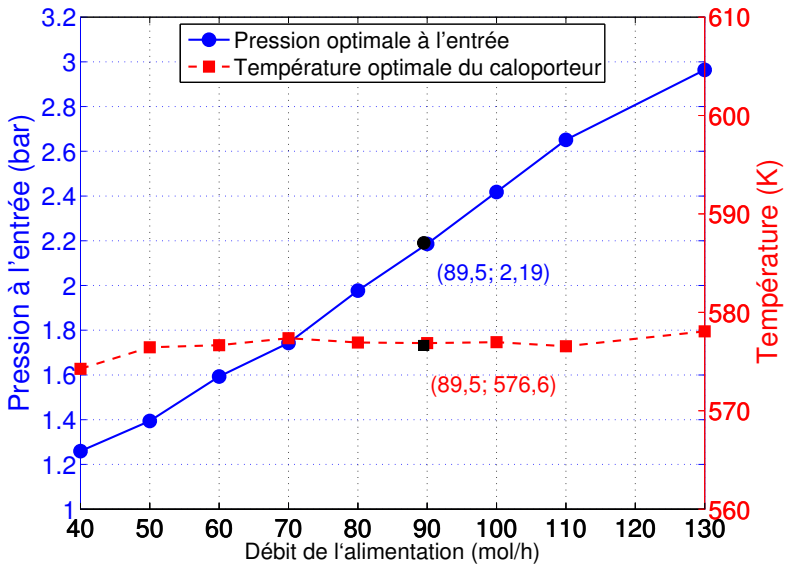


FIGURE 4.13 – Température du caloporteur et pression d'alimentation optimales vs débit d'alimentation - Cas B2

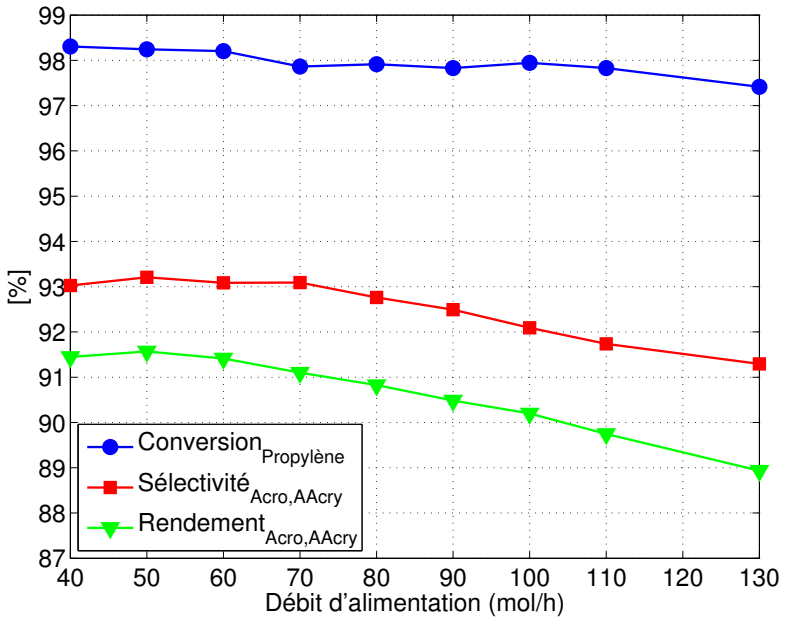


FIGURE 4.14 – Conversion du propylène, sélectivité totale d'acroléine et d'acide acrylique et rendement total en acroléine et en acide acrylique vs débit d'alimentation - Cas B2

le rendement en acroléine et en acide acrylique. La température du caloporteur $T_c(z)$ est paramétrée en utilisant jusqu'à trois intervalles de longueur identique, chaque intervalle correspond à une section de refroidissement du réacteur. Trois débits d'alimentation différents (40, 70 et 100 mol/h) pour lesquels le rendement maximal en acroléine peut être obtenu (voir figure 4.10) sont étudiés.

Le problème d'optimisation est défini comme suit :

$$\max_{T_c(i)} \{R_{Acro}\left(T_c(i), t_f\right)\}\,; \quad i = 1, 2, ..., N \tag{4.17}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle du procédé} \\ &530 \leq T_c \leq 640(K) \\ &P(t_f) \geq 1(bar) \\ &T(t) \leq 680K \end{aligned} \tag{4.18}$$

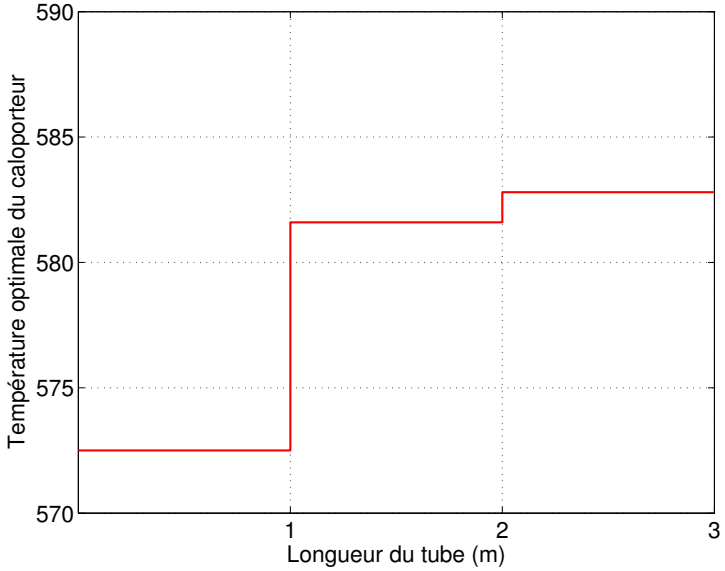


FIGURE 4.15 – Profil optimal de température du fluide caloporteur pour un débit d'alimentation de 70 mol/h

La figure 4.15 présente le profil optimal de température du fluide caloporteur pour un réacteur de 3 sections de refroidissement à un débit d'alimentation de 70 mol/h. Elle montre qu'une basse température du caloporteur proche de l'entrée et une température élevée proche de la sortie permettent d'augmenter le rendement en acroléine, mais d'une manière très limitée (figure 4.16).

Les rendements optimisés sont présentés sur la figure 4.16. On constate qu'il n'y a pas d'augmentation sensible de rendement en acroléine en augmentant le nombre de sections de refroidissement. Une seule section de refroidissement est par conséquent suffisante.

4.3.4 Optimisation de la longueur du réacteur

La longueur optimale du réacteur a également été étudiée avec la même vitesse volumique horaire (VVH). Pour les longueurs du réacteur de 2,5 m à 4 m, le rendement en acroléine est maximisé en manipulant la température du fluide caloporteur.

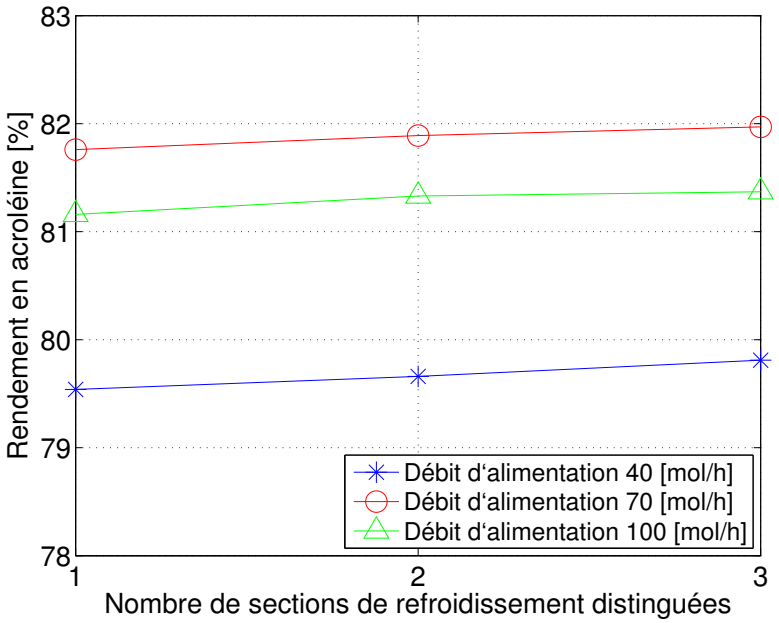


FIGURE 4.16 – Influence du nombre de sections de refroidissement sur le rendement de conversion en acroléine pour différents débits d'alimentation.

Le problème d'optimisation est définie comme suit :

$$\max_{T_c} \{R_{Acro}(T_c, t_f)\} \tag{4.19}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle du procédé} \\ &530 \leq T_c \leq 640(K) \\ &P(t_f) \geq 1(bar) \\ &T(t) \leq 680K \end{aligned} \tag{4.20}$$

avec $t_f(= L)$=2,5 m ; 3 m ; 3,5 m ; 4 m, et une VVH constante de 1074 h^{-1}.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.17. Il n'y a pas de changement significatif pour le rendement en acroléine en augmentant la longueur du réacteur avec une VVH constante de 1074 h^{-1}. Par contre, la perte de charge augmente de 0,07 bar à 0,23 bar. Par ailleurs, la température du point chaud diminue d'environ 10,2 K, conséquence de l'augmentation des coefficients de transfert de chaleur avec le débit. La longueur optimale du réacteur peut donc être déterminée à l'aide de contraintes sur les valeurs maximales de la perte de charge et de la température du point chaud pour une VVH constante.

4.3.5 Optimisation du rayon du réacteur

L'influence du rayon du réacteur est en effet moins évidente que celle de la longueur. Comme le rapport du diamètre du réacteur et du diamètre du catalyseur est faible dans notre cas, le changement du diamètre du réacteur peut changer la porosité du lit, l'effet de paroi, et donc l'écoulement du fluide et le transfert de chaleur. Par ailleurs, il n'y a pas de validation du modèle pour plusieurs rayon du réacteur à l'échelle du pilote. Néanmoins, une étude préliminaire sur

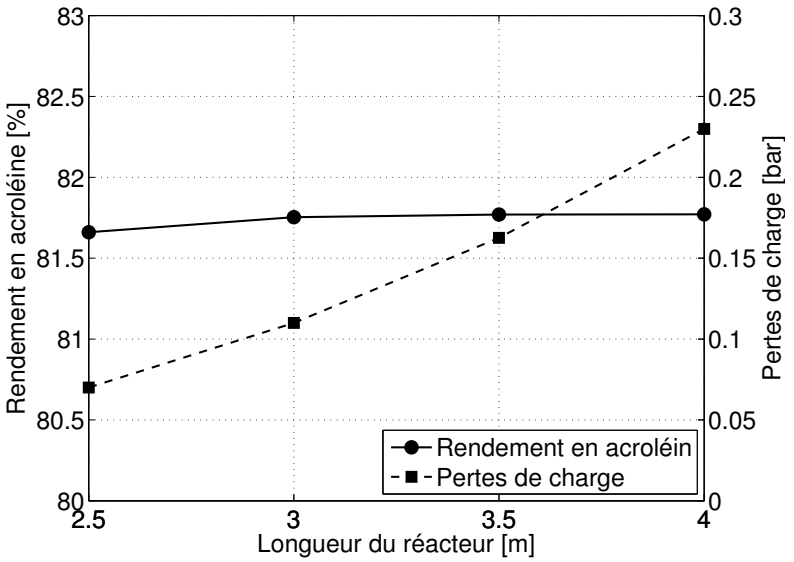


FIGURE 4.17 – Influence de la longueur du tube sur le rendement en acroléine et sur la perte de charge à une VVH constante de 1074 h^{-1}, (70 mol/h pour une longueur de 3m)

l'influence de rayon du réacteur est effectuée en supposant que la porosité du lit et l'effet de paroi pour des différents diamètres du réacteur sont identiques.

Le problème d'optimisation est défini comme suit :

$$\max_{T_c} \{R_{Acro}(T_c, t_f)\} \tag{4.21}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle du procédé} \\ &530 \leq T_c \leq 640(K) \\ &P(t_f) \geq 1(bar) \\ &T(t) \leq 680K \end{aligned} \tag{4.22}$$

Avec $t_f(= L) = 3m$ et une VVH constante de 1074 h^{-1} et pour trois diamètres différents du réacteur (1 cm, 1,275 cm et 1,5 cm).

La figure 4.18 présente les profils de température au centre du réacteur pour trois différentes rayons du réacteur. Les valeurs correspondantes du rendement maximal en acroléine sont également reportées. Cette figure montre que la température du point chaud augmente d'environ 20 K si le rayon du tube augmente d'environ 0,25 cm, et le rendement d'acroléine diminue. La résistance au transfert de chaleur radial est grande, par conséquent, le rayon du réacteur ne doit pas être trop grand. En tenant compte de l'effet de paroi, il y a aussi une limite inférieure du rayon du réacteur. Pour quantifier l'effet de paroi, plus de mesures expérimentales avec différentes diamètres du tube sont nécessaires.

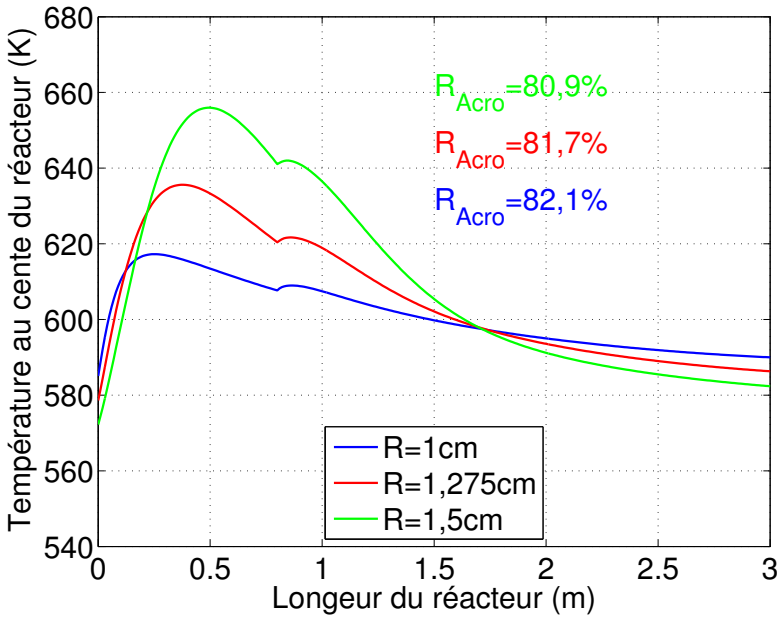


FIGURE 4.18 – Influence du rayon du réacteur sur la température et sur le rendement en acroléine avec la température optimale du fluide caloporteur à VVH constante (1074 h^{-1})

4.4 Conclusions

Le modèle 3 identifié dans le chapitre précédant a été utilisé dans ce chapitre pour étudier l'influence des différentes grandeurs opératoires et géométriques sur le performance du réacteur. L'optimisation de certains aspects des conditions opératoire du réacteur a été ensuite réalisée, en tenant compte de plusieurs contraintes industrielles.

Les études d'optimisation (avec le modèle identifié) confirment qu'une seule section de refroidissement du réacteur est suffisante pour maximiser le rendement en acroléine.

Dans le cas d'une pression d'alimentation constante et égale à 1,7 bar, pour les fonctions objectifs du rendement en acroléine ou le rendement total en acroléine et en acide acrylique, la température optimale du caloporteur augmente linéairement avec le débit d'alimentation.

Le débit optimal correspondant aux rendements maximaux est d'environ 75 mol/h pour les deux cas. Cependant, pour maximiser le rendement total en acroléine et en acide acrylique, une température plus élevée est nécessaire par rapport au cas de la maximisation du rendement en acroléine seul.

Ensuite, l'ensemble de la pression d'alimentation et la température du fluide caloporteur ont été optimisées. Dans ce cas, la pression d'alimentation augmente presque linéairement avec le débit d'alimentation ; par contre, la température du caloporteur est presque constante.

Par ailleurs, pour une VVH constante, la longueur du réacteur n'a pas d'influence évidente sur le rendement en acroléine. Néanmoins, la longueur optimale du réacteur peut être déterminée à l'aide de contraintes sur les valeurs maximales de la perte de charge et de la température du point chaud.

Selon l'étude d'optimisation par le modèle, un petit diamètre du réacteur permet de diminuer le point chaud et d'avoir une température radiale plus uniforme qui permet d'augmenter un peu le rendement en acroléine. Cependant, la variation radiale de la porosité et l'effet de paroi ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Une validation du modèle par des mesures expérimentales

avec plusieurs diamètres du réacteur serai nécessaire.

Deuxième partie

Production d'acroléine à partir du glycérol

Chapitre 5

Modélisation, simulation et optimisation de la régénération du catalyseur

La conversion de l'acroléine à partir du glycérol ou déshydratation du glycérol en acroléine, est réalisée dans un réacteur catalytique gaz/solide à lit fixe. Pendant cette conversion, le catalyseur se désactive notamment par le coke formé. Une régénération du catalyseur est par conséquent nécessaire avant sa réalisation.

L'objectif de ce chapitre est de proposer un modèle pouvant être utilisé pour l'optimisation de la conduite du procédé de régénération du catalyseur.

Nous présentons tout d'abord une étude bibliographique sur la régénération du catalyseur. Ensuite, les mesures expérimentales sont décrites, et la modélisation du réacteur détaillée. Enfin, quelques modèles cinétiques sont proposés et comparés, et les paramètres inconnus sont identifiés à partir des mesures expérimentales. Les prédictions du modèle sont comparées aux mesures expérimentales afin de vérifier sa validité.

5.1 Revue bibliographique sur la régénération du catalyseur

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de déshydratation du glycérol en acroléine se désactivent relativement vite. Généralement, la désactivation des catalyseurs est principalement due à la formation de coke sur le catalyseur qui bloque les sites actifs et, lorsque la quantité du coke est élevée, bloque également les canaux. Le frittage de la phase métallique est une autre cause possible de désactivation des catalyseurs (Sierra et al., 2010).

La formation substantielle de coke signifie que la régénération du catalyseur est une partie essentielle des procédés industriels. Elle est normalement réalisée par combustion du coke avec une petite quantité d'oxygène dans un courant de gaz inerte.

5.1.1 Méthode de régénération du catalyseur coké

Le coke représente de nombreuses espèces chimiques ; il est typiquement constitué d'hydrocarbures aromatiques, et est représenté par la formule empirique CH_n. La composition et la concentration du coke varient avec les paramètres du procédé tels que la température, le type du catalyseur, le temps de réaction et la composition d'alimentation (Kanervo et al., 2001; Keskitalo et al., 2006a). Le profil spatial du coke dans le réacteur est par conséquent non uniforme. Les

TABLE 5.1 – Enthalpies de formation des gaz CO, CO_2 et H_2O à 298,15 K (Yaws, 1999)

Composé	$\Delta H_{f,298,15K}$(kJ/mol)
CO (g)	-110,50
CO_2 (g)	-390,50
H_2O (g)	-241,80

valeurs de n varient largement : Wolf et Alfani (1982) rapportent que les valeurs expérimentales de n varient de 0,1 à 1,8. Les mesures de Nakasaka et al. (2012) montrent que le rapport H/C du coke diminue avec l'augmentation de la déposition du coke (dans le cas du craquage catalytique du n-hexane sur une zéolite de type MFI), et que la constante de vitesse de combustion du coke a diminué en même temps (avec l'énergie d'activation constante).

Les dépôts de coke peuvent être éliminés par gazéification avec un courant d'hydrogène, d'oxygène, ou de monoxyde de carbone, ou avec une combinaison de ces courants (Brito et al., 2001; Royo et al., 1996a). Parmi ces méthodes, le procédé le plus utilisé pour la régénération du catalyseur est la combustion du coke avec des mélanges d'oxygène et d'un gaz inerte, avec production ultérieure d'oxydes de carbone et d'eau. Cependant, le problème principal de la régénération du catalyseur coké dans les lits est l'augmentation de la température qui peut donner lieu à un frittage du catalyseur ou l'endommagement de l'unité de régénération, en raison de la forte exothermicité des réactions de combustion.

L'enthalpie de réaction est en effet d'environ 451,44 kJ/mol de coke si une composition de $CH_{0,5}$ pour le coke est considérée comme représentative et que la combustion est supposée totale (Royo et al., 1996a). Ainsi, un contrôle serré des conditions opératoires est requis au cours du procédé de régénération pour éviter d'endommager le catalyseur ou l'unité de régénération. Un modèle théorique (modèle cinétique de combustion du coke, modèle du réacteur, etc.) est donc essentiel pour la conception d'une unité de régénération du catalyseur (Keskitalo et al., 2006b).

5.1.2 Modèle cinétique de combustion du coke

Le modèle de loi de puissance avec une cinétique de premier ordre par rapport à la teneur en coke est largement accepté dans la littérature pour la réaction de combustion (Aguayo et al., 2005; Kanervo et al., 2001; Keskitalo et al., 2006a; Sierra et al., 2010; Tang et al., 2004).

Plusieurs schémas réactionnels sont proposés. Aguayo et al. (2005); Kern et Jess (2005); Müller et al. (2010); Sierra et al. (2010), Tang et al. (2004), Royo et al. (1996b) ont proposé les modèles cinétiques les plus simples, qui ne concernent que la vitesse de réaction intrinsèque de régénération (liée à la masse du carbone/coke, correspondant à la somme du CO et CO_2). Des modèles cinétiques plus complets qui décrivent les vitesses de réaction en CO et CO_2 séparément sont proposés par Keskitalo et al. (2006a), Kanervo et al. (2001), et Li et al. (1998). Toutes ces études sur la combustion du coke se concentrent uniquement sur des oxydes de carbone, alors que la production de l'eau n'est pas traitée. Toutefois, la contribution de la combustion de l'hydrogène à la production de la chaleur totale n'est pas négligeable, comme on peut le constater en examinant les enthalpies de formation des produits d'oxydation (Tableau 5.1). Elle devrait donc être prise en compte lorsque la génération de chaleur est considérée. C'est dans ce sens que, Keskitalo et al. (2006b) ont proposé des modèles cinétiques qui décrivent les vitesses des réactions d'oxydation de l'ensemble des carbones (C) et hydrogènes (H) dans le coke. Les schémas réactionnels et les cinétiques de combustion du coke sont présentés dans le Tableau 5.2.

	Schéma réactionnel	Modèle cinétique	Catalyseur	Paramètres (E en kJ/mol)		Auteurs
(A)	C +(1-$\frac{x}{2}$)O_2 $\longrightarrow$ xCO+(1-x)CO_2	$r_c = k_0 \exp\left(-\frac{E_C}{RT}\right)[C][O_2]^n$	HZSM-5	E_C =123,0	n =1	Aguayo et al. (2005)
			Pt/Re-Al_2O_3	E_C =107,0	n =1	Kern et Jess (2005)
			Al_2O_3	E_C =140	n =1	Tang et al. (2004)
			Cr_2O_3-Al_2O_3	E_C =160,4	n =0,828	Royo et al. (1996b)
				E_C =113,53	n =0,8	Slaoui et Bounahmidi (2004)
(B)	C +0,5O_2 $\longrightarrow$ CO	$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{R}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})\right)[C][O_2]^{n_{CO}}$	Ni/γ-Al_2O_3	E_{CO} =146	n_{CO} =0,58	Kanervo et al. (2001)
				E_{CO_2} =112	n_{CO_2} =0,64	
	C +O_2 $\longrightarrow$ CO_2	$r_{CO_2} = k_{0,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{CO_2}}{R}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})\right)[C][O_2]^{n_{CO_2}}$	Ferriérite	E_{CO} =127	n_{CO} =0,59	Keskitalo et al. (2006a)
				E_{CO_2} =99	n_{CO_2} =0,50	
(C)	C +0,5O_2 $\longrightarrow$ C(O)*	$r_{C(O)^*} = k_{0,C(O)^*} \exp\left(-\frac{E_{C(O)^*}}{RT}\right)[C][O_2]^{n_{C(O)^*}}$	Ni/γ-Al_2O_3	$E_{C(O)^*}$ =135	$n_{C(O)^*}$ =0,60	Kanervo et al. (2001)
	C(O)* $\longrightarrow$ CO	$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT}\right)[C(O)^*][O_2]^{n_{CO}}$		E_{CO} =51	n_{CO} =0	
				E_{CO_2} =17	n_{CO_2} =0,10	
	C(O)*+0,5O_2 $\longrightarrow$ CO_2	$r_{CO_2} = k_{0,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{CO_2}}{RT}\right)[C(O)^*][O_2]^{n_{CO_2}}$	Ferriérite	$E_{C(O)^*}$ =118	$n_{C(O)^*}$ =0,56	Keskitalo et al. (2006a)
				E_{CO} = 124	n_{CO} =0	
				$E_{CO_2} < 1$	n_{CO_2} =0	
(D)	e : 2C +O_2 $\rightleftarrows$ 2C(O)	$[C(O)] = \frac{\left(A\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)[O_2]\right)^{1/2}}{1+\left(Aexp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)[O_2]\right)^{1/2}}$	Ni/γ-Al_2O_3	ΔH fixé à 0	A =3. 10^{-8}	Kanervo et al. (2001)
	C(O) $\longrightarrow$ CO	$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT}\right)[C][C(O)]$		E_{CO} = 145		
	C(O)+0,5O_2 $\longrightarrow$ CO_2	$r_{CO_2} = k_{0,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{CO_2}}{RT}\right)[C][C(O)][O_2]^{n_{CO_2}}$		E_{CO_2} = 110	n_{CO_2} fixé à 0	
(E)	e : C +O_2 $\rightleftarrows$ CO_2^*	$K_{eq} = \frac{[CO_2^*]}{[C][O_2]}$		$K_{eq} = 7,8.10^2$		
	CO_2^* $\longrightarrow$ CO(g)+$O^\bullet$	$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT}\right)[CO_2^*]$	Ferriérite	E_{CO} = 126		Keskitalo et al. (2006a)
	CO_2^* $\longrightarrow$ $CO_2(g)$	$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT}\right)[CO_2^*]$		E_{CO_2} = 102		
(F)	Modèle (B) + 2H+0,5O_2 $\longrightarrow$ H_2O (g)	$r_{H_2O} = k_{0,H_2O} \exp\left(-\frac{E_{H_2O}}{RT}\right)[H]$	Ferriérite	E_{H_2O} = 50		Keskitalo et al. (2006b)
(G)	Modèle (E) + H_2 $\longrightarrow$ H_2^*	$r_{H_2^*} = k_{0,H_2^*} \exp\left(-\frac{E_{H_2^*}}{RT}\right)[H_2]$	Ferriérite	$E_{H_2^*}$ = 50	$K_{eq} = 7,6.10^2$	Keskitalo et al. (2006b)
	H_2^*+ CO_2^* $\longrightarrow$ C+ H_2O(g)+$O^\bullet$	$r_{H_2O} = r_{H_2^*}$		E_{CO} = 125	E_{CO_2} = 102	

TABLE 5.2 – Schémas réactionnels et cinétiques de combustion du coke

5.1.3 Réactivité du coke

5.1.3.1 Influence des sites catalytiques

Pour des catalyseurs bifonctionnels constitués d'une phase métallique et d'une fonction acide ($Pt/Re\text{-}Al_2O_3$ (Ren et al., 2002), $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (Sierra et al., 2010)), deux types de cokes aromatiques correspondant à différents emplacements du coke sur le catalyseur ont été détectés (Jess et al., 1999; Ren et al., 2002; Sierra et al., 2010) :

(i) Le coke très réactif, qui est rapidement brûlé, est formé sur les sites métalliques ;

(ii) Le coke le moins réactif est formé sur les sites acides.

Sierra et al. (2010) ont par ailleurs constaté que la combustion est activée par les sites métalliques de transition dans le catalyseur.

5.1.3.2 Influence des conditions de formation et de vieillissement du coke

Kern et Jess (2005) ont considéré que la réactivité du coke ne dépend pas des conditions de formation du coke (composition d'alimentation pour le catalyseur de réformage de naphta $Pt/Re\text{-}Al_2O_3$). Cependant, certains auteurs ont constaté que la composition du coke varie avec les paramètres du procédé, tels que la température, le type du catalyseur et la composition d'alimentation dans le cas de l'isomérisation du squelette des alcènes (Keskitalo et al., 2006a), ou pour le procédé FCC (Kanervo et al., 2001). Dans ce cas, Aguayo et al. (2005); Sierra et al. (2010) ont remarqué que le vieillissement du coke avant la combustion est important. Son objectif est d'homogénéiser la structure du coke. Ainsi, les cokes formés dans des conditions différentes ont une cinétique de combustion similaire après avoir été vieillis. Le vieillissement est donc nécessaire pour pouvoir utiliser les cinétiques de combustion du coke en conception de l'étape de régénération à l'échelle industrielle. D'ailleurs, Aguayo et al. (2005) ont trouvé que, lorsque les échantillons ont suffisamment vieilli, des valeurs très similaires sont obtenues pour les énergies d'activation, indépendamment des conditions de réaction (température et composition de l'alimentation), et une valeur proche de 0,5 est obtenue pour le rapport H/C. Mais l'échantillon vieilli nécessite une température plus élevée pour démarrer la combustion du coke, qui est due au fait que le rapport H/C diminue au cours du vieillissement.

5.1.4 Chaleur de combustion du coke

D'après l'étude de Ortega et al. (1997), la différence des valeurs de chaleur de combustion entre les mesures expérimentales et les calculs en utilisant les données de la littérature pour la combustion de H_2 et C est de moins de 2%. La chaleur de combustion du coke peut ainsi être calculée avec celles de H_2 et C.

5.2 Présentation du réacteur et analyse des données expérimentales

5.2.1 Mesures expérimentales

Dans cette démarche, Arkema nous a fourni deux groupes de mesures expérimentales effectuées sur la régénération du catalyseur dans différentes conditions opératoires et réalisées dans deux réacteurs de différentes dimensions. Les données sur les réacteurs et leurs garnissages sont fournies dans le Tableau 5.3. Les données sur la porosité du lit et le diamètre du pellet pour

les expériences SF n'étant pas disponibles, ce sont les valeurs des expériences DL qui ont été utilisées.

TABLE 5.3 – Paramètres du réacteur

	Cas SF	Cas DL
Catalyseur	GHK-24	GHK-22
Longueur du réacteur (m)	0,925	0,617
Diamètre interne du tube (m)	0,022	0,029
Diamètre du thermocouple (m)	0,004	0,006
Porosité du lit	-	0,22
Diamètre du pellet (m)	-	0,003
Porosité du pellet	0,571	-
Masse volumique du pellet (kg/m^3)	1600	-

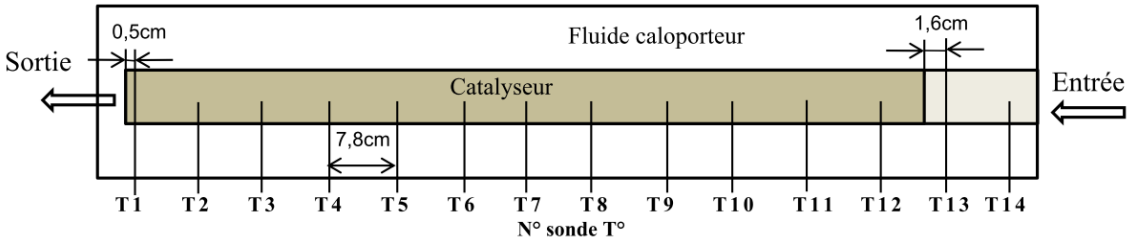


FIGURE 5.1 – Schéma du réacteur pour les expériences SF

La figure 5.1 présente le schéma du réacteur pour les expériences SF. Le réacteur est équipé de 14 thermocouples uniformément répartis le long du centre du lit. La distance entre deux thermocouples voisins est de 7,8 cm et la sonde T1 est à 0,5 cm de la sortie du réacteur. La longueur de la zone de catalyseur est de 0,863 m entre la sortie et la sonde T12. La longueur entre la sortie et la sonde T13 étant de 0,925 m, le catalyseur dépasse la sonde T12 d'environ 6 cm.

Des expériences ont été réalisées à différentes températures du fluide caloporteur, à différents débits d'alimentation, et à différentes compositions d'alimentation. Les mesures expérimentales comprennent les températures aux différentes positions axiales le long du centre du lit, ainsi que les concentrations en oxygène, CO et CO_2 en sortie. Un ensemble de 5 expériences sont disponibles pour le cas SF.

Les expériences du cas DL sur la régénération du catalyseur sont non applicables pour la validation du modèle d'après notre analyse sur ses données expérimentales. Cependant, quelque expériences dans le réacteur cas DL sur la déshydratation du glycérol seront utilisées dans le Chapitre 6.

5.2.2 Analyse des données expérimentales

Bien que les expériences du cas DL ne soient pas applicables pour la validation du modèle, nous les avons quand même analysées qualitativement afin d'en extraire le maximum d'informations possibles pour la modélisation/simulation.

Cette analyse a montré que plusieurs paramètres pouvaient influer sur le procédé. Il s'agit notamment de l'influence de l'eau, du type et de la réactivité du coke, etc. L'influence de ces

paramètres est détaillée ci-dessous.

5.2.2.1 Influence de l'eau

Dans de nombreux articles, l'eau n'intervient pas dans la cinétique de combustion du coke (e.g., Aguayo et al. (2005); Kanervo et al. (2001); Keskitalo et al. (2006a); Sierra et al. (2010); Tang et al. (2004)). Mais en réalité, pour les expériences d'Arkema, la réactivité du coke augmente après avoir ajouté de l'eau. Elle a un effet significatif sur la régénération du catalyseur. Afin de déterminer l'impact qualitatif et quantitatif de l'eau sur la régénération, des expériences supplémentaires avec et sans eau sont nécessaires.

5.2.2.2 Réactivité du coke

Trois phénomènes concernant la réactivité du coke ont été observés.

Dans certaines expériences, on constate que la combustion du coke proche de l'entrée du réacteur nécessite une plus grande concentration en oxygène et une température plus élevée. Par conséquent, nous en déduisons que la réactivité du coke proche de l'entrée est moins élevée, ce qui correspond à un coke plus dur, avec une structure très graphitique. En fait, certains auteurs (Kanervo et al., 2001; Keskitalo et al., 2006a) ont constaté que la composition du coke varie avec la composition des gaz, et plus le rapport C/H est élevé, plus la combustion du coke est difficile. Pour l'oxydation catalytique du glycérol en acide acrylique dans un réacteur à lit fixe, évidemment la composition du gaz varie le long du réacteur.

Dans les conditions normales, la vitesse de combustion du coke augmente avec la concentration en oxygène. Mais dans une expérience, à certaines positions dans le réacteur, la combustion du coke commence avec une concentration en oxygène faible. Par contre, pour d'autres points, même si la concentration en oxygène a augmenté d'environ trois fois, il n'y a toujours pas de réactions. Ceci est probablement dû là encore aux différentes réactivités des cokes situés à différentes positions dans le réacteur.

Un autre phénomène observé est que dans deux régénérations différentes, avec la même concentration en oxygène, la combustion du coke commence avec des températures de réaction différentes. À nouveau, nous en déduisons que la cinétique (énergie d'activation, constante cinétique) de combustion, donc la réactivité du coke, varie avec les conditions de formation du coke.

5.3 Modélisation du réacteur

Le risque d'emballement de la réaction de combustion du coke est important, et peut conduire à la destruction du catalyseur, voire du réacteur. Notre objectif sera donc de maximiser l'efficacité de l'oxydation du coke tout en garantissant un niveau modéré de température dans le lit.

Afin d'étudier l'influence de différents paramètres du procédé, d'identifier les conditions menant à l'emballement, et enfin, de développer un procédé de combustion optimisé et sûr, un modèle prédictif du procédé est nécessaire.

La régénération du catalyseur met en œuvre à la fois les réactions chimiques et le transport des réactifs et des produits. Certaines études (Kern et Jess, 2005; Müller et al., 2010) montrent que la diffusion de l'oxygène dans les pores influe fortement sur la vitesse effective de combustion du coke. De plus, le profil de concentration du coke au sein d'un grain de catalyseur pendant la combustion peut être non uniforme(Tang et al., 2004).

À l'échelle du réacteur à lit fixe, une zone de réaction mobile migre à travers le réacteur au cours de la régénération. Dans cette zone, la concentration en oxygène tend vers zéro, et la température augmente. Les fronts de chaleur et de matière se déplacent de l'entrée vers la sortie. Ainsi, nous devons tenir compte des profils spatiaux et temporels de concentration en oxygène et en carbone à la fois dans les particules (au niveau microscopique) et dans le lit fixe (niveau macroscopique). Un modèle dynamique bidimensionnel à deux phases est donc développé pour les simulations de la régénération de catalyseur.

5.3.1 Modèle du réacteur à deux phases

Le modèle bidimensionnel à deux phases présenté en 2.1.2 a été utilisé. Bien qu'il existe probablement une résistance au transfert solide-fluide, nous n'avons pas assez de données pour valider un modèle plus complexe. Les résistances aux transferts de matière et de chaleur solide-fluide ont par conséquent été négligées.

5.3.1.1 Bilans de matière

Au sein du grain catalytique, les équations de bilan de matière par constituant s'écrivent :

$$\begin{aligned} N_{s,T}\varepsilon_p\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p} + c_{T,s}\varepsilon_p\frac{\partial x_{s,i}}{\partial t} \\ = \varepsilon_p\frac{1}{r_p^2}\frac{\partial}{\partial r_p}\left(D_e c_{T,s} r_p^2\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p}\right) + \rho_{cata}\sum_{j=1}^{NR}\left[R_j\left(\nu_{ij} - x_{s,i}\sum_{i=1}^{NC}\nu_{ij}\right)\right] \end{aligned} \tag{2.39}$$

En négligeant la résistance au transfert particule-fluide, les conditions aux limites 2.40 pour ces équations deviennent :

$$\begin{aligned} r_p = 0 \qquad & \left.\frac{\partial x_{s,i}}{\partial r_p}\right|_{r_p=0} = 0 \qquad i = 1, ...NC-1 \\ r_p = R_p \qquad & x_{s,i}|_{r_p=R_p} = x_i \end{aligned} \tag{5.1}$$

La condition initiale s'écrit toujours :

$$x_{s,i}|_{t=0} = x_i^0 \qquad i = 1, ...NC-1 \tag{2.41}$$

Il convient également de considérer le bilan de matière du coke dans la particule :

$$\frac{dC_{\text{coke},k}}{dt} = \sum_{j=1}^{NR}\nu_{jk}R_j \tag{5.2}$$

où k est la composition du coke.

La condition initiale pour cette équation s'écrit :

$$C_{\text{coke},k}|_{t=0} = C^0_{\text{coke},k}(z) \tag{5.3}$$

où $C^0_{\text{coke},k}(z)$ est un profil axial de la concentration initiale du coke, et z la coordonnée axiale du réacteur.

Dans le lit, les bilans par constituant sont les suivants :

$$\begin{aligned} uc_T\frac{\partial x_i}{\partial z} + c_T\varepsilon\frac{\partial x_i}{\partial t} \\ = \nabla(D_e c_T \nabla x_i) + \varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\alpha\left(N_i|_{r_p=R_p} - x_i N_T|_{r_p=R_p}\right) \end{aligned} \tag{2.42}$$

avec comme conditions aux limites :

$$\begin{array}{lll} z=0 & \left(uc_T x_i - D_{ax}c_T\dfrac{\partial x_i}{\partial z}\right)\Big|_{z=0} = N_{u,i}|_{z=0} & i=1,...NC-1 \\ z=L & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 & i=1,...NC-1 \\ r=R_{in} & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} = 0 & i=1,...NC-1 \\ r=R & \left.\dfrac{\partial x_i}{\partial r}\right|_{r=R} = 0 & i=1,...NC-1 \end{array} \tag{2.12}$$

et comme conditions initiales :

$$x_i|_{t=0} = x_i^0 \qquad i=1,...NC-1 \tag{2.13}$$

Le bilan global dans la phase gaz s'écrit enfin :

$$\frac{\partial(uc_T)}{\partial z} + \varepsilon\frac{\partial c_T}{\partial t} = \varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\alpha N_T|_{r_p=R_p} \tag{2.43}$$

et sa condition à la limite :

$$z=0 \quad (uc_t)|_{z=0} = \frac{F_{T,in}}{\Omega} \tag{5.4}$$

où Ω est l'aire de la section du tube.
et comme conditions initiales :

$$c_T|_{t=0} = \left(\frac{1}{u}\sum_{i=1}^{NC} N_{u,i}\right)\Big|_{t=0} \tag{5.5}$$

5.3.1.2 Transfert de chaleur

Typiquement, le coke est constitué d'hydrocarbures aromatiques, dont le composant principal est le carbone et hydrogène. Dans cette partie, l'enthalpie de formation du coke est supposé nulle (Ortega et al., 1997).

En substituant l'équation 2.44 dans 2.46, et en considérant que la température du solide et du fluide sont les mêmes, le bilan d'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{P}{R_g T}\sum_{i=1}^{NC}\left(ux_i C_{p,i}\frac{\partial T}{\partial z}\right) + \left[\varepsilon\frac{P}{R_g T}\sum_{i=1}^{NC}(x_i C_{p,i}) + (1-\varepsilon)\,\rho_s C_{p,s}\right]\frac{\partial T}{\partial t} \\ = \nabla\left(\lambda_{lit}\nabla T\right) - \alpha\varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\sum_{i=1}^{NC}\left[\left(\Delta_f H_i^0 + H_i - H_i^0\right)N_i|_{r_p=R_p}\right] \end{aligned} \tag{5.6}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} z = 0 & T|_{z=0} = T_{in} \\ z = L & \left.\dfrac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \\ r = R_{in} & \left.\dfrac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} = 0 \\ r = R & \lambda_{lit} \left.\dfrac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = h_t \left(T_{calo} - T|_{r=R}\right) \end{array} \tag{2.25}$$

La condition initiale est :

$$T|_{t=0} = T_0 \tag{5.7}$$

5.3.2 Paramètres numériques

Les équations du modèle ont été résolues en utilisant le logiciel gProms. Pour la discrétisation spatiale, la méthode des différences finies a été utilisée avec un schéma de discrétisation centré à trois points, en raison de la présence de termes de second ordre dans les équations. Par ailleurs, l'existence de termes convectifs impose une borne supérieure sur la taille des intervalles, au delà de laquelle le calcul diverge.

5.3.2.1 Discrétisation du domaine

La précision du calcul peut être améliorée par l'augmentation du nombre de points discrétisés du domaine et la diminution de la tolérance du calcul. Cependant, comme le modèle est dynamique, bidimensionnel et à deux phases, le nombre d'équations à résoudre, et donc le temps de calcul, serait trop important. L'objectif de cette partie est de trouver une bonne discrétisation du domaine et une tolérance de calcul suffisante, avec un compromis acceptable entre précision et temps de calcul.

Les méthodes de discrétisation décrites sont généralement basées sur une grille uniforme. Mais pour de nombreux problèmes, les grilles uniformes ne sont pas adaptées. Une grille non uniforme peut être spécifiée par une transformation mathématique. Le logiciel gProms permet d'utiliser des grilles non-uniformes générées par les deux transformations suivantes :

— Une transformation logarithmique pour placer plusieurs points près de la borne inférieure du domaine. Ceci peut être représenté par l'équation suivante :

$$\hat{z} = \frac{\ln(\alpha z + 1)}{\ln(\alpha + 1)} \tag{5.8}$$

avec α une valeur positive, qui correspond à la spécification de la distribution du domaine.

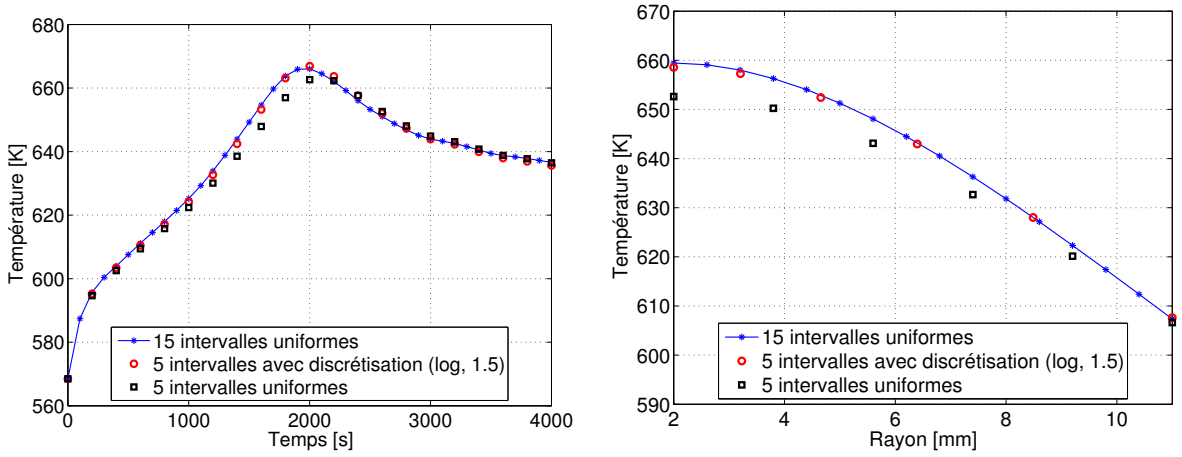
— Une transformation exponentielle pour, à l'inverse, positionner plus de points au voisinage de la borne supérieure du domaine. La forme de la transformation est :

$$\hat{z} = \frac{e^{\alpha z} - 1}{e^{\alpha} - 1} \tag{5.9}$$

La figure 5.2 présente les résultats de simulation pour différents maillages. Dans le cas d'un maillage uniforme, le calcul peut avoir une bonne précision avec 15 intervalles suivant la direction radiale, mais le calcul avec 5 intervalles est beaucoup moins précis. Cependant, dans le cas d'un maillage non uniforme, avec une discrétisation logarithmique (équation 5.8 avec $\alpha = 1,5$), et

donc plus de points vers le centre du tube, 5 intervalles sont suffisants pour avoir une précision de calcul équivalente.

Il est à noter que souvent, il faut disposer plus de points où les gradients sont élevés. Par contre, dans notre cas, une disposition de plus de points proches du centre du réacteur où les gradients sont faibles mène à un résultat plus précis.



(a) z=0,0941m, r=0.002m

(b) z=0,0941m, t=1700s

FIGURE 5.2 – Comparaison des précisions de calcul pour différents intervalles de discrétisation et différentes tolérances de calcul (lignes continues : tolérance de 10^{-6}, points : tolérance de 10^{-4}).

Maillage particule	Maillage radial réacteur α (discrétisation log(α))		
α (discrétisation exp(α))	1	1,5	2
1	2,44	1,70	1,89
1,5	2,38	1,63	1,86
2	2,58	1,76	1,95

TABLE 5.4 – Écarts entre les résultats de calcul par rapport aux résultats précis (15 intervalles uniformes), pour la température au centre du tube à z=0,941 et t=1700s)(n_r=5, n_{rp}=7)

Concernant le maillage radial d'un grain de catalyseur, l'utilisation d'un maillage non uniforme, avec une discrétisation exponentielle (équation 5.9), donc plus de points au voisinage de la surface de la particule, est nécessaire pour avoir une bonne qualité de résultats. Différents types de maillages dans la direction radiale du réacteur et la direction radiale du grain sont testés pour un nombre de points fixé. Les résultats sont comparés avec ceux qui sont assez précis (calculés avec le plus possible de points discrétisés : 15 avec un maillage uniforme). Les écarts entre le calcul avec différents maillages et les résultats précis sont présentés dans le Tableau 5.4. On choisit ensuite la meilleure combinaison possible (soit un maillage exponentiel avec α =1,5 pour la particule et un maillage logarithmique avec α =1,5 pour la discrétisation radiale du réacteur. Par ailleurs, une discrétisation axiale de 100 intervalles uniformes est utilisée.

5.3.2.2 Précision du calcul

La diminution des tolérances absolue et relative peut augmenter la précision du calcul, mais elle augmente également le temps de calcul, surtout pour un problème assez complexe comme ici.

Une comparaison de l'effet des différentes discrétisations sur les temps de calcul et les précisions a été effectuée et présentée sur la figure 5.2. Les traits continus correspondent à 15 intervalles de discrétisation et une tolérance de 10^{-6}, les points à une discrétisation non uniforme et une tolérance de 10^{-4}. Elle montre qu'une tolérance de 10^{-4} est suffisante.

5.3.2.3 Mise en équation sous gProms

Approche en douceur

Dans le cas où la vitesse de réaction est rapide, il faut élargir un peu les bornes des variables définies dans gProms (-0,1 à 1,1 pour la fraction molaire par exemple) pour faciliter le calcul. Par contre, le risque d'avoir une élévation à la puissance n avec $n < 1$ d'une quantité x_{O_2} nulle ou négative dans les modèles cinétiques pendant le calcul existe. Pour éviter ce problème, un développement pour $x_{O_2}^n$ est utilisé. Il est donné par l'expression suivante :

$$\left[\left(\frac{x_{O_2} + |x_{O_2}|}{2}\right)^2 + \omega^2\right]^{n/2} - \omega^n \tag{5.10}$$

où $\omega \ll x_{O_2,in}$ ($x_{O_2,in}$ est la fraction molaire d'oxygène d'alimentation), ici $\omega = 10^{-4}$.

Réduction de l'index

Le bilan de matière total ne fait pas intervenir de dérivées radiales ; il n'y a donc pas lieu de définir de conditions aux limites radiales. Pour les points à la paroi et au centre, il faut fournir la condition initiale pour la température puisqu'elle a une dérivée temporelle. Dans ce cas, le nombre de conditions initiales est supérieur au nombre d'équations différentielles (ou le nombre de conditions initiales fourni est supérieur au nombre requis). Si on ne définit pas les conditions initiales pour la température au centre et à la paroi, l'index du problème sera de 2. Bien que gProms soit capable de réduire les problèmes d'index automatiquement, il est généralement préférable de développer des modèles d'index 1. En effet, la réduction automatique de l'index nécessite de très nombreux calculs et par conséquent augmente considérablement le temps de calcul.

Pour résoudre le problème d'index élevé ou le problème de la condition initiale, nous avons ajouté le terme $\dfrac{\partial T}{\partial t}$ à chaque terme de l'équation 6.12 (conditions aux limites pour la température au centre du tube et à la paroi). Soient :

$$\begin{aligned} r = R_{in} \qquad & \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R_{in}} + \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} \\ r = R \qquad & \lambda_{lit} \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} + \frac{\partial T}{\partial t} = h_t \left(T_{calo} - T|_{r=R}\right) + \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned} \tag{5.11}$$

Cette opération ne change pas les équations, mais permet dans ce cas, de fournir la condition initiale pour la température à la paroi et au centre du réacteur, de sorte que le nombre de conditions initiales fournies soit égal au nombre requis.

5.4 Modèles cinétiques et identification des paramètres inconnus

Certains paramètres du modèle présenté en 5.3 doivent être identifiés à partir des mesures expérimentales. Il s'agit des paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel, énergie d'activation, ordre de réaction), de la concentration initiale du coke et sa composition, du diamètre des pores du catalyseur, des coefficients de transfert de chaleur du lit, et de la pression à la sortie du réacteur.

Comme nous l'avons vu en 5.1.1, le coke présente des profils spatiaux de concentration et composition non uniformes. Cependant, en raison de la complexité du mécanisme de formation du coke et de la quantité limitée de données expérimentales, il est presque impossible de développer un modèle exhaustif. Des hypothèses et des simplifications du modèle sont donc nécessaires. Dans cette section, plusieurs schémas réactionnels, modèles cinétiques et conditions initiales du coke sont étudiés. Nous considérons d'abord que le coke est constitué uniquement de carbone. Compte tenu des résultats insatisfaisants, la composition en hydrogène et oxygène sont ensuite prises en compte.

Dans un premier temps, pour tester le schéma réactionnel et le modèle cinétique, une seule expérience est utilisée pour l'identification des paramètres inconnus (expérience SF_ 161012). Si les résultats de la prédiction du modèle sont en bon accord avec les mesures expérimentales, l'ensemble des mesures expérimentales est ensuite utilisé.

5.4.1 Composition du coke : C (Modèle cinétique 1)

Dans cette partie, en accord avec la majorité des publications sur le sujet, nous supposons que le coke est constitué uniquement de carbone. Le carbone réagit directement avec l'oxygène pour produire le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2), selon les deux réactions suivantes (Kanervo et al., 2001; Keskitalo et al., 2006a) :

$$\begin{aligned} \mathrm{C} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{CO} \\ \mathrm{C} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{CO_2} \end{aligned}$$

avec les modèles cinétiques :

$$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left[-\frac{E_{CO}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][C][O_2]^{n_{CO}} \tag{5.12}$$

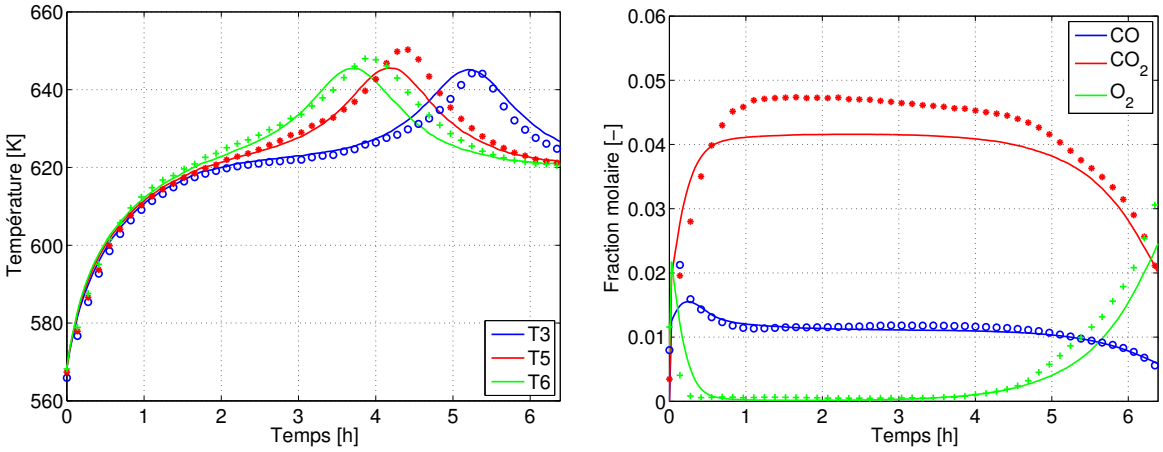
$$r_{CO_2} = k_{0,CO_2} \exp\left[-\frac{E_{CO_2}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][C][O_2]^{n_{CO_2}} \tag{5.13}$$

La concentration initiale du coke n'étant pas mesurable, elle est considérée comme un paramètre inconnu et doit être identifiée.

Cas 1

Dans un premier temps, la concentration initiale du coke est supposée uniforme le long du réacteur.

Les mesures expérimentales de la température aux différentes positions du réacteur (figure 5.1) et des fractions molaires des gaz en sortie sont comparées aux prédictions du modèle sur les



(a) Température à r=0 et pour 3 position axiales

(b) Fractions molaires sans l'eau (à z=L)

FIGURE 5.3 – Comparaisons entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales (SF_161012) pour les profils de température et des fractions molaires en sortie (Modèle cinétique 1 - cas 1)

figures 5.3. Ces figures montrent que les prédictions du modèle ne concordent pas bien avec les mesures expérimentales. Il y a un écart évident sur la prédiction de la concentration du CO_2, ou bien sur le bilan d'oxygène (selon la figure 5.3(b)).

Deux explications principales pour cet écart peuvent être avancées :

— La présence d'une erreur de mesure expérimentale.

— Le schéma réactionnel ou le modèle cinétique n'est pas cohérent avec la réalité ; l'hydrogène dans le coke n'est pas négligeable.

Cas 2

Nous avons vu qu'il y a un écart entre la simulation et les mesures sur le bilan d'oxygène présenté sur la figure 5.3(b). Dans le cas où l'écart serait dû à une erreur de mesure sur le débit d'alimentation en oxygène (7,7 Nl/h mesuré), le débit équivalent est recalculé à partir des mesures de concentrations d'O_2, CO et CO_2 en sortie (Figure 5.4), en supposant que le coke est composé uniquement de carbone, que le débit total et le débit partiel d'azote sont constants et qu'il n'y a pas d'accumulation d'oxygène (ou de produits intermédiaires) dans le réacteur.

En examinant l'évolution du profil de température mesurée au cours du cycle de production (le pic de chaleur se déplace moins vite près de l'entrée) et les mesures de la concentration du coke à l'échelle du laboratoire (voir la figure 5.5), on peut penser que la concentration du coke initiale n'est pas uniforme le long du réacteur. Une évolution linéaire de la concentration du coke initiale sur l'axe a été proposé :

$$[C]_0 = C_1 - C_2 z \tag{5.14}$$

avec z la position axiale du réacteur. C_1 et C_2 sont des constantes qui seront identifiées à partir des mesures expérimentales.

Les prédictions de la température aux différentes positions axiales du réacteur et des fractions molaires des gaz en sortie sont comparées à celles des mesures expérimentales sur la figure 5.6. Avec le débit d'alimentation de l'oxygène recalculé (figure 5.4), la prédiction du modèle concorde bien avec les mesures expérimentales.

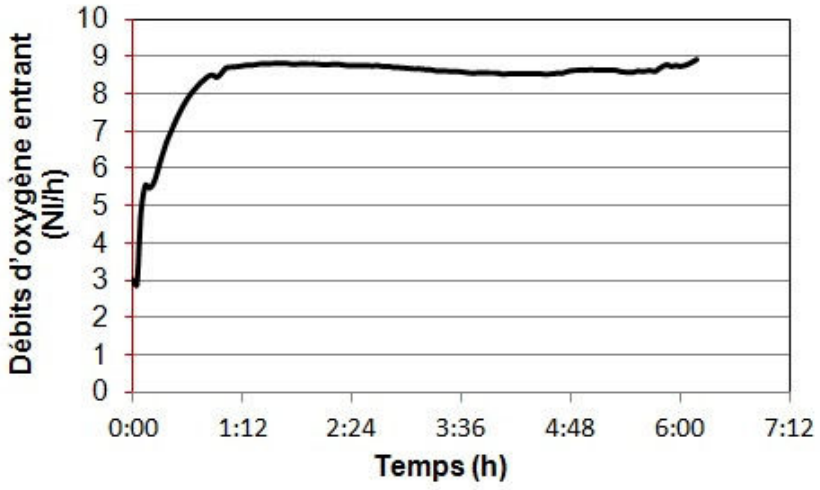


FIGURE 5.4 – Débit d'alimentation en oxygène équivalent calculé à partir de O_2, CO et CO_2 mesurées en sortie (SF_ 161012)

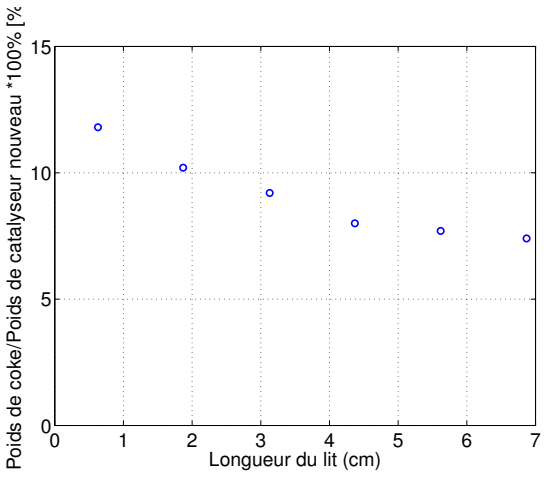
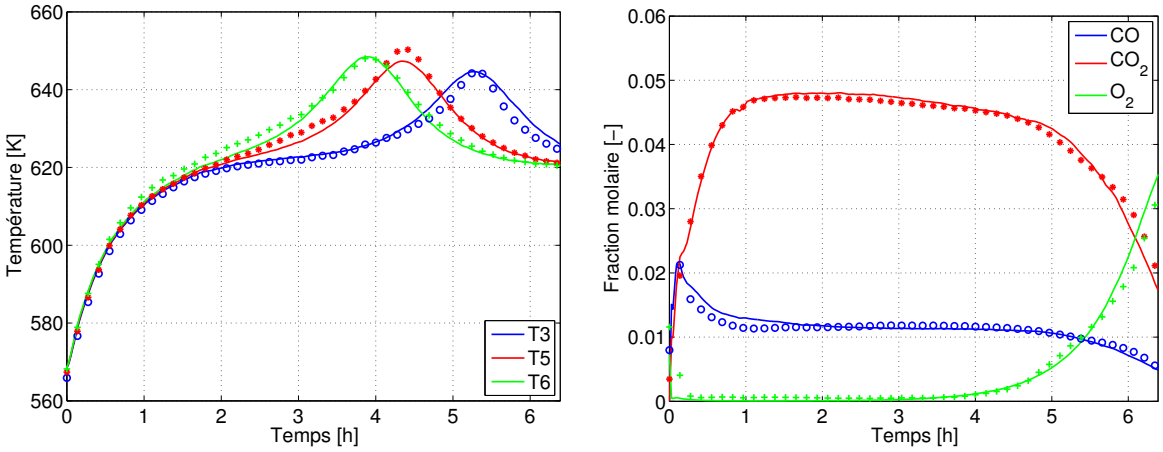


FIGURE 5.5 – Concentration du coke mesurée dans un réacteur à l'échelle du laboratoire (après une production de 24 h)



(a) Température à r=0 et pour 3 position axiales

(b) Fractions molaires sans l'eau(à z=L)

FIGURE 5.6 – Comparaisons entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales (SF_ 161012) (pour les profils de température et des fractions molaires de CO et CO_2 en sortie) (Modèle cinétique 1 - cas 2)

La validation de ce modèle est basée sur l'hypothèse de l'existence d'une erreur de mesure non négligeable. Cependant, après discussion avec le partenaire industriel en charge des mesures, cette hypothèse parait peu probable. Nous considérons donc que l'écart trouve son origine dans l'imprécision du modèle, et proposons dans ce qui suit d'autres modèles cinétiques.

5.4.2 Composition du coke : CH_x (Modèle 2)

La figure 5.4 montre que le débit d'oxygène équivalent (calculé à partir des mesures de O_2, CO et CO_2) est inférieur au débit d'entrée pour les 30 premières minutes, puis supérieur ensuite. Une raison possible serait la consommation de l'oxygène par l'hydrogène(en supposant une composition du coke de type CH_x), l'oxygène contenu dans l'eau n'étant pas utilisé pour calculer le débit de l'oxygène équivalent en sortie (car non mesuré). On peut également avancer l'hypothèse d'une accumulation de l'oxygène (oxydation préliminaire du constituant lourd en des produits intermédiaires) dans le coke d'abord, et ensuite continue d'être oxydé en CO et CO_2

Pour traduire ces hypothèses, le schéma réactionnel ci-dessous est utilisé (Kanervo et al., 2001; Keskitalo et al., 2006a) :

$$\begin{aligned} \mathrm{C} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{CO^*} \\ \mathrm{CO^*} &\longrightarrow \mathrm{CO} \\ \mathrm{CO^*} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{CO_2} \\ \mathrm{H} + \frac{1}{4}\mathrm{O_2} &\longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_2O} \end{aligned}$$

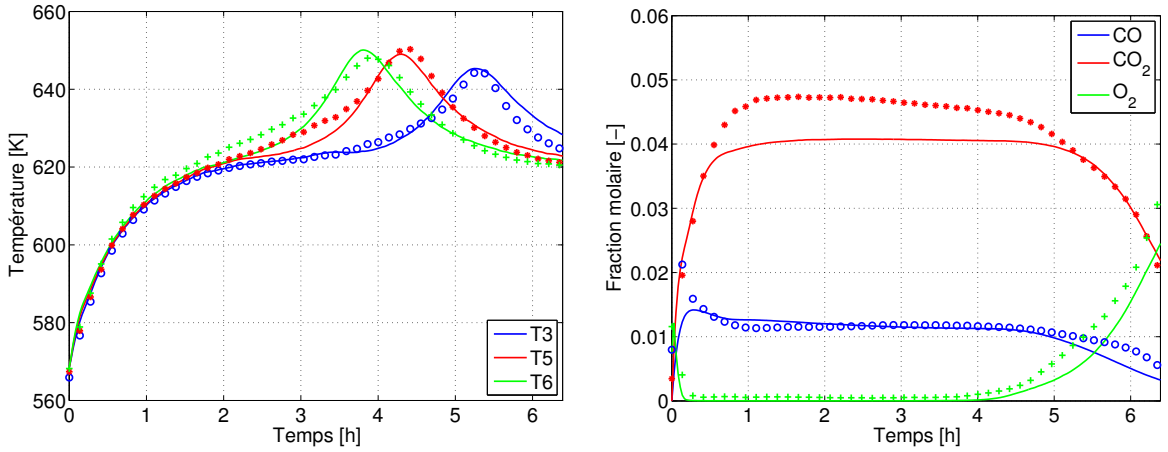
avec les modèles cinétiques suivants :

$$r_{CO^*} = k_{0,CO^*} \exp\left[-\frac{E_{CO^*}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][C][O_2]^{n_{CO^*}} \tag{5.15}$$

$$r_{CO} = k_{0,CO} \exp\left[-\frac{E_{CO}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][CO^*] \tag{5.16}$$

$$r_{CO_2} = k_{0,CO_2} \exp\left[-\frac{E_{CO_2}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][CO^*][O_2]^{n_{CO_2}} \tag{5.17}$$

$$r_{H_2O} = k_{0,H_2O} \exp\left[-\frac{E_{H_2O}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][H][O_2]^{n_{H_2O}} \tag{5.18}$$



(a) Température à r=0 et pour 3 position axiales

(b) Fractions molaires

FIGURE 5.7 – Comparaisons entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales (SF_ 161012) (pour les profils de température et les fractions molaires de CO et CO_2 en sortie) (Modèle 2)

La figure 5.7 présente une comparaison des résultats de simulations avec les mesures expérimentales après identification des paramètres inconnus. Pour le profil de température au centre du tube, l'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant. Cependant, pour le profil de concentration en CO_2 à la sortie du réacteur (ou le bilan sur l'oxygène), l'écart entre les résultats de prédiction et les mesures expérimentales est important. Ce modèle n'est donc pas approprié pour notre cas.

5.4.3 Composition du coke : CH_xO_y (Modèle 3)

Une possibilité pour expliquer l'augmentation du débit d'oxygène équivalent en sortie, au delà du débit d'alimentation, est qu'il soit présent dans le coke. Le profil temporel observé serait alors dû à une oxydation de l'hydrogène contenu dans le coke plus rapide que celle du carbone (Nakasaka et al., 2012).

Avec plusieurs constituants dans le coke, l'établissement d'un modèle cinétique devient plus complexe. Une connaissance du chemin précis de l'oxydation du coke est presque impossible dans notre cas. Par conséquent, le travail de cette partie est de développer un modèle approximatif de réaction qui permet de prédire les mesures expérimentales. Pour simplifier le problème, l'oxygène du coke est supposé n'être consommé que pour former du CO_2 avec le carbone du coke.

Modèle 3a

Dans un premier temps, les vitesses de consommation de [C], [H] et [O] du coke sont supposées complètement indépendantes. Les enthalpies de formation de [C], [H] et [O] sont supposées nulles. Le schéma réactionnel proposé est le suivant :

$$\begin{aligned} [C] + \frac{1}{2}O_2 &\longrightarrow CO \\ [C] + O_2 &\longrightarrow CO_2 \\ [H] + \frac{1}{4}O_2 &\longrightarrow \frac{1}{2}H_2O \\ [O] + [C] + \frac{1}{2}O_2 &\longrightarrow CO_2 \end{aligned}$$

Les modèles cinétiques correspondants sont :

$$r_{C-CO} = k_{0,C-CO} \exp\left[\frac{-E_{C-CO}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][C][O_2]^{n_{C-CO}} \tag{5.19}$$

$$r_{C-CO_2} = k_{0,C-CO_2} \exp\left[\frac{-E_{C-CO_2}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][C][O_2]^{n_{C-CO_2}} \tag{5.20}$$

$$r_{H_2O} = k_{0,H_2O} \exp\left[\frac{-E_{H_2O}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][H][O_2]^{n_{H_2O}} \tag{5.21}$$

$$r_{[O]} = k_{0,[O]} \exp\left[\frac{-E_{[O]}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][O][O_2]^{n_{[O]}} \tag{5.22}$$

Les résultats de l'identification des paramètres montrent que la stœchiométrie de l'élément chimique [O] (y) est supérieure à 1, ce qui n'est pas possible. On propose donc de modifier ce modèle en considérant la vitesse de consommation de [O] proportionnelle à la vitesse de consommation du carbone selon le rapport stœchiométrique :

$$r_{[O]} = y\left(r_{CO} + r_{CO_2} + r_{[O]}\right) \tag{5.23}$$

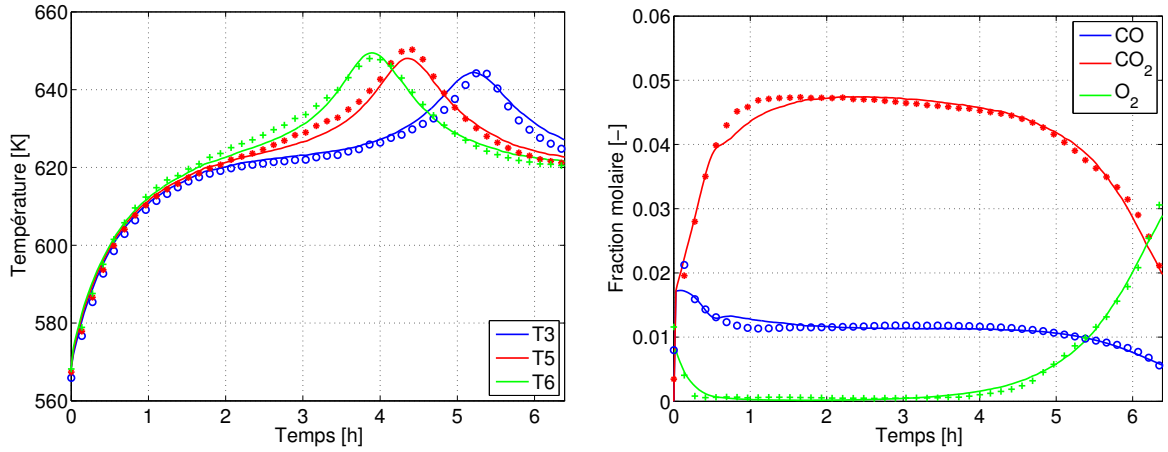
L'identification (pour 'SF_ 161012') conduit à la composition et à la répartition suivantes :

$$[CH_{0,39}O_{0,37}]_0 = 7,61 - 3,04z \quad (mol/\mathrm{kg}_{cata})$$

Les mesures expérimentales de la température aux différentes positions du réacteur et de la fraction molaire des gaz en sortie pour l'expérience 'SF_ 161012' sont comparées aux prédictions du modèle sur la Figure 5.8. Les prédictions du modèle concordent bien avec les mesures expérimentales.

Modèle 3b

L'oxygène dans le coke est lié à un atome de carbone, et la vitesse de combustion du carbone ainsi lié est probablement différente de la vitesse de combustion du carbone non lié. Les hypothèses suivantes sont donc proposées : (i) la vitesse de consommation de [H] est indépendante du carbone, (ii) le carbone est présent sous deux formes : [C] et [CO].



(a) Température à r=0 et pour 3 position axiales

(b) Fractions molaires CO et CO_2 en sortie

FIGURE 5.8 – Comparaisons entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales (SF_ 161012 , modèle 3a)

Le schéma réactionnel suivant peut alors être proposé :

$$\begin{aligned} [C] + \frac{1}{2}O_2 &\longrightarrow CO \\ [C] + O_2 &\longrightarrow CO_2 \\ [CO] + \frac{1}{2}O_2 &\longrightarrow CO_2 \\ [H] + \frac{1}{4}O_2 &\longrightarrow \frac{1}{2}H_2O \end{aligned}$$

Les modèles cinétiques sont les mêmes que pour le modèle 3a sauf :

$$r_{[CO]} = k_{0,[CO]} \exp\left[-\frac{E_{[CO]}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right][CO][O_2]^{n_{[CO]}} \tag{5.24}$$

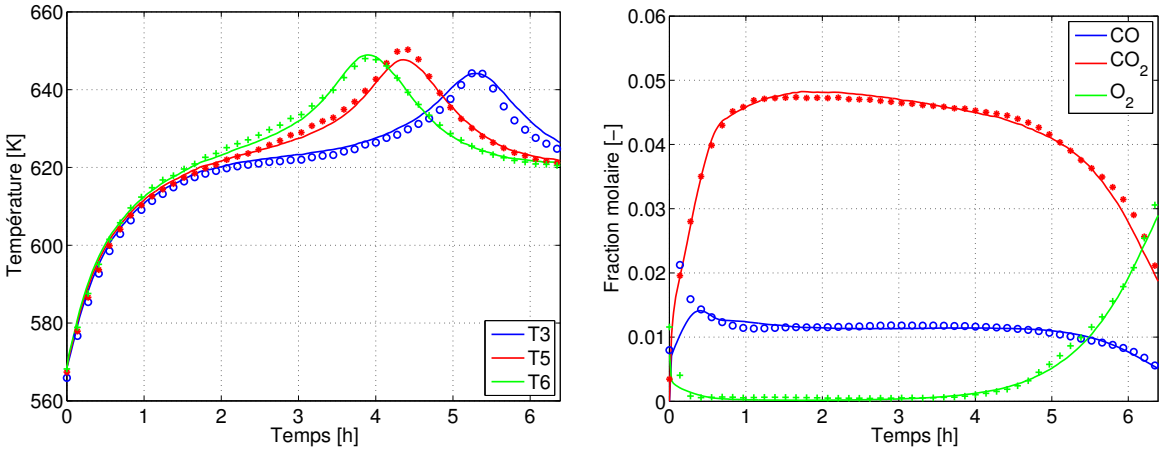
En utilisant ce modèle, on obtient après identification (pour 'SF_ 161012') :

$$[CH_{0,20}O_{0,26}]_0 = 8,03 - 3,63z \quad (mol/\mathrm{kg}_{cata})$$

La figure 5.9 présente une comparaison des résultats de simulations aux valeurs expérimentales, pour le profil de température au centre du tube. La prédiction du modèle concorde bien avec les mesures expérimentales, et le modèle 3b (avec une fonction objectif de -1337) est meilleur que le modèle 3a (Fonction objectif : 697,7). On peut s'en rendre compte visuellement sur la figure 5.9.

L'ensemble des paramètres inconnus sont ensuite identifiés avec l'ensemble des mesures expérimentales. On ne tiendra pas ici compte de la potentielle variation de l'énergie d'activation avec la composition du coke (Aguayo et al., 2005; Sierra et al., 2010).

Les figures 5.10 et 5.11 présentent une comparaison des résultats du calcul obtenus aux mesures expérimentales pour cinq régénérations. Pour les expériences SF1, SF2 et SF4, la température du fluide caloporteur augmente progressivement pendant les deux premières heures, les compositions du gaz et le débit d'alimentation sont constants. Bien que ces trois régénérations



(a) Température à r=0 pour 3 positions axiales

(b) Fractions molairesde CO et CO_2 en sortie

FIGURE 5.9 – Comparaisons entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales (SF_161012, modèle 3b)

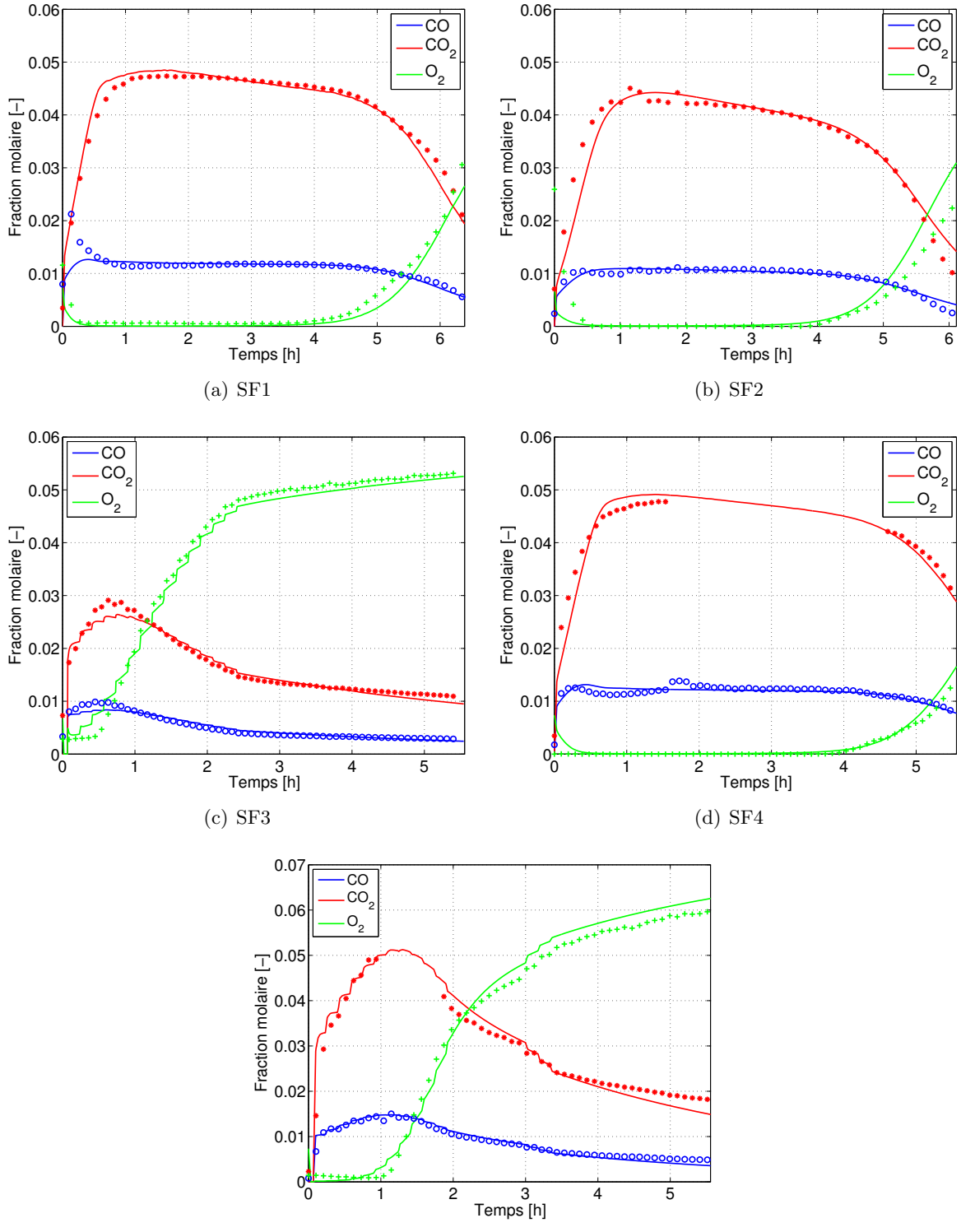
soient effectuées avec les mêmes conditions opératoires, afin d'identifier les conditions initiales moyennes du coke, toutes les trois ont été utilisés pour l'identification des paramètres. Pour les expériences SF3 et SF5, la température du fluide caloporteur est constante, les compositions du gaz et le débit d'alimentation augmentent progressivement avec le temps.

L'accord avec les mesures expérimentales est très satisfaisant. Le modèle est capable de prédire correctement l'évolution du profil de température et des concentrations en oxygène, CO et CO_2 en sortie du réacteur.

Un des points les plus importants à noter est que le modèle cinétique permet de calculer la concentration et la composition initiale du coke à partir des données expérimentales. Le profil de concentration est estimé à partir de l'évolution du profil de température au cours du cycle de production. La composition initiale est estimée à partir des profils de concentrations en oxygène, CO et CO_2 en sortie du réacteur. Les résultats de l'identification des paramètres montrent la présence non négligeable d'hydrogène et d'oxygène dans le coke.

Les valeurs des paramètres sont présentées dans le Tableau 5.5. La nature du coke, sa quantité et sa répartition axiale sont des données cruciales pour le développement d'un procédé de régénération sûr et fiable. La concentration et la composition du coke initiale moyenne calculées sont données par la relation suivante :

$$[CH_{0,47}O_{0,43}]_0 = 7,7 - 4,0z \quad (mol/\mathrm{kg}_{cata})$$



(a) SF1

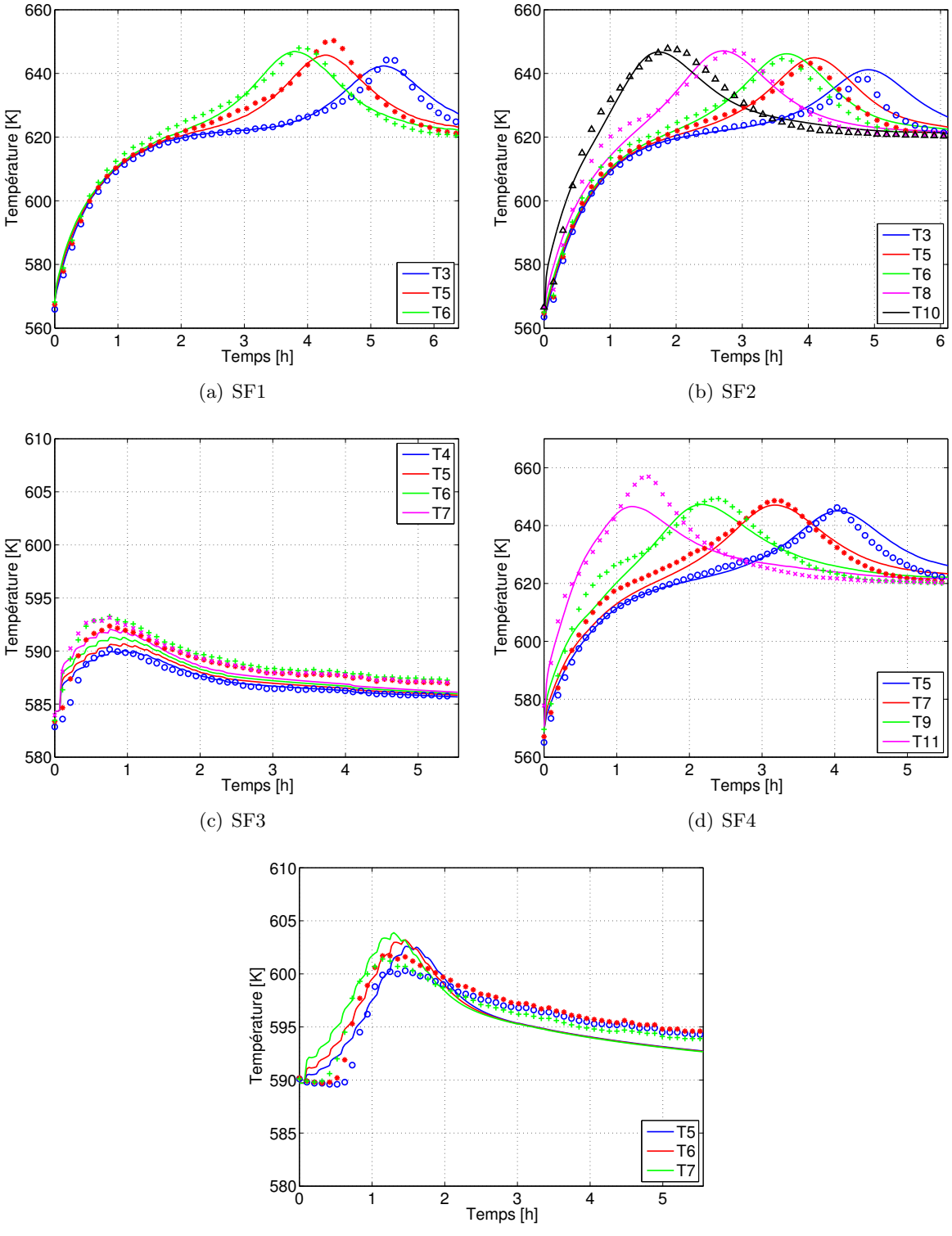
(b) SF2

(c) SF3

(d) SF4

(e) SF5

FIGURE 5.10 – Comparaison des résultats de calcul des fractions molaires du CO, du CO_2 et de l'oxygène en sortie du réacteur aux mesures expérimentales



(a) SF1

(b) SF2

(c) SF3

(d) SF4

(e) SF5

FIGURE 5.11 – Comparaison des résultats de calcul des températures au centre du tube à différentes positions axiales aux mesures expérimentales

TABLE 5.5 – Résultats des paramètres identifiés

C_1^1	8,57	C_2^1	4,46	x^1	0,488	y^1	0,359
C_1^2	7,27	C_2^2	4,35	x^2	0,966	y^2	0,365
C_1^3	7,24	C_2^3	4,43	x^3	0,131	y^3	0,554
C_1^4	8,37	C_2^4	4,70	x^4	0,454	y^4	0,353
C_1^5	6,83	C_2^5	2,10	x^5	0,304	y^5	0,513
$k^0_{[CO]}$	$1{,}17.10^{-4}$	$k^0_{[C],\,CO}$	$1.07.10^{-4}$	$k^0_{[C],\,CO_2}$	$1.50.10^{-4}$	$k^0_{H_2O}$	$6.18.10^{-4}$
$E_{[CO]}$	$1{,}97.10^5$	$E_{[C],\,CO}$	$1{,}02.10^5$	$E_{[C],\,CO_2}$	$1{,}32.10^5$	E_{H_2O}	$6{,}80.10^4$
$n_{[CO]}$	0,323	$n_{[C],\,CO}$	0,0844	$n_{[C],\,CO_2}$	0,112	n_{H_2O}	1,13
P^1_{out}	2,64	P^2_{out}	2,61	P^3_{out}	2,66	P^4_{out}	2,67
P^5_{out}	2,66	d_p	$8{,}84.10^{-9}$	a_1	74,1	b_1	7,54

5.5 Optimisation de la régénération du catalyseur

Après la modélisation du réacteur de régénération du catalyseur, nous nous intéressons dans cette partie à son optimisation. Comme la régénération du catalyseur fait partie du cycle de production de l'acroléine à partir du glycérol, plus court est le temps de régénération, plus grande sera l'efficacité de la production de l'acroléine pour un cycle.

La vitesse de la régénération du catalyseur dépend d'une part de la fraction molaire de l'oxygène en entrée et du débit d'alimentation (comme l'oxygène est un des réactifs principaux) ; d'autre part, elle dépend de la température du caloporteur. Une fois la réaction commencée, un front de combustion et un front thermique se forment et se déplacent le long du lit fixe. On peut normalement accélérer la vitesse de la régénération en augmentant la température du fluide caloporteur ou la concentration de l'oxygène et le débit d'alimentation. Cependant, dans les cas où un ou plusieurs de ces facteurs sont assez élevés, la combustion sera très rapide, et par conséquent, la chaleur de réaction conduira à une élévation de température non amortie, ce qui peut endommager le catalyseur et le réacteur.

L'objectif est de déterminer les conditions opératoires nécessaires à son fonctionnement optimal. Il s'agit plus spécifiquement de déterminer l'ensemble des variables de décision qui permet de minimiser un critère de performance donné (le temps de la régénération nécessaire ou la concentration du coke pour un temps fixé) sous des contraintes spécifiées (particulièrement en maintenant strictement la température du réacteur sous une limite fixée).

Des optimisations sur les conditions opératoires pour plusieurs cas sont étudiées dans cette partie.

5.5.1 Formulation générale du problème d'optimisation

Dans le cas le plus général, le problème d'optimisation peut être formulé comme suit :

$$\min_{\mathbf{u}(t),t_f} \{J(\mathbf{u}) = \varphi\left[\mathbf{x}(t_f), t_f\right]\} \tag{5.25}$$

Soumis à :

$$\begin{array}{c}\text{Equations du modèle}\\ \text{Contraintes}\end{array} \tag{5.26}$$

où $\mathbf{u}$ est l'ensemble des variables de décision, $\mathbf{x}$ le vecteur des états du système et t_f le temps final.

Dans notre cas, le critère de performance peut être défini comme étant le temps de régénération nécessaire à l'obtention d'une concentration maximale donnée du coke, ou bien la concentration du coke pour un temps final fixé. Les variables de décision étudiées peuvent être la température du fluide caloporteur, la température d'alimentation, la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation, le débit d'alimentation et/ou le débit (ou bien le taux) de recyclage.

Quant aux contraintes, elles sont constituées par les valeurs limites des conditions opératoires et du point chaud :

$$T_{max}(t) \leq 680(K) \tag{5.27}$$

Il s'agit ici d'une contrainte sur la température qui porte sur toute la longueur du réacteur et sur tout le temps.

Le problème d'optimisation peut être donc la minimisation de la concentration maximale du coke dans le réacteur pour un temps final (t_f) fixé et est alors formulé comme suit :

$$\min_{u(t)} \{C_{\text{coke,max}}(t_f)\} \tag{5.28}$$

Soumis à :

$$\begin{gathered} \text{Equations du modèle} \\ T_{max}(t) \leq 680(K) \\ \text{D'autre contraintes} \end{gathered} \tag{5.29}$$

Après une pré-étude, le temps final est fixé à 16000 s.

Par ailleurs, le modèle utilisé est celui identifié dans la section 5.4.3 avec les valeurs des paramètres du tableau 5.5. La valeur moyenne de la concentration et de la composition initiales du coke utilisées dans cette étude sera fournie par :

$$[CH_{0,47}O_{0,43}]_0 = 7,7 - 4,0z \quad (\text{mol/kg}_{\text{cata}}) \tag{5.30}$$

Pour résoudre les problèmes d'optimisation, l'application gOpt de gProms a été utilisée.

5.5.2 Cas 1 : conditions opératoires constantes

Dans ce cas, nous cherchons des conditions opératoires optimales de fonctionnement qui sont constantes dans le temps, mais le modèle du réacteur est dynamique. Les variables de décision choisies sont la température du fluide caloporteur (T_c), la température d'alimentation (T_{in}), la fraction molaire de l'oxygène dans l'alimentation ($f_{O_2,in}$) et le débit d'alimentation (VVH).

5.5.2.1 Formulation du problème d'optimisation

Le problème d'optimisation peut être formulé comme suit :

$$\min_{f_{O_2,\text{in}},\text{VVH},T_c,T_{in}} \{J = C_{\text{coke,max}}(t_f)\} \tag{5.31}$$

Soumis à :

$$\begin{gathered} \text{Equations du modèle} \\ T_{max}(t) \leq 680 \\ 550 \leq T_c \leq 630 \\ 540 \leq T_{in} \leq 610 \\ 0,01 \leq f_{O_2,\text{in}} \leq 0,09 \\ 400 \leq \text{VVH} \leq 1400 \end{gathered} \tag{5.32}$$

où $C_{\text{coke,max}}(t)$ est la concentration maximale du coke dans le réacteur. Au temps t_f, elle se trouve généralement au centre des grains de catalyseur situés à la sortie du réacteur et à côté de la paroi du tube, mais si la température de l'alimentation est très faible, il est possible qu'elle se trouve à l'entrée du réacteur.

La résolution, sous gProms, du problème d'optimisation défini ci-dessus pose souvent des problèmes. Par exemple, la température va violer sa contrainte au cours de la minimisation de la concentration du coke et finalement le calcul ne convergera pas. Pour résoudre ce problème, un terme sur la contrainte sur la température a été ajouté à la fonction objectif (eq. 5.33).

Dans ce cas, un dépassement faible de la limite de la température (680 K) est acceptable. Ceci peut être contrôlé par un coefficient multiplicatif sur le terme de dépassement de température dans J (fixé ici à 10 afin d'avoir un ordre de grandeur comparable entre les deux termes à t_f si la température dépasse la limite). Un dépassement de la contrainte de température est alors autorisé, soit $T_{max}(t) \leq 680 + \varepsilon$. La fonction objectif est multipliée par 10^4 pour augmenter sa sensibilité, de sorte que la séquence d'optimisation puisse aboutir.

Le problème d'optimisation est devient :

$$\min_{f_{O_2,in},\text{VVH},T_c,T_{in}} \left\{ J = [C_{\text{coke,max}}(t_f) + 10y(t_f)] \times 10^4 \right\} \tag{5.33}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle} \\ \dot{y} = \left[\frac{\max(0, T_{\max}(t) - 680)}{273}\right]^2 ; \quad & y(0) = 0 \\ & y(t_f) \leq \varepsilon \\ & 550 \leq T_c \leq 630 \\ & 540 \leq T_{in} \leq 610 \\ & 0,01 \leq f_{O_2,in} \leq 0,09 \\ & 400 \leq \text{VVH} \leq 1400 \end{aligned} \tag{5.34}$$

avec ε la valeur de dépassement autorisé.

5.5.2.2 Résultats de l'optimisation

Le tableau 5.6 présente les valeurs optimales des paramètres opératoires, de la fonction objectif et de la concentration maximale de coke au temps final.

Table 5.6 – Résultats de l'optimisation – Cas 1

VVH (h^{-1})	$f_{O_2,in}$	T_{in} (K)	T_c (K)	J	$C_{\text{coke,max}}(t_f)$ (mol/kg_{cata})
672,9	0,0314	563,0	592,6	3613	3,61

La figure 5.12 présente les profils de la concentration maximale du coke dans le réacteur ($C_{\text{coke,max}}(t)$) et le taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps. Elle montre que la conversion de l'oxygène commence à diminuer après une heure, et le front se déplace très lentement. Une concentration élevée du coke se trouve dans le réacteur au temps final. L'efficacité de la régénération du catalyseur dans ce cas est donc très faible.

La figure 5.13 présente la température maximale du réacteur en fonction du temps. Elle montre que le domaine de variation de la température est acceptable, et le point chaud se produit au début de la régénération du catalyseur. Une combustion plus efficace conduira globalement à

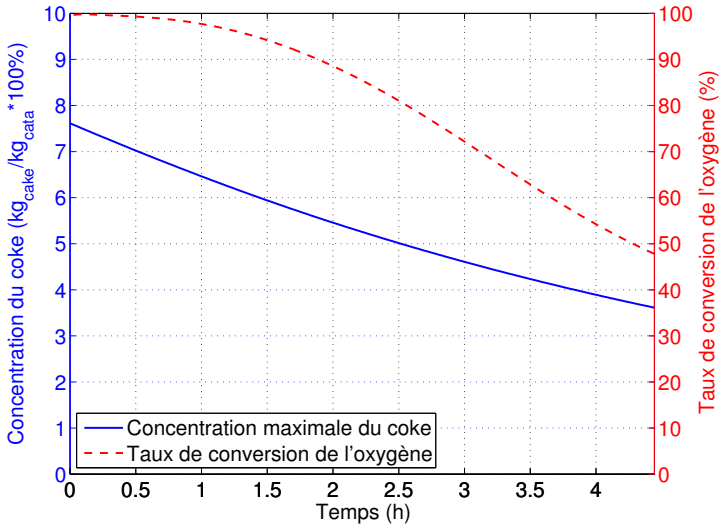


FIGURE 5.12 – Profil temporel de la concentration maximale du coke dans le réacteur et profil temporel du taux de conversion de l'oxygène à la sortie du réacteur après optimisation

une violation de la contrainte sur la température du réacteur pendant la première demi-heure. Le goulot d'étranglement de la régénération du catalyseur se trouve donc dans cette partie.

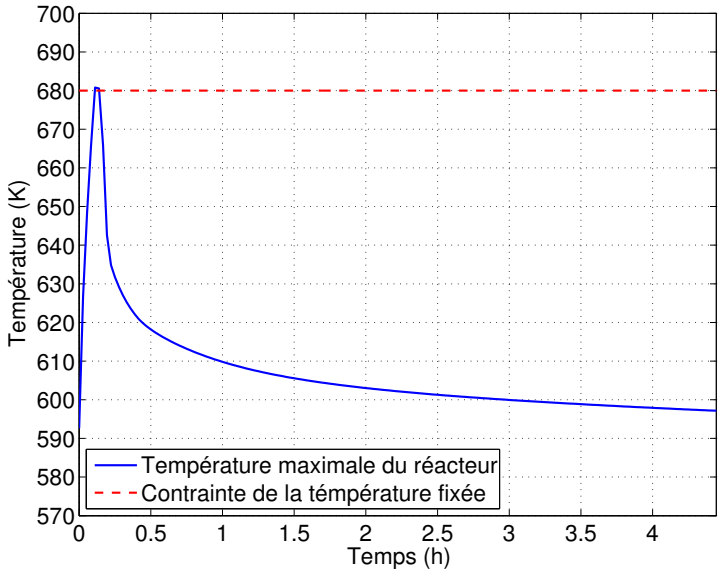


FIGURE 5.13 – Température maximale du réacteur

5.5.3 Cas 2 : température du fluide caloporteur variant en fonction du temps

Dans ce cas, la température du fluide caloporteur est une fonction du temps, prise constante par morceaux. Le temps final est fixé à 16000 s, et nous avons divisé le temps en 16 intervalles de durée identique (1000 s).

5.5.3.1 Formulation du problème d'optimisation

Le problème d'optimisation peut être formulé comme suit :

$$\min_{f_{O_2,in},VVH,T_c(t),T_{in}} \left\{ J = [C_{coke,max}(t_f) + 10y(t_f)] \times 10^4 \right\} \tag{5.35}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle} \\ \dot{y} = \left[\frac{\max(0, T_{\max}(t) - 680)}{273}\right]^2 ; \quad & y(0) = 0 \\ & y(t_f) \leq \varepsilon \\ & 550 \leq T_c(t) \leq 640 \\ & 540 \leq T_{in} \leq 610 \\ & 0,01 \leq f_{O_2,in} \leq 0,09 \\ & 400 \leq \text{VVH} \leq 1400 \\ & \Delta t_i = 1000 \quad (i = 1, ..., 16) \end{aligned} \tag{5.36}$$

avec Δt_i la longueur de chaque intervalle de temps.

5.5.3.2 Résultats de l'optimisation

La fonction objectif vaut $J = 4670$, et la concentration maximale du coke obtenue au temps final est :

$$C_{\text{coke,max}}(t_f) = 0,467 \quad (mol/kg_{\text{cata}})$$

Le tableau 5.7 présente les résultats obtenus en terme de variables de décision, fonction objectif et concentration maximale finale en coke. Dans ce cas, la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation est plus grande que celle du Cas 1 (0,031), et la concentration du coke au temps final est beaucoup plus faible par rapport au Cas 1 (3,612 mol/kg$_{cata}$).

Table 5.7 – Résultats de l'optimisation – Cas 2

VVH (h^{-1})	$f_{O_2,in}$	T_{in} (K)	T_c (K)	J	$C_{\text{coke,max}}(t_f)$ (mol/kg$_{\text{cata}}$)
702	0,0551	568,6	-	4670	0,47

La figure 5.14 montre que la température optimale du fluide caloporteur augmente progressivement de 571,8 à 634,8 K et que le domaine de variation de la température du réacteur est acceptable. Comme la concentration initiale du coke et la concentration d'oxygène en entrée sont importantes, une température du caloporteur moins élevée au début permet d'éviter la combustion violente du coke. Lorsque la concentration du coke diminue, une température élevée est nécessaire pour une combustion efficace.

La figure 5.15 présente les profils de la concentration maximale du coke dans le réacteur et du taux de conversion de l'oxygène à la sortie. Elle montre que le taux de conversion de l'oxygène au cours de la régénération du catalyseur n'atteint pas les 100% et l'utilisation de l'oxygène est faible.

Remarque : Bien que ces conditions opératoires optimisées permettent d'accélérer la régénération du catalyseur, ce procédé est très sensible. Par exemple, une augmentation de la température du fluide caloporteur de 0,1 K (de 571 à 571,1 K) pour le premier intervalle du

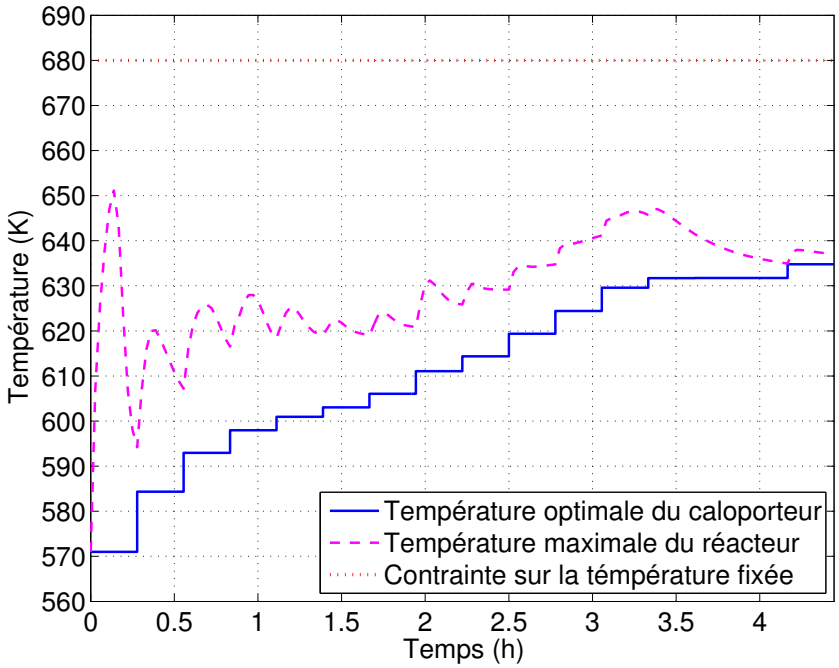


FIGURE 5.14 – Profil temporel de la concentration maximale du coke dans le réacteur et profil temporel du taux de conversion de l'oxygène à la sortie du réacteur après optimisation.

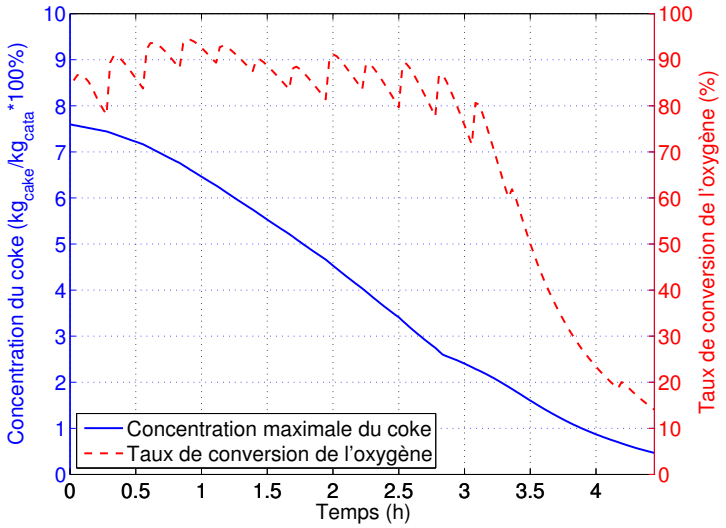


FIGURE 5.15 – Profils de la concentration maximale du coke et du taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation.

temps peut conduire à un emballement de température (figure 5.16). La température maximale du réacteur augmente de 651 à 834 K et reste ensuite presque constante. Une étude sur la sensibilité du système sera donc nécessaire. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de la faire.

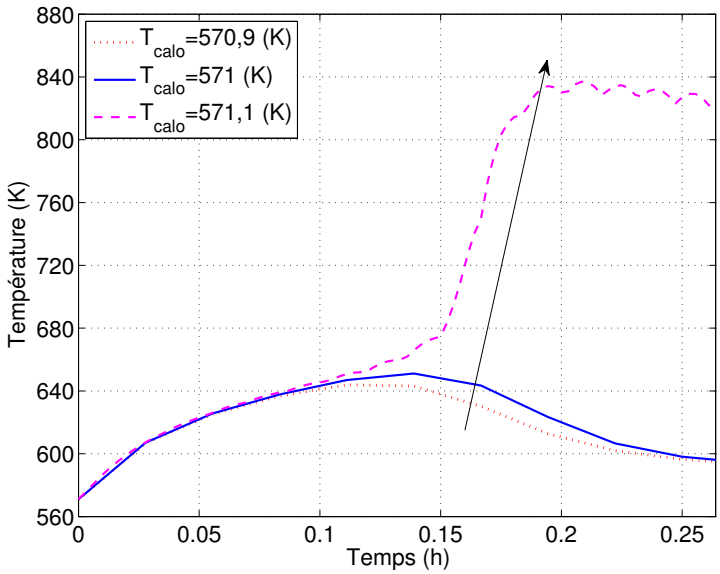


FIGURE 5.16 – Profils de la température du réacteur pour trois températures différentes du fluide caloporteur (T_c=570,9 K, 571,0 K et 571,1 K)

5.5.4 Cas 3 : fraction molaire d'oxygène variant en fonction du temps

Le chauffage et le refroidissement du fluide caloporteur n'est pas très économique : dans cette partie, nous étudions un cas où la température du fluide caloporteur (T_c) est constante.

Dans un premier temps, la température d'alimentation (T_{in}), le débit total d'alimentation (VVH) et la température du fluide caloporteur sont constantes, la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) est fonction du temps et constante par morceaux.

Le temps final est fixé à 16000 (s), et la séquence opératoire est divisée en 19 intervalles de durée variable (de 300 à 3000 s).

5.5.4.1 Formulation du problème d'optimisation

Le problème d'optimisation est alors :

$$\min_{f_{O_2,in}(t),VVH,T_c,T_{in}} \left\{ J = [C_{coke,max}(t_f) + 10y(t_f)] \times 10^4 \right\} \tag{5.37}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle} \\ \dot{y} = \left[\frac{\max(0, T_{max}(t) - 680)}{273}\right]^2 ; \quad & y(0) = 0 \\ & y(t_f) \leq \varepsilon \\ 550 \leq T_c \leq 630 \\ 540 \leq T_{in} \leq 610 \\ 0,01 \leq f_{O_2,in}(t) \leq 0,09 \\ 400 \leq \text{VVH} \leq 1400 \\ 300 \leq \Delta t_i \leq 3000 \quad (i = 1, ..., 19) \\ \sum_{i=1}^{19} \Delta t_i = 16000 \end{aligned} \tag{5.38}$$

5.5.4.2 Résultats de l'optimisation

Le tableau 5.8 présente les valeurs optimales des paramètres opératoires, J et $C_{\text{coke,max}}(t_f)$.

TABLE 5.8 – Résultats de l'optimisation – Cas 3

VVH (h^{-1})	$f_{O_2,in}$	T_{in} (K)	T_c (K)	J	$C_{\text{coke,max}}(t_f)$ (mol/kg_{cata})
962,0	-	542,4	626,2	7664	0,76

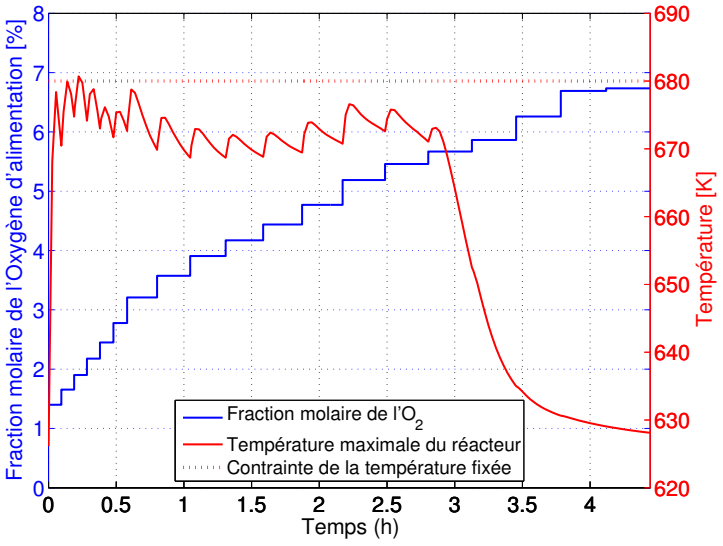


FIGURE 5.17 – Profils de la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) optimisée et la température maximale du réacteur (Cas 3)

On peut vérifier sur la figure 5.17 que la température du réacteur est bien inférieure à la contrainte (680 K). La fraction molaire d'oxygène augmente avec le temps à partir de 1,40%. Dans le cas d'une température du fluide caloporteur constante, une faible concentration en oxygène dans l'alimentation en début de réaction permet d'éviter une combustion du coke très rapide et par conséquent de respecter la contrainte sur la température de réacteur. Avec la diminution de

la concentration du coke, une augmentation de la concentration en oxygène est nécessaire afin de maintenir une vitesse de combustion suffisante et améliorer l'efficacité de la régénération.

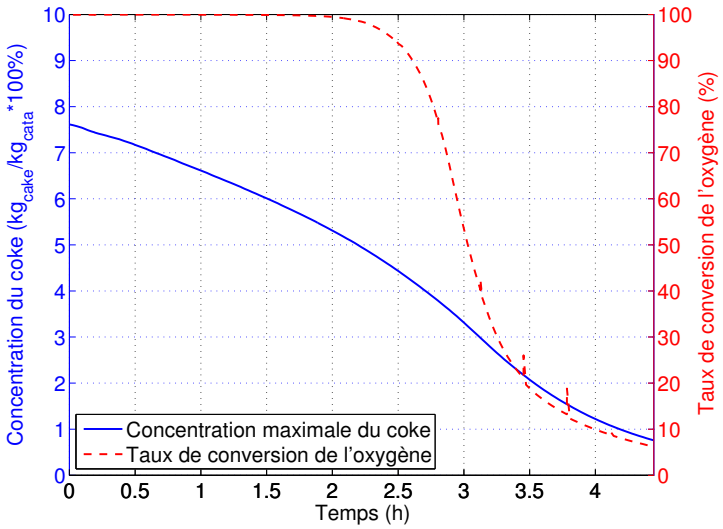


FIGURE 5.18 – Profils de la concentration maximale du coke et le taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation (Cas 3)

La figure 5.18 présente les profils de la concentration maximale du coke et du taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation. La conversion de l'oxygène est complète pendant les deux premières heures.

5.5.5 Cas 4 : Fraction molaire d'oxygène et débit d'alimentation variant en fonction du temps

Dans ce cas, la température d'alimentation (T_{in}) et la température du fluide caloporteur (T_c) sont constantes, la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) et le débit d'alimentation (VVH) sont fonctions du temps et constants par intervalles.

Le temps final est fixé à 16000 (s), et nous avons choisi 19 intervalles de durée variables (varie de 300 à 3000 s).

5.5.5.1 Formulation du problème d'optimisation

Le problème d'optimisation s'écrit :

$$\min_{f_{O_2,in}(t),VVH(t),T_c,T_{in}} \left\{ J = [C_{coke,max}(t_f) + 10y(t_f)] \times 10^4 \right\} \tag{5.39}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned} &\text{Equations du modèle} \\ \dot{y} = \left[\frac{\max(0, T_{max}(t) - 680)}{273}\right]^2 ; \quad & y(0) = 0 \\ & y(t_f) \leq \varepsilon \\ 550 \leq T_c \leq 630 \\ 540 \leq T_{in} \leq 610 \\ 0,01 \leq f_{O_2,in}(t) \leq 0,09 \\ 400 \leq \text{VVH}(t) \leq 1400 \\ 300 \leq \Delta t_i \leq 3000 \quad (i = 1, ..., 19) \\ \sum_{i=1}^{19} \Delta t_i = 16000 \end{aligned} \tag{5.40}$$

5.5.5.2 Résultats de l'optimisation

Le tableau 5.9 présente les résultats de l'optimisation.

TABLE 5.9 – Résultats de l'optimisation – Cas 4

VVH (h^{-1})	$f_{O_2,in}$	T_{in} (K)	T_c (K)	J	$C_{\text{coke,max}}(t_f)$ (mol/kg$_{\text{cata}}$)
-	-	546,8	624,1	5570	0,55

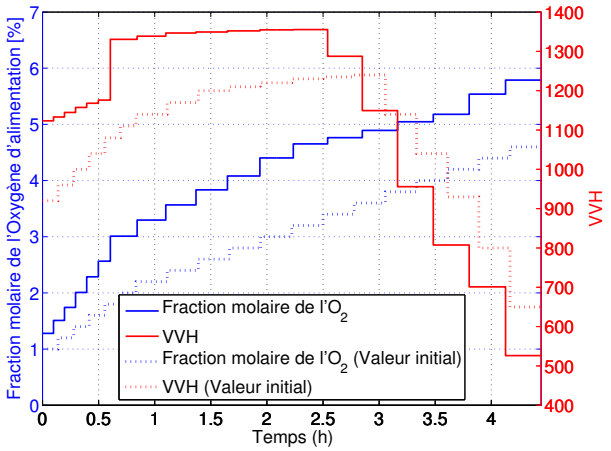


FIGURE 5.19 – Profils initiaux et optimaux des variables de décision

Les profils optimaux de la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) et le débit d'alimentation (VVH) sont présentés sur la figure 5.19, où les pointillés correspondent aux estimations initiales. La fraction molaire optimale de l'oxygène d'alimentation augmente avec le temps, avec une valeur initiale de 1,3% et une valeur finale de 5,8%. Le débit d'alimentation augmente pendant 0,6 heure, puis il est presque constant à 1340 h^{-1} jusqu'à 2,5 heure, ensuite il diminue jusqu'à 526 h^{-1}. Cette diminution de débit en fin d'opération permet de réduire le transfert de chaleur et donc d'augmenter la température, assurant une vitesse de réaction élevée malgré la diminution de la concentration en coke.

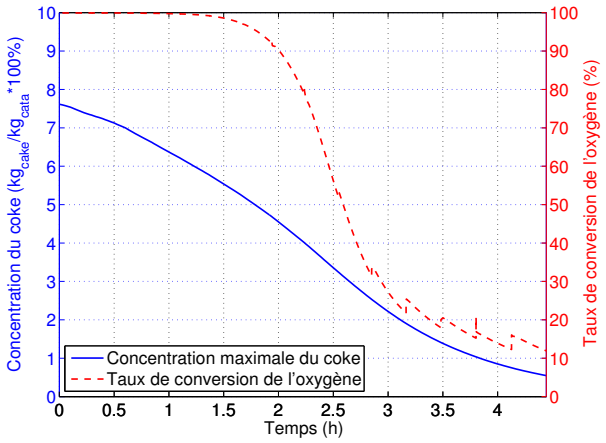


FIGURE 5.20 – Profils de la concentration maximale du coke et le taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps après optimisation

La figure 5.20 présente les profils de la concentration maximale du coke dans le réacteur et du taux de conversion de l'oxygène à la sortie en fonction du temps. Le front d'oxygène atteint la sortie du réacteur au bout de 2,5 h (la conversion d'O_2 devient inférieure à 50%). Dans ce cas, la quantité du coke au temps final ($C_{coke,max}(t_f)$) est assez faible, ce qui est très satisfaisant. Cependant, l'utilisation d'oxygène est faible, principalement après deux heures et demie de réaction.

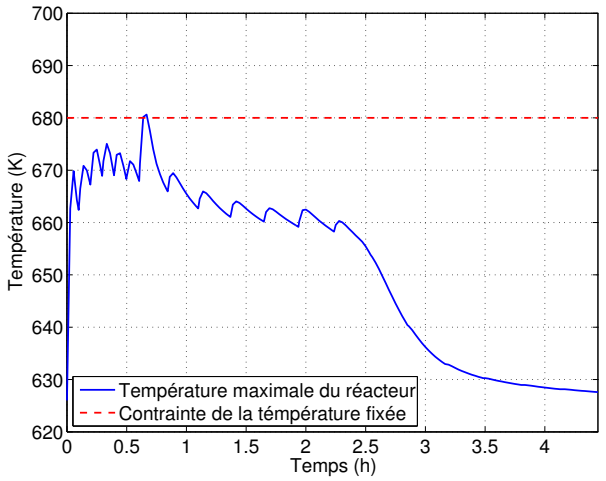
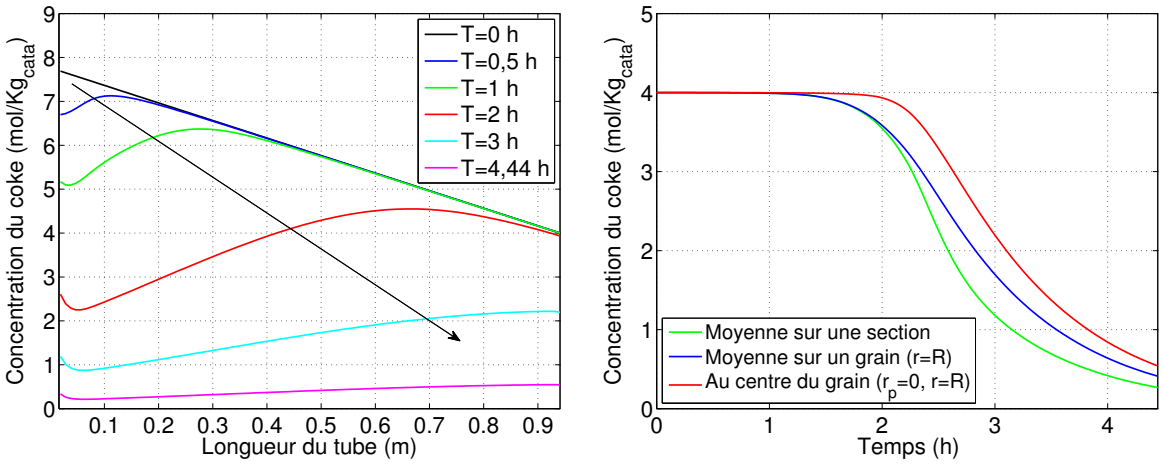


FIGURE 5.21 – Température maximale du réacteur

La figure 5.21 présente la température maximale du réacteur en fonction du temps. Elle montre qu'il existe un pic de température atteint (et dépasse légèrement) la contrainte entre 0,5 et 1 heure. Le reste du temps, la température du réacteur est loin de la contrainte, ce qui correspond à une combustion du coke moins forte. Notons cependant que du fait du caractère local de la méthode d'optimisation, un meilleur résultat pourrait éventuellement être obtenu avec un nouvel ensemble de points de départ.

La figure 5.22 présente les profils de concentration du coke. La figure à gauche présente la variation des profils axiaux de concentration du coke (au centre d'un grain de catalyseur et



(a) C_{coke} (à côté de la paroi du réacteur r=R et au centre du catalyseur r_p=0) en fonction de la longueur du tube pour différents temps

(b) C_{coke} en fonction du temps pour z=L

FIGURE 5.22 – Profils de la concentration du coke

proche de la paroi du tube) en fonction du temps. Elle montre qu'au temps $t = 4,44$ h, la régénération du catalyseur est presque terminée, et la concentration maximale du coke se trouve à la sortie du réacteur. La figure à droite présente 3 profils de concentration du coke à la sortie en fonction du temps : (i). concentration moyenne du coke sur une section ; (ii). concentration moyenne du coke sur un grain catalytique à coté de la parois du tube ; (iii). concentration du coke au centre d'un catalyseur à coté de la paroi. Les écarts entre ces trois profils montrent que la concentration du coke n'est pas uniforme dans un grain ni dans la direction radiale. On peut choisir l'une des trois concentrations comme critère d'optimisation.

5.5.5.3 Cas 4B : alimentation inverse

Le point chaud se produit en début de régénération, et dans une zone proche de l'entrée du reacteur. En effet, les concentrations en coke et en oxygène y sont les plus élevées. Pour limiter la température de ce point chaud, on est contraint de diminuer le débit d'alimentation en oxygène, ce qui limite l'efficacité de la régénération.

Comme présenté dans la section précédente, la concentration initiale du coke diminue le long du réacteur. Dans le cas où l'alimentation du gaz est du côté de la faible concentration du coke, on peut par conséquent augmenter la concentration de l'oxygène et le débit d'alimentation au début (en maintenant la température maximale du procédé sous la contrainte), ce qui pourra améliorer l'efficacité de la régénération du catalyseur. Pour vérifier cette possibilité, une étude d'optimisation a été faite dans ces conditions.

La formulation du problème d'optimisation est identique à celle du Cas 4 (soit les équations 5.39 et 5.40), sauf que l'alimentation du gaz est de l'autre côté du réacteur où la concentration initiale du coke est plus faible.

Les résultats du calcul sont fournis dans le tableau 5.10.

La figure 5.23 présente les profils initiaux et optimaux de la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) et du débit d'alimentation (VVH). Elle montre que la fraction molaire optimale de l'oxygène d'alimentation au début (1,79%) est plus grande que celle du Cas 4 (1,28%). Quant au débit d'alimentation, son profil est presque le même que sur la figure 5.19

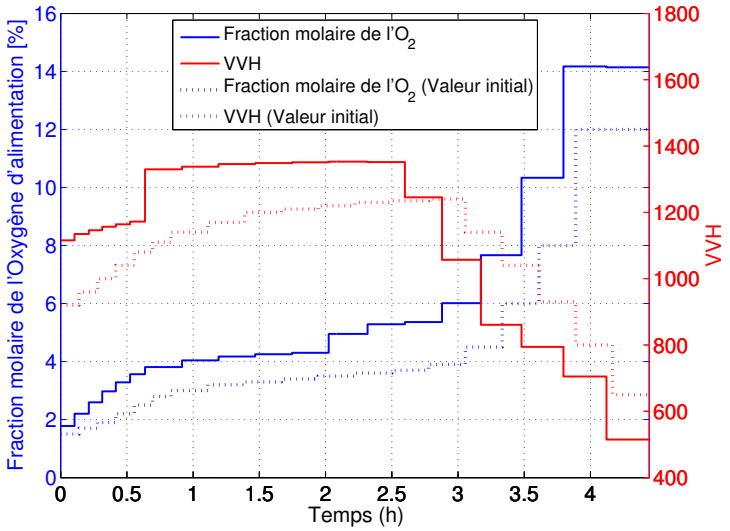


FIGURE 5.23 – Profils initiaux et optimaux de la fraction molaire de l'oxygène d'alimentation ($f_{O_2,in}$) et le débit d'alimentation (VVH)

TABLE 5.10 – Résultats de l'optimisation – Cas 4B

VVH (h^{-1})	$f_{O_2,in}$	T_{in} (K)	T_c (K)	J	$C_{\text{coke,max}}(t_f)$ ($\text{mol/kg}_{\text{cata}}$)
-	-	542,8	625,9	7814	0,76

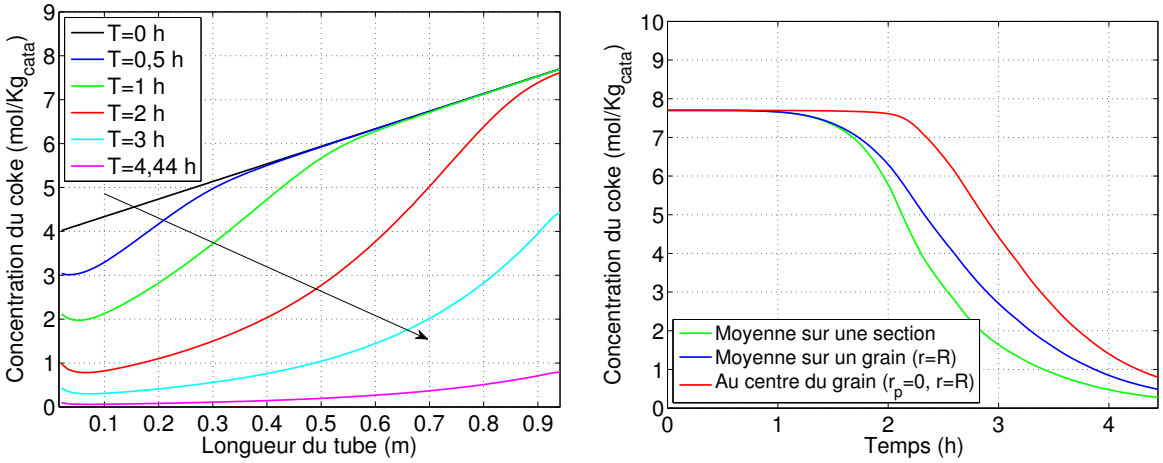
(Cas 4) .

La figure 5.24 présente les profils de concentration du coke. Elle montre qu'au temps final (4,44 h), la concentration du coke sur une longueur de 0,8 m (sur 0,925 m) du réacteur est inférieure à celle obtenue pour le Cas 4 (figure 5.22(a)). Mais la concentration du coke à la sortie du réacteur est plus élevée que dans le cas 4 ($C_{\text{coke,max}}(t_f) = 0,76$ contre 0,55). Par conséquent, si on prend la concentration maximale du coke comme critère d'optimisation du procédé, l'alimentation du gaz du côté où la concentration du coke est la plus élevée constitue le meilleur choix.

La figure 5.25 présente la température maximale du réacteur au cours de la régénération. Elle montre que la température respecte la contrainte.

5.5.6 Cas 5 : Recyclage du gaz

Pour les cas précédents, la fraction molaire en oxygène du gaz d'alimentation est généralement inférieure à 10%. Une dilution de l'oxygène de l'air par un gaz porteur est donc nécessaire. Les gaz porteurs peuvent être de la vapeur d'eau, de l'azote, etc. Bien que les procédés présentés précédemment soient moins compliqués que le procédé avec un recyclage du gaz (figure 5.26), il faut tenir compte du travail nécessaire à la production de gaz porteur pur et des coûts induits. Dans cette partie, on va étudier un procédé avec un recyclage de gaz. L'oxygène du gaz d'alimentation est dilué par le gaz de recyclage. Le schéma du procédé est présenté sur la figure 5.26. Une partie du gaz en sortie du réacteur, composé de N_2, d'H_2O, de CO, de CO_2 et peut être d'O_2, est recomprimé jusqu'à la pression en entrée dans le réacteur, avant d'être mélangé à un mélange d'air et de vapeur d'eau. Ce mélange est ensuite utilisé comme comburant dans le réacteur.



(a) C_{coke} (r=R, r_p=0) en fonction de la longueur du tube pour différents temps

(b) C_{coke} en fonction du temps pour z=L

FIGURE 5.24 – Profils de la concentration du coke

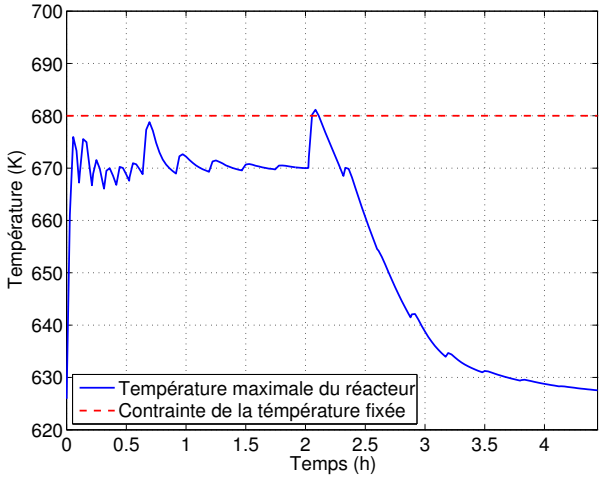


FIGURE 5.25 – Température maximale du réacteur

Un appoint d'air est fait avant l'introduction du gaz dans le réacteur pour assurer une concentration d'oxygène convenable.

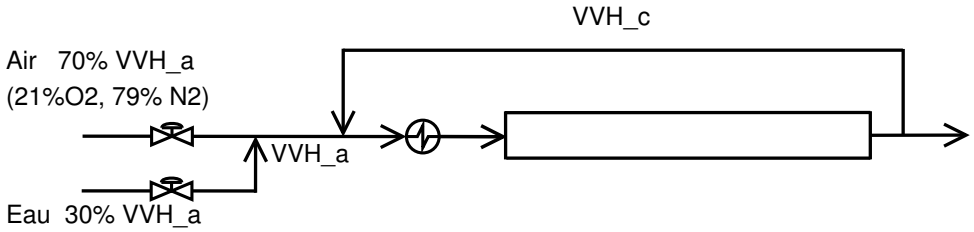


FIGURE 5.26 – Schéma du procédé de régénération du catalyseur avec recyclage

Comme expliqué en 5.2.2.1, l'eau peut faciliter la combustion du coke. Il est donc nécessaire de s'assurer de la présence d'une certaine quantité d'eau dans le gaz. Le gaz d'alimentation, avant d'être mélangé au gaz de recyclage, se compose de 30% de vapeur d'eau et de 70% d'air, afin d'assurer une fraction molaire en eau dans le réacteur d'environ 30% (la même valeur que celle dans les expériences effectuées par Arkema).

5.5.6.1 Formulation du problème d'optimisation (A)

Outre la température du fluide caloporteur et de l'alimentation, nous nous intéressons aussi au débit de recyclage de gaz (VVH_c) et au débit d'alimentation (VVH_a). Le débit d'alimentation peut s'exprimer en fonction du débit de recyclage par :

$$VVH_a = \omega \times VVH_c \tag{5.41}$$

avec ω le rapport entre le débit d'alimentation et le débit de recyclage, qui va être optimisé à la place de VVH_a.

Pour l'étude d'optimisation, la température d'alimentation (T_{in}) et la température du fluide caloporteur (T_c) sont constantes, le rapport entre le débit d'alimentation et le débit de recyclage (ω) et le débit de recyclage de gaz (VVH_c) sont fonctions du temps et constants par morceau sur N intervalles de temps.

Le temps final est fixé à 16000 (s), et est divisé en 19 intervalles de durée variables (de 300 à 3000 s).

Le problème d'optimisation s'écrit alors :

$$\min_{\omega(t),VVH_c(t),T_c,T_{in}} \left\{ J = [C_{coke,max}(t_f) + 10y(t_f)] \times 10^4 \right\} \tag{5.42}$$

Soumis à :

$$
\begin{aligned}
&\text{Equations du modèle}\\
\dot{y} = \left[\frac{\max(0, T_{max}(t) - 680)}{273}\right]^2 ; \quad & y(0) = 0\\
& y(t_f) \leq \varepsilon\\
& 550 \leq T_c \leq 630\\
& 540 \leq T_{in} \leq 610\\
& 0,01 \leq \omega_{air}(t) \leq 0,8\\
& 400 \leq \mathrm{VVH}_c \leq 1600\\
300 \leq \Delta t_i \leq 3000 \quad & (i = 1, ..., 19)\\
\sum_{i=1}^{19} \Delta t_i = 16000 \quad & (i = 1, ..., 19)
\end{aligned}
\tag{5.43}
$$

5.5.6.2 Résultats de l'optimisation

Les résultats du calcul et les profils optimaux des paramètres opératoires sont présentés dans le tableau 5.11 et la figure 5.27.

TABLE 5.11 – Résultats de l'optimisation – Cas 5A

VVH_c (h^{-1})	ω	T_{in} (K)	$T_c(1)$ (K)	J	$C_{coke,max}(t_f)$ ($\mathrm{mol/kg_{cata}}$)
-	-	541,7	629,0	953	0,095

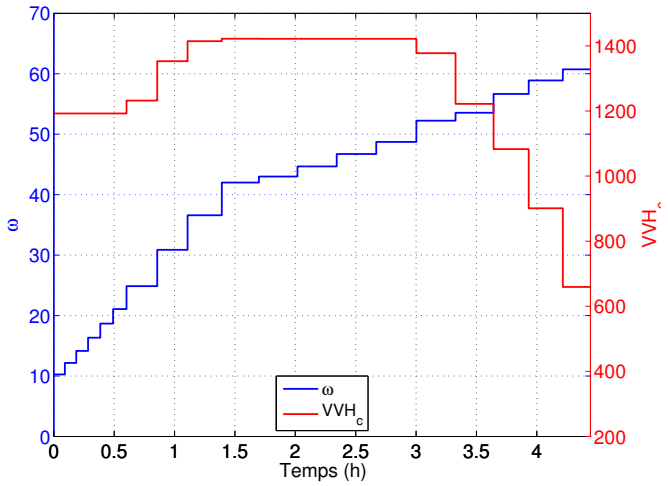
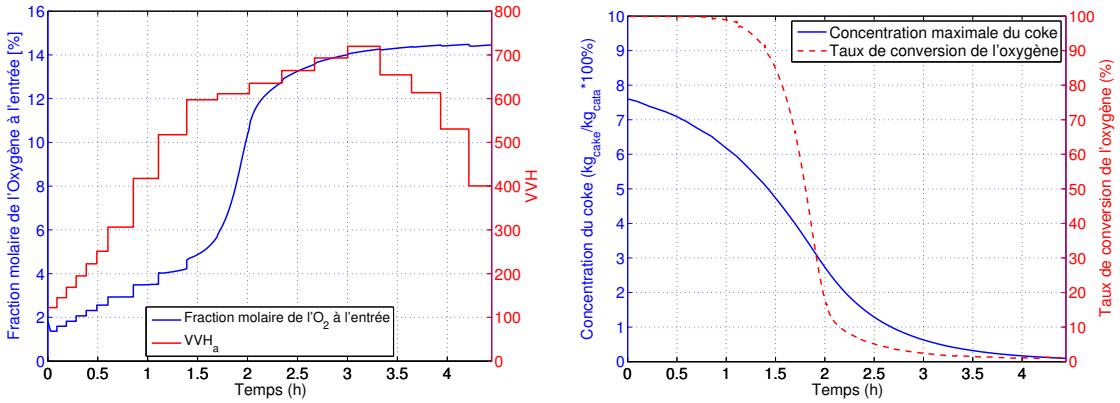


FIGURE 5.27 – Profils optimaux de ω et du débit de recyclage de gaz (VVH_c) (Cas A)

La figure 5.27 présente les profils optimaux de la variable ω et du débit de recyclage de gaz (VVH_c). Elle montre que le rapport entre le débit d'alimentation et le débit de recyclage augmente avec le temps. Ceci correspond à une augmentation de la fraction molaire de l'oxygène en entrée (voir la figure 5.28(a)). Le débit de recyclage (VVH_c) initial est d'environ 1200 h^{-1}, puis il augmente d'environ 200 h^{-1}, ce qui permet de maintenir l'efficacité de la régénération lorsque la concentration du coke diminue. Ensuite, comme le taux de conversion de l'oxygène

diminue, le débit diminue également pour réduire le coefficient de transfert de chaleur et obtenir une température plus élevée.



(a) Fraction molaire d'oxygène en entrée et VVH_a (b) Concentration maximale du coke et taux de conversion de l'oxygène

FIGURE 5.28 – Profils des paramètres importants après optimisation (Cas A)

La figure 5.28(a) présente le profil de fraction molaire d'oxygène en entrée et du débit d'alimentation VVH_a en fonction du temps. Elle montre que, après 1,5 heure, la fraction molaire de l'oxygène en entrée augmente rapidement : l'oxygène n'est pas totalement consommé et est donc renvoyé à l'entrée du réacteur. La figure 5.28(b) présente les profils de la concentration maximale du coke dans le réacteur et du taux de conversion de l'oxygène à la sortie. Elle montre que le taux de conversion de l'oxygène diminue jusqu'à moins de 10% après environ 2 heures de réaction. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de mettre un débit d'alimentation d'oxygène très élevé.

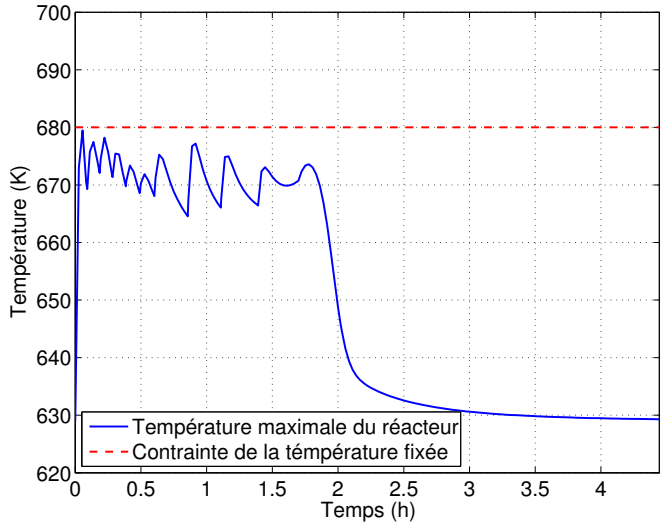


FIGURE 5.29 – Température maximale du réacteur (Cas A)

La température maximale du réacteur au cours de la régénération du catalyseur est présentée sur la figure 5.29. La température reste bien inférieure à la contrainte.

5.5.6.3 Formulation du problème d'optimisation (B)

Dans tous les cas précédents, l'objectif était de minimiser la concentration du coke au temps final sans prendre en compte les coûts d'exploitation qui peuvent provenir de la perte de charge et du débit d'alimentation. Donc dans cette partie, nous nous intéressons à minimiser la concentration du coke avec un débit d'alimentation et de recyclage les plus faibles possibles. La fonction objectif est définie comme la somme pondérée de la concentration du coke et du flux total du gaz d'alimentation. Les paramètres de décision sont les mêmes que pour le problème (A).

Le problème d'optimisation peut être alors formulé comme suit :

$$\min_{\omega(t),VVH_c(t),T_c,T_{in}} \left\{ J = [C_{coke,max}(t_f) + 10y(t_f) + F(t_f)] \times 10^4 \right\} \tag{5.44}$$

Soumis à :

$$\begin{aligned}
&\text{Equations du modèle} \\
\dot{y} = \left[\frac{\max(0, T_{max}(t) - 680)}{273}\right]^2 ; \quad & y(0) = 0 \\
& y(t_f) \leq \varepsilon \\
\dot{F} = VVH_a/3600/5000; \quad & F(0) = 0 \\
& 550 \leq T_c \leq 630 \\
& 540 \leq T_{in} \leq 610 \\
& 0,01 \leq \omega_{air}(t) \leq 0,8 \\
& 400 \leq \mathrm{VVH}_c \leq 1600 \\
& 300 \leq \Delta t_i \leq 3000 \quad (i = 1, ..., 19) \\
& \sum_{i=1}^{19} \Delta t_i = 16000 \quad (i = 1, ..., 19)
\end{aligned} \tag{5.45}$$

5.5.6.4 Résultats de l'optimisation (B)

Le tableau 5.12 présente les résultats du calcul et la figure 5.30 les profils temporels optimaux des variables de décision.

Table 5.12 – Résultats de l'optimisation – Cas 5B

VVH_c (h^{-1})	ω	T_{in} (K)	$T_c(1)$ (K)	J	$C_{coke,max}(t_f)$ ($\mathrm{mol/kg_{cata}}$)
-	-	553,7	629,3	3437	0,11

La figure 5.30 présente les profils optimaux du rapport entre le débit d'alimentation et le débit de recyclage (ω) et le débit de recyclage de gaz (VVH_c).

Après 1,5 h de réaction, l'oxygène n'ayant pas réagi est renvoyé à l'entrée du réacteur. Maintenir des valeurs élevées pour le débit d'alimentation et le taux de recyclage n'aurait pas augmenté significativement la quantité d'oxygène, et donc n'aurait pas favorisé beaucoup la réaction. La nécessité de minimiser le débit global explique donc la chute de ω et VVH_c à ce temps. On vérifie sur la figure 5.31 que la température maximale reste inférieure au seuil imposé.

La figure 5.32 présente une comparaison entre les deux fonctions objectifs (incluant ou non le débit d'alimentation). Elle montre que pour la fonction objectif incluant le coût opératoire, les débits d'alimentation (VVH_a) et de recyclage (VVH_c) sont globalement plus faibles que pour le cas de la seule minimisation de la concentration du coke (figure 5.32(a)). Cependant, les profils

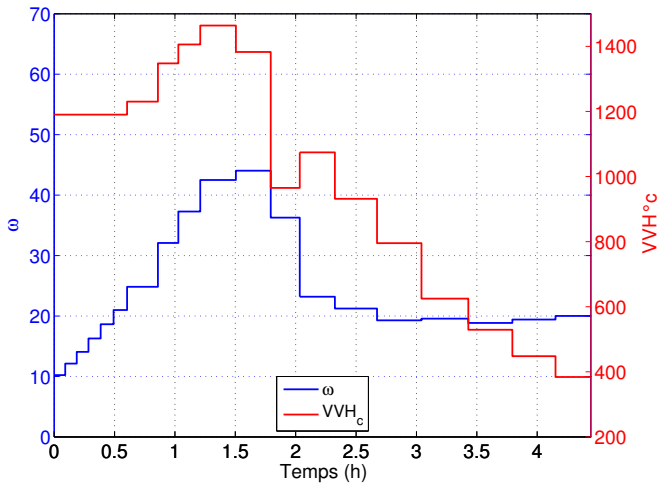


FIGURE 5.30 – Profils optimaux de ω et du débit de recyclage de gaz (VVH_c) (Cas B)

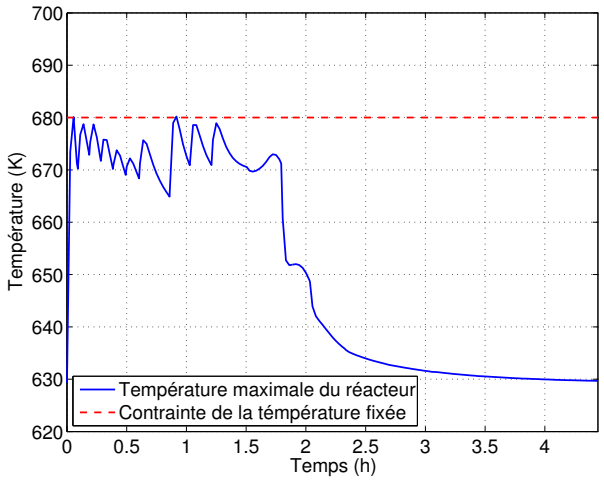
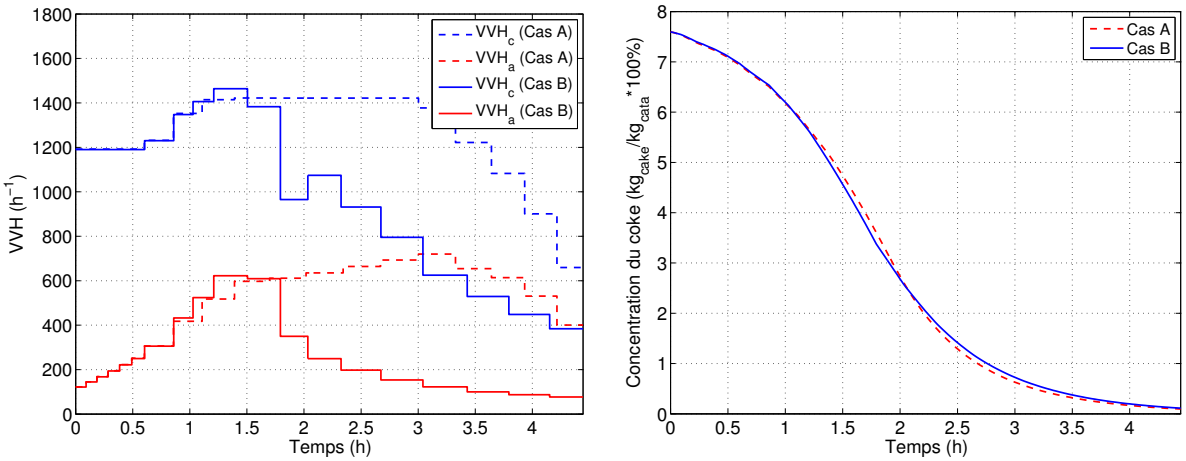


FIGURE 5.31 – Température maximale du réacteur (Cas B)



(a) VVH_a et VVH_c (b) Concentration du coke

FIGURE 5.32 – Comparaison entre les deux fonctions objectifs (avec et sans débit)

de concentration maximale du coke sont presque identiques pour les deux cas (figure 5.32(b)). Par conséquent, un débit d'alimentation et un débit de recyclage élevés ne sont pas nécessaires, et pour optimiser la régénération du catalyseur, il convient de tenir compte du débit dans la fonction objectif.

5.6 Conclusions

Dans ce travail, nous avons tout d'abord analysé les données expérimentales pour la régénération du catalyseur. Ces études ont mis en évidence que : (1) l'eau peut augmenter la réactivité du coke, même si elle n'intervient pas dans la cinétique de combustion du coke ; (2) la réactivité du coke peut varier d'une expérience à l'autre, ou même d'une position à l'autre dans une même expérience ; (3) il y a probablement deux différents types de catalyseur ; (4) la concentration du coke peut varier avec la positon du réacteur.

Ensuite, un modèle bidimensionnel à deux phases est utilisé pour tenir compte d'une éventuelle limite de transfert de matière dans le catalyseur. Nous avons remarqué que le coke contient non seulement du carbone et de l'hydrogène, il contient aussi de l'oxygène, de plus, la combustion de l'hydrogène du coke est plus rapide que le carbone du coke. La comparaison des résultats de la prédiction du modèle et de mesures expérimentales nous permettent de choisir un schéma réactionnel et le modèle cinétique correspondant les plus adaptés à notre cas. Avec les mesures expérimentales réalisées, nous avons identifié les paramètres cinétiques et des concentrations et compositions initiales du coke. Les prédictions du modèle concordent bien avec les mesures expérimentales, aussi bien le profil de la température de différentes positions en fonction du temps que les profils dynamiques de la concentration du CO_2 du CO et de l'oxygène à la sortie du réacteur.

Le modèle validé est ensuite utilisé pour une étude d'optimisation et conception de la régénération du catalyseur.

Les résultats d'optimisation montrent qu'un fonctionnement dynamique (e.g, une augmentation progressive de la température du caloporteur et de la fraction molaire d'oxygène d'alimentation, et une réduction du débit d'alimentation dans l'étape finale) permet une amélioration

substantielle des performances (concentration maximale du coke au temps final) de la régénération du catalyseur.

Le cas du recyclage de gaz permet d'économiser les gaz d'alimentation. Son optimisation sur la température du fluide caloporteur, la température d'alimentation, les profils du débit de recyclage et d'alimentation a été effectuée et a permis d'obtenir de bien meilleures performances de la régénération du catalyseur. Par ailleurs, une optimisation en tenant en compte du coût de fonctionnement, lié aux débits d'alimentation et de recyclage, a été effectué. Les résultats montrent que l'on peut réduire les débits d'alimentation et de recyclage dans l'étape finale de la régénération et obtenir presque la même concentration maximale du coke dans le réacteur.

Chapitre 6

Modélisation et simulation de la déshydratation du glycérol

Ce chapitre traite du réacteur de production d'acroléine par déshydratation du glycérol. Après une présentation des dispositifs expérimentaux, le modèle du réacteur et le schéma cinétique sont détaillés. Une identification paramétrique est ensuite menée, et permet d'aboutir à un modèle prédictif du réacteur, à la fois pour la production et pour le cokage.

6.1 Présentation du système et analyse des données expérimentales

Les données expérimentales sont soit fournies par Arkema, soit obtenues dans le cadre de la thèse de Martinuzzi (2014). Les expériences sont réalisées avec différentes tailles de catalyseur et dans des réacteurs de différentes dimensions.

6.1.1 Données expérimentales fournies par Arkema

Les mesures expérimentales fournies par Arkema ont été obtenues avec trois réacteurs de différentes dimensions. Notons que ces différents réacteurs n'ont pas été utilisés pour effectuer les mêmes types de mesures.

Réacteur 1

Il s'agit d'un réacteur à lit fixe avec un diamètre intérieur de 0,023 m, une longueur de 0,075 m, garni de catalyseur GHK24 d'un diamètre de 3 mm. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau 6.1.

Les mesures qui y ont été réalisées sont celles des profils axiaux de concentration massique du coke en fonction du temps.

Réacteur 2 - Cas SF

Il s'agit d'un des réacteurs utilisés dans le chapitre 5.2.1 pour la régénération du catalyseur (Tableau 5.3-Cas SF, Figure 5.1) qui est ici utilisé pour la déshydratation du glycérol. Le garnissage utilisé est le catalyseur GHK24, d'un diamètre de 0,003 m.

Les conditions opératoires sont fournies dans le tableau 6.2. Les mesures expérimentales comprennent les températures le long de l'axe central du lit, la conversion du glycérol, le rendement

Table 6.1 – Conditions opératoires – Réacteur 1

N°	Fractions molaires de l'alimentation					P_{in}	VVH	T_{calo}
	glycérol	acroléine	O_2	H_2O	N_2	(bar)	(h^{-1})	(K)
1	0,051	0	0,019	0,26	0,67	2,7	2070	563
2	0,051	0	0,019	0,26	0,67	2,7	2070	603
3	0,051	0	0	0,26	0,69	2,7	2070	563
4	0	0,032	0,018	0,31	0,64	2,7	2070	563

Table 6.2 – Conditions opératoires – Réacteur 2

N°	Fractions molaires de l'alimentation				P_{in}	VVH	T_{calo}
	glycérol	O_2	H_2O	N_2	(bar)	(h^{-1})	(K)
SF1	0,060	0,028	0,308	0,604	2,7	2004	565
SF2	0,060	0,028	0,308	0,604	2,7	1212-2004	565
SF3	0,060	0,028	0,308	0,604	2,7	1197-2008	565

en acroléine, et le rendement des sous-produits comme le méthylglyoxal, le propionaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acrylique, l'acide acétique, le CO et le CO_2.

Réacteur 3 - Cas DL

Il s'agit de l'autre réacteur (cas DL) utilisé pour la régénération (chapitre 5.2.1). Les données le concernant sont présentées dans le tableau 5.3. Le catalyseur utilisé est le GHK22 (ce catalyseur se désactive un peu plus vite que le catalyseur GHK24). Comme nous ne disposons pas de suffisamment de données pour déterminer les paramètres cinétiques, et que les deux types de catalyseur ont des propriétés similaires, les mesures expérimentales effectuées dans ce réacteur ont été utilisées en supposant que les deux types de catalyseur ont les mêmes propriétés.

Table 6.3 – Conditions opératoires – Réacteur 3

N°	Fractions molaires		P_{in}	Hauteur cata	VVH	T_{calo}
	glycérol	O_2	(bar)	(m)	(h^{-1})	(K)
DL1	0,047	0,019	2,7	0,90	2000	563
DL2	0,047	0,019	2,7	0,60	3000	563
DL3	0,047	0,019	2,7	0,308	6000	563

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau 6.3. Les mesures expérimentales comprennent la conversion du glycérol, le rendement de l'acroléine, et le rendement des sous-produits comme le COx, le propionaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acide acrylique.

6.1.2 Données expérimentales obtenues au LRGP

Une étude expérimentale de la déshydratation du glycérol avec le catalyseur GHK24 dans un réacteur isotherme à l'échelle du laboratoire a été faite par Isabelle Martinuzzi dans le cadre de son travail de thèse (Martinuzzi, 2014).

Les expériences avaient pour objectif d'étudier le schéma réactionnel et de déterminer les cinétiques. Elles ont été réalisées en conditions isothermes. Le diamètre du réacteur utilisé est de 1 cm, la zone catalytique était longue de 1,4 cm, avec un remplissage de 0,966 g de catalyseur GHK24 (sous forme de poudre d'un diamètre d'environ 300-350 µm). En supposant que la masse volumique apparente du catalyseur en poudre est identique à celle des grains, la porosité du réacteur calculée est de 0,45.

Les conditions opératoires des expériences considérées dans ce travail sont présentées dans le tableau 6.4.

Table 6.4 – Conditions opératoires – Réacteur LRGP

N°	Fractions molaires (alimentation)			P_{in}	$F_{T,in}$	T
	glycérol	O_2	H_2O	(bar)	(h^{-1})	(K)
1	0,030	0,061	0,39	1,7	17982	543
2	0,039	0,055	0,43	1,7	19691	543
3	0,019	0,061	0,41	1,7	17837	543
4	0,031	0,059	0,41	1,7	36732	543

Les mesures expérimentales comprennent la conversion du glycérol, le rendement de l'acroléine, et le rendement des sous-produits principaux comme le formaldéhyde, le 2-oxopropanal, le propionaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acrylique, l'acide acétique, le CO et le CO_2.

6.2 Modélisation du réacteur

La réaction de déshydratation du glycérol et la régénération du catalyseur s'effectuent dans le même réacteur. On a donc utilisé un modèle identique à celui proposé au chapitre 5. Cependant, les réacteurs utilisés dans le présent chapitre sont de dimensions différentes, et leur simulation doit être menée simultanément. Les modèles ont donc été adimensionnalisés et présentés ci-après.

Les positions axiales et radiales adimensionnelles, z^* et r^* sont définies par :

$$z^* = \frac{z}{L} \tag{6.1}$$

$$r^* = \frac{(r - R_I)}{(R - R_I)} \tag{6.2}$$

où r et z sont les positions dimensionnelles dans le lit de catalyseur, L est la longueur du lit, R_I, le rayon intérieur (qui est non nul dans le cas de la présence d'un thermocouple au centre du lit) et R le rayon extérieur.

Bilan de matière dans un grain catalytique

Bilan de matière des gaz

Le bilan de matière des gaz au sein d'une seule particule ainsi que les conditions initiales et aux limites correspondantes sont identiques à celles fournies dans le cas de la régénération du catalyseur (équations 2.39, 5.1 et 2.41)

Bilans de matière du coke

Ce bilan s'écrit simplement, pour chaque site catalytique de formation du coke k :

$$\frac{dC_{\text{coke},k}}{dt} = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{jk} R_j \tag{6.3}$$

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$C_{\text{coke},k}|_{t=0} = 0 \tag{6.4}$$

Bilan de matière sur le réacteur

Le bilan de matière pour un constituant i s'écrit, en coordonnées adimensionnelles :

$$\begin{aligned} uc_t \frac{\partial x_i}{\partial z^*}\frac{1}{L} + c_t\varepsilon\frac{\partial x_i}{\partial t} \\ = \frac{\partial}{\partial z^*}\left(D_{ax}c_t\frac{\partial x_i}{\partial z^*}\right)\frac{1}{L^2} + \frac{\partial}{\partial r^*}\left(D_r c_t \frac{\partial x_i}{\partial r^*}\right)\frac{1}{(R-RI)^2} \\ + \frac{1}{r^*(R-R_I)+R_I} c_t D_r \frac{\partial x_i}{\partial r^*}\frac{1}{R-R_I} \\ + \varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\alpha\left(N_i|_{r_p=R_p} - x_i N_T|_{r_p=R_p}\right) \end{aligned} \tag{6.5}$$

Les conditions aux limites de ce bilan sont les suivantes :

$$\begin{aligned} z^* = 0 \qquad & \left(uc_t x_i - D_{ax}c_t\frac{\partial x_i}{\partial z^*}\frac{1}{L}\right)|_{z^*=0} = N_{u,i}\Big|_{z^*=0} \\ z^* = 1 \qquad & \left.\frac{\partial x_i}{\partial z^*}\right|_{z^*=1} = 0 \\ r^* = 0 \qquad & \left.\frac{\partial x_i}{\partial r^*}\right|_{r^*=0} = 0 \\ r^* = 1 \qquad & \left.\frac{\partial x_i}{\partial r^*}\right|_{r^*=1} = 0 \end{aligned} \tag{6.6}$$

La condition initiale s'écrit toujours :

$$x_i|_{t=0} = x_i^0 \quad (i = 1, ...NC-1) \tag{6.7}$$

Le bilan global de matière devient :

$$\frac{\partial(uc_t)}{\partial z^*}\frac{1}{L} + \varepsilon\frac{\partial c_t}{\partial t} = \varepsilon_p(1-\varepsilon)a_v\alpha N_T|_{r_p=R_p} \tag{6.8}$$

La condition à la limite de ce bilan est une relation entre le flux $N_{u,i}$ et la vitesse axiale u à l'entrée de l'écoulement :

$$z^* = 0 \qquad (uc_t)|_{z^*=0} = \sum_{i=1}^{NC} N_{u,i,in} \tag{6.9}$$

et la condition initiale est :

$$c_T|_{t=0} = \left.\left(\frac{1}{u}\sum_{i=1}^{NC} N_{u,i}\right)\right|_{t=0} \tag{6.10}$$

Bilan d'énergie sur le réacteur

Comme le coke n'est pas du carbone (graphite) pur, son enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^0_{coke}$) n'est pas nulle, et doit donc être prise en compte dans le bilan enthalpique. Pour simplifier le problème, nous supposons que le $\Delta_f H_{coke}$ est constante dans l'intervalle de température de nos expériences.

Le bilan d'énergie s'écrit alors ainsi :

$$\begin{aligned} c_t \sum_{i=1}^{NC} \left(u x_i C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial z^*} \right) \frac{1}{L} + \left[\varepsilon c_t \sum_{i=1}^{NC} (x_i C_{p,i}) + (1-\varepsilon)\, \rho_s C_{p,s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \\ = \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\lambda_{ax} \frac{\partial T}{\partial z^*} \right) \frac{1}{L^2} + \frac{\partial}{\partial r^*} \left(\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r^*} \right) \frac{1}{(R-RI)^2} \\ + \frac{1}{r^*(R-R_I)+R_I} \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r^*} \frac{1}{R-R_I} \\ - \alpha(1-\varepsilon) \rho_s \overline{r}_{coke} \Delta_r H_{f,coke} \\ - \alpha \varepsilon_p (1-\varepsilon) a_v \sum_{i=1}^{NC} \left[\left(\Delta_r H^0_{f,i} + H_i - H^0_i \right) N_i|_{r_p=R_p} \right] \end{aligned} \tag{6.11}$$

où $\overline{r}_{coke}$ est la vitesse moyenne de formation du coke dans un grain catalytique.

Les conditions aux limites de ce bilan sont suivantes :

$$\begin{aligned} z^* = 0 \qquad & T|_{z^*=0} = T_{in} \\ z^* = 1 \qquad & \left. \frac{\partial T}{\partial z^*} \right|_{z^*=1} = 0 \\ r^* = 0 \qquad & \left. \frac{\partial T}{\partial r^*} \right|_{r^*=0} = 0 \\ r^* = 1 \qquad & \lambda_r \left. \frac{\partial T}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} \frac{1}{R-RI} = h_t \left(T_{calo} - T|_{r=1} \right) \end{aligned} \tag{6.12}$$

La condition initiale est :

$$T|_{t=0} = T_0 \tag{6.13}$$

Bilan de quantité de mouvement

La perte de charge dans le lit est calculée à l'aide de l'équation d'Ergun, avec les paramètres usuels (b_1=150 et b_2=1,75). La relation 2.29 adimensionnalisée devient :

$$-\frac{\partial P}{\partial z^*} \frac{1}{L} = b_1 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_f u}{d_p^2} + b_2 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f \sqrt{u^2+v^2} u}{d_p} \tag{6.14}$$

Pour la condition à la limite, c'est la pression à la sortie du réacteur qui est fixée, soit :

$$z = 1 \qquad P|_{z=1} = P_{out} \tag{6.15}$$

6.3 Cinétiques de la déshydratation catalytique du glycérol

La production d'acroléine par déshydratation catalytique du glycérol met en jeu un grand nombre de réactions secondaires. Certaines ont l'inconvénient majeur de produire un dépôt du coke à la surface du catalyseur. La formation progressive de coke avec le temps est normalement associée à une diminution d'activité du catalyseur. La quantité et la nature chimique de ces dépôts carbonés dépendent des conditions de réaction et de la composition de l'alimentation. La modélisation doit donc intégrer la cinétique de formation du coke et l'activité du catalyseur correspondant.

L'un des problèmes principaux dans le choix d'un modèle est l'interprétation de la désactivation par le coke. Un mauvais choix de modèle peut entraîner des conclusions erronées sur le mécanisme de réaction. Certaines approches pour le dépôt du coke peuvent être trouvées dans la littérature. On peut notamment supposer que :

1. le coke s'accumule localement, et la désactivation est une simple fonction de la quantité déposée (Forzatti et Lietti, 1999) ;
2. le dépôt de coke s'effectue par une combinaison de monocouches et multicouches (Gascón et al., 2003; Romeo et al., 1999) ;
3. la surface catalytique est hétérogène, et le dépôt de coke s'effectue sur certains types de sites uniquement (Rodríguez et al., 1995).

6.3.1 Schéma réactionnel

Les schémas réactionnels de déshydratation du glycérol ont fait l'objet de nombreuses études (Deleplanque et al. (2010); Nimlos et al. (2006); Suprun et al. (2009), etc.).

Afin de choisir un modèle cinétique adapté, nous avons tout d'abord analysé les mesures expérimentales, et les phénomènes suivants ont été observés :

— Avec une alimentation composée de glycérol, il y a production de coke.
— Avec une alimentation composée d'acroléine, il y a également production de coke.
— En début de réaction, le coke se forme très rapidement et est presque homogène sur toute la longueur du lit. Après 2 heures, la formation du coke est beaucoup plus lente. Après 21 heures, il y a plus de coke dans la zone proche de l'entrée du réacteur que vers la sortie.
— La formation du coke est une réaction en plusieurs étapes, et de nombreux sous-produits peuvent former le coke. Suprun et al. (2009) montrent que le dépôt de coke est formé par condensations secondaires de C_2- et C_3-aldéhydes et/ou de dérivés du furanne.
— Les concentrations en eau et en oxygène influencent les réactions.
— Le rendement et la sélectivité de l'acroléine diminuent avec la formation du coke.
— La production du coke et des sous-produits a lieu même en l'absence d'oxygène.

Ainsi que nous l'avons déjà expliqué en section 3.3 pour l'oxydation du propylène, il est presque impossible de décrire quantitativement toutes les réactions à partir de données expérimentales limitées car plus d'une réaction secondaire conduisent à des oxydes de carbone, coke et autres produits. En accord avec les mesures expérimentales et à partir des études bibliographiques (de Oliveira et al., 2011; Deleplanque et al., 2010; Katryniok et al., 2013; Suprun et al., 2009; Yan et Suppes, 2009), un schéma réactionnel avec les sous-produits principaux (plus de 0,5% de rendement lors des mesures expérimentales) est proposé sur la figure 6.1.

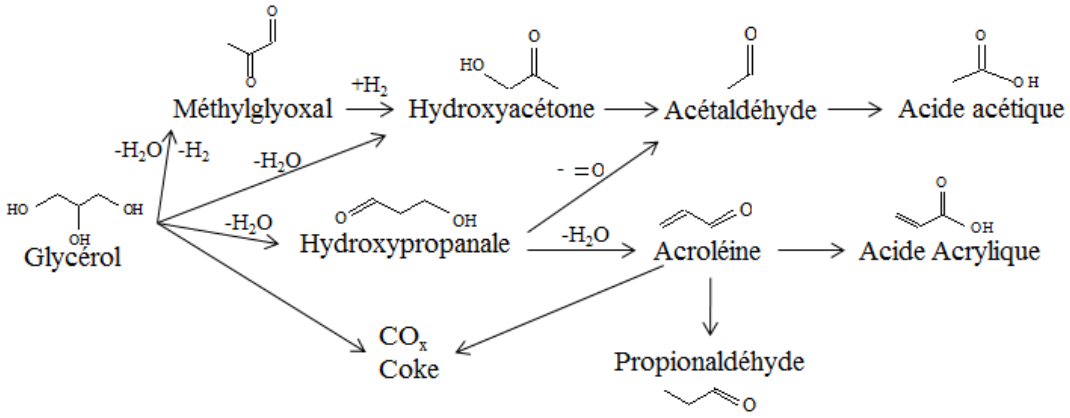


FIGURE 6.1 – Schéma réactionnel de déshydratation du glycérol

6.3.2 Modèles cinétiques

Malgré un nombre croissant d'études sur cette réaction et son schéma réactionnel, très peu de modèles cinétiques sont disponibles.

Abdullah et al. (2004) ont effectué une étude sur la cinétique de désactivation. Dans son étude, trois modèles de désactivation par le coke avec différentes approches mécanistiques de la formation de coke sont développés et comparés :

1. désactivation par le coke sans influence de sa nature ;
2. désactivation par le coke avec une influence différente entre une monocouche et des couches multiples ;
3. désactivation par le coke en fonction du site catalytique.

Les auteurs montrent que le modèle de désactivation sur surface hétérogène est bien celui qui représente le mieux les données expérimentales, à la fois en terme de teneur en coke et d'activité du catalyseur en fonction du temps. Ce modèle tient compte de l'existence de deux types de sites actifs à la surface du catalyseur. La réaction principale a lieu simultanément sur les deux sites, mais un seul d'entre eux est désactivé par le coke.

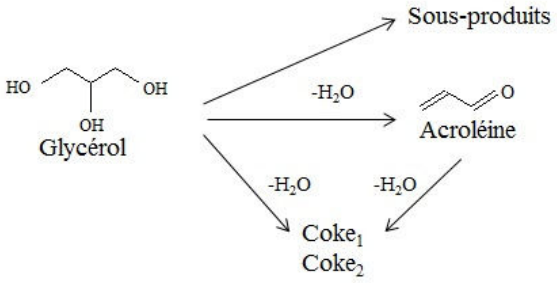


FIGURE 6.2 – Schéma réactionnel simplifié

Dans notre travail, ayant analysé la variation de la quantité du coke en fonction du temps, nous supposons que deux types de sites de différentes activités existent dans le catalyseur, et que tous deux peuvent être désactivés par le coke. Pour simplifier le problème, et comme l'objectif principal est de prédire le rendement en acroléine, les réactions secondaires pour le glycérol sont

exprimées par une réaction unique de conversion en « sous-produits », qui permettra de satisfaire le bilan sur le carbone.

Par ailleurs, le coke est un mélange d'éléments et ne contient pas que du carbone. Afin de transformer la concentration molaire du coke (basée sur le carbone) intervenant dans le modèle en concentration massique, mesurée dans le réacteur 1, il faut connaitre sa masse molaire, ou mieux, sa composition. La précision de la masse molaire du coke va influer sur le bilan carbone pendant le calcul. Dans ce travail, les compositions du coke utilisés sont celles identifiées dans le chapitre 5 à partir des données de régénération du catalyseur, soit $CH_{0,47}O_{0,43}$. La masse molaire du coke est donc de 19,35 g/mol.

En tenant compte de la composition $CH_{0,47}O_{0,43}$, nous supposons que les réactions 5 et 6 forment exclusivement du coke (formation à partir de l'acroléine, voir schéma réactionnel ci-dessous). Pour la formation à partir du glycérol (réactions 3 et 4), 2 molécules d'eau sont produites simultanément si l'on considère que les cokes issus du glycérol et de l'acroléine sont identiques.

Le schéma réactionnel simplifié est présenté sur la figure 6.2 avec les réactions ci-dessous :

1. $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CHO + 2H_2O$
2. $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH \longrightarrow$ Sous-produit
3. $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH \longrightarrow 3Coke_1 + 2H_2O$
4. $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH \longrightarrow 3Coke_2 + 2H_2O$
5. $CH_2{=}CH\text{-}CHO \longrightarrow 3Coke_1$
6. $CH_2{=}CH\text{-}CHO \longrightarrow 3Coke_2$

Dans ce travail, nous supposons que la déshydratation du glycérol en acroléine (réaction 1) et en sous-produits (réaction 2) suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, c'est-à-dire que la vitesse d'une réaction hétérogène est contrôlée par la réaction des molécules adsorbées, et que l'adsorption et la désorption sont en équilibre. Cependant, selon notre pré-étude, pour la formation du coke à partir du glycérol, une cinétique de loi de puissance avec un ordre de réaction de un pour le glycérol peut mieux représenter les mesures expérimentales. La réaction a lieu simultanément sur les deux sites. La désactivation du catalyseur n'a pas le même effet sur les différentes réactions.

La vitesse de déshydratation du glycérol en acroléine est fournie par la relation suivante :

$$r_{Acro} = k_{Acro}\frac{P_{gly}}{1 + k_{gly}^{ad}P_{gly}}\left[\frac{C_{1,max} - C_1}{C_{1,max}} + P_1\frac{C_{2,max} - C_2}{C_{2,max}}\right] \tag{6.16}$$

où le terme $\left[\frac{C_{1,max} - C_1}{C_{1,max}} + P_1\frac{C_{2,max} - C_2}{C_{2,max}}\right]$ exprime l'activité du catalyseur pour cette réaction, qui est supposée être inversement proportionnelle à la quantité de coke présente sur les sites 1 et 2 ; P_1 est le coefficient d'activité des sites 2 par rapport aux sites 1 pour cette réaction et $C_{i,max}$ est la concentration en coke (monocouche ou multicouche) maximale sur le site i.

Les réactions de formation des sous-produits à partir du glycérol sont supposées avoir lieu sur les sites 1 et 2, mais aussi sur les sites non actifs. La vitesse de réaction du glycérol en sous-produits est donnée par la relation suivante :

$$r_{SP} = k_{SP}\frac{P_{gly}}{1 + k_{gly}^{ad}P_{gly}}\left[1 + P_2\frac{C_{1,max} - C_1}{C_{1,max}} + P_3\frac{C_{2,max} - C_2}{C_{2,max}}\right] \tag{6.17}$$

où P_2 et P_3 sont les coefficients d'activité des deux sites du catalyseur pour la réaction de formation des sous-produits à partir du glycérol.

Les vitesses de formation du coke sur les sites 1 et 2 du catalyseur à partir du glycérol et de l'acroléine sont définies comme suit :

$$r_{gly,C1} = k_{gly,C1} P_{gly} \left[1 - \frac{C_1}{C_{1,max}}\right] \tag{6.18}$$

$$r_{gly,C2} = k_{gly,C2} P_{gly} \left[1 - \frac{C_2}{C_{2,max}}\right] \tag{6.19}$$

$$r_{Acro,C1} = k_{Acro,C1} P_{Acro} \left[1 - \frac{C_1}{C_{1,max}}\right] \tag{6.20}$$

$$r_{Acro,C2} = k_{Acro,C2} P_{Acro} \left[1 - \frac{C_2}{C_{2,max}}\right] \tag{6.21}$$

avec le terme $\left[1 - \frac{C_i}{C_{i,max}}\right]$ est la force motrice de formation du coke sur les sites i.

La vitesse de formation du coke total sur le catalyseur s'exprime donc comme :

$$r_{coke} = 3\left(r_{gly,C1} + r_{gly,C2} + r_{Acro,C1} + r_{Acro,C2}\right) \tag{6.22}$$

Les vitesses de formation du coke sont supposées dépendre de la concentration en molécules organiques, mais indépendantes de la pression partielle d'oxygène.

Dans un premier temps, les concentrations en oxygène et en eau ne sont par prises en compte dans les modèles cinétiques. En fait, la présence d'eau peut augmenter le rendement en acroléine ; la présence d'oxygène peut d'une part augmenter les réactions secondaires, et d'autre part régénérer le catalyseur.

Les constantes de vitesse de réaction, k, sont exprimées à l'aide d'une loi d'Arrhenius :

$$k = k^0 exp\left[\frac{-E_j}{R_g}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \tag{6.23}$$

6.4 Identification des paramètres

Cette section traite de la détermination des paramètres du modèle présenté précédemment. Ils sont identifiés en utilisant l'ensemble des données expérimentales (voir la section 6.1.1). La fonction objectif utilisée est le maximum de vraisemblance entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle.

Les différentes hypothèses effectuées lors de cette identification sont les suivantes :

— la composition du coke est $CH_{0,47}O_{0,43}$ avec une masse molaire de 19,35 g/mol,
— l'enthalpie de formation du coke n'est pas nulle,
— l'enthalpie de formation moyenne des sous-produits ($\Delta_f H_{SP}$) sera déterminée par les mesures expérimentales,
— les autres propriétés physiques (capacité calorifique, viscosité, etc.) des sous-produits utilisées sont les mêmes que celles de l'acroléine,
— la porosité du réacteur 1 est supposée identique à celle du réacteur 'DL' (Tableau 5.3) et est de 0,22.

Les corrélations de transfert de chaleur utilisées sont définies par les équations 3.17 et 3.18 avec les valeurs de la littérature pour les coefficients, sauf pour a_2 qui sera identifié à l'aide des mesures expérimentales.

Comme nous ne disposons pas d'assez de mesures expérimentales effectuées avec différentes températures, les énergies d'activation pour les réactions de glycérol en coke et en sous-produits ($E_{Gly,C1}$, $E_{Gly,C2}$ et $E_{Gly,SP}$) ne sont pas estimables. Elles sont par conséquent intégrées dans les constantes de vitesses.

Les valeurs des paramètres identifiés sont présentées dans le tableau 6.5. Les intervalles de confiance montrent que ces paramètres sont estimés avec une bonne précision à l'exception de $k^0_{Gly,C2}$ et a_2. Le paramètre $k^0_{Gly,C2}$ correspond à la réaction de formation du coke sur les sites 2 à partir du glycérol. Il est important de souligner qu'aucune valeur n'est disponible dans littérature pour ce coefficient ; il est identifié par les mesures expérimentales. a_2 est un coefficient de la conductivité du lit, sa valeur est fixée par la littérature à 0,1 (Wakao et Kaguei, 1982; Yagi et Kunii, 1957).

Les résultats des simulations des différents cas détaillés dans la section 6.1 sont analysés ci-après.

Table 6.5 – Résultats de l'estimation des paramètres - Modèle 1

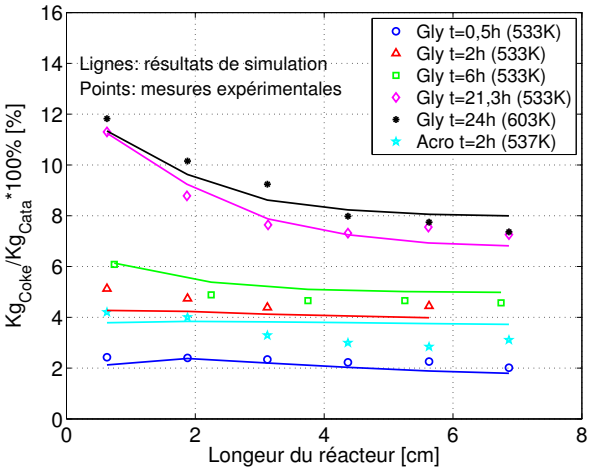
Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%	Paramètre du modèle	Valeur finale	Intervalle de confiance 95%
$C_{1,max}$	5,65	0,21	$C_{2,max}$	2,15	0,05
$E_{Acro,C1}$	$1{,}81\times10^{4}$	$5{,}6\times10^{3}$	$k^0_{Acro,C1}$	$7{,}05\times10^{-5}$	$5{,}7\times10^{-6}$
$E_{Acro,C2}$	$9{,}71\times10^{4}$	$8{,}4\times10^{3}$	$k^0_{Acro,C2}$	$1{,}86\times10^{-3}$	8×10^{-5}
E_{Acro}	$3{,}37\times10^{4}$	$4{,}5\times10^{3}$	k^0_{Acro}	0,319	0,045
$k^0_{Gly,C1}$	$4{,}71\times10^{-4}$	$4{,}8\times10^{-5}$	$k^0_{Gly,C2}$	$5{,}77\times10^{-5}$	$4{,}45\times10^{-5}$
$k^0_{Gly,SP}$	$7{,}56\times10^{-2}$	$1{,}03\times10^{-2}$	k^{ad}_{gly}	130	18
P_1	5,12	0,42	P_2	0,364	0,155
P_3	7,70	0,52	$\Delta_f H^0_{SP}$	$-7{,}68\times10^{5}$	$2{,}5\times10^{4}$
d_{pore}	$2{,}27\times10^{-8}$	$2{,}0\times10^{-9}$	$\Delta_f H_{coke}$	$-2{,}43\times10^{5}$	$5{,}2\times10^{4}$
$P_{out,SF1}$	2,49	0,002	$P_{out,SF2}$	2,49	0,002
$P_{out,SF3}$	2,49	0,002	$P_{out,DL1}$	2,51	0,002
$P_{out,DL2}$	2,57	0,002	$P_{out,DL3}$	2,64	0,002
a_2	$7{,}53\times10^{-2}$	$6{,}06\times10^{-2}$			

6.4.1 Simulation du réacteur 1 – Arkema

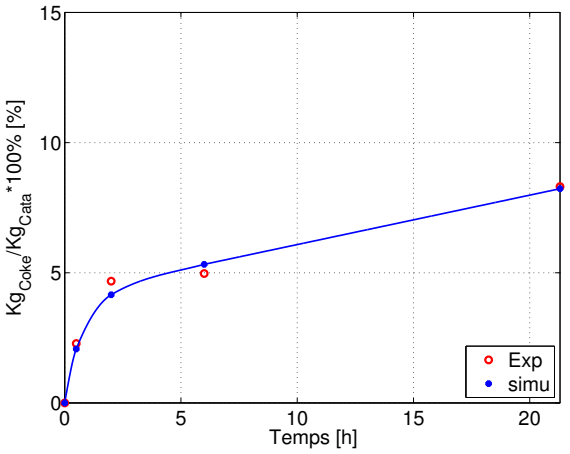
La figure 6.3(a) compare les résultats de simulation aux mesures expérimentales des profils axiaux de concentration du coke en fonction du temps (avec le catalyseur GHK24). La simulation représente correctement les résultats expérimentaux (avec un écart moyen de 9,1%). La figure 6.3(b) compare les résultats calculés et les données expérimentales du profil de concentration moyenne du coke dans l'ensemble du réacteur en fonction du temps. Là aussi, l'accord est satisfaisant. Le modèle cinétique (avec la formation du coke sur deux sites catalytiques différents) permet donc de prédire la vitesse de formation du coke en fonction du temps (très rapide dans les 2 premières heures, puis bien plus lente), quelle que soit la position dans le réacteur.

6.4.2 Réacteur 2 – SF/Arkema

La figure 6.4 présente la comparaison des prédictions du modèle et des mesures expérimentales du taux de conversion du glycérol et du rendement en acroléine en sortie du réacteur (avec catalyseur GHK24). Le modèle permet de prédire la variation de taux de conversion du glycérol



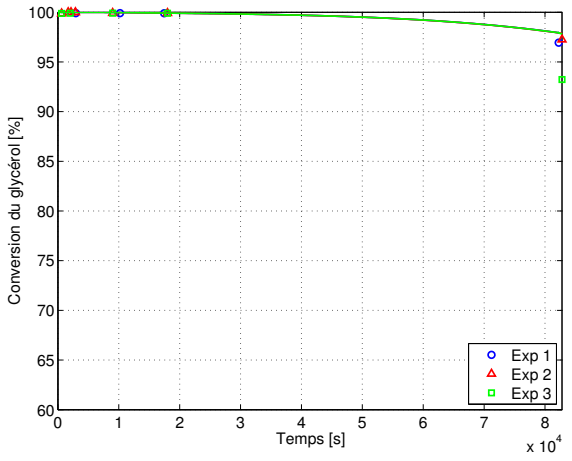
(a) Profils axiaux de concentration du coke



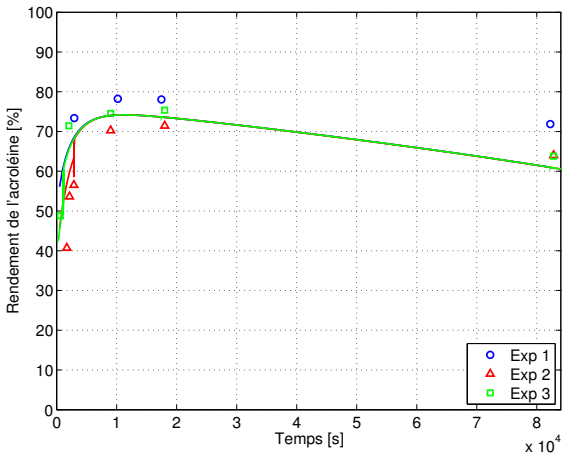
(b) Concentration moyenne du coke dans le réacteur (avec glycérol à 533K)

FIGURE 6.3 – Comparaison des mesures de la concentration du coke aux prédictions du modèle – Réacteur 1

et du rendement en acroléine, ou bien la variation de l'activité et la sélectivité du catalyseur. Initialement, l'activité du catalyseur est très élevée, et la vitesse de formation du coke également.



(a) Conversion du glycérol



(b) Rendement en acroléine

FIGURE 6.4 – Comparaison des prédictions et des expériences du taux de conversion du glycérol et du rendement en acroléine en sortie du réacteur (procédé avec catalyseur GHK24)

Les trois expériences dans la figure 6.4 sont effectuées quasiment dans les mêmes conditions opératoires, sauf pour les premières 0,8h où différentes VVH sont appliquées (voir la figure 6.5). Le faible rendement initial en acroléine est dû à la formation rapide du coke (voir la figure 6.3(b)) et à une sélectivité élevée en sous-produits.

De plus, les mesures montrent que la VVH initiale influe très fortement sur la désactivation du catalyseur. Cette influence (sur les premières 0,8h) est même supérieure à l'effet des 23h restantes. La VVH contrôle en effet la vitesse de réaction, très importante sur du catalyseur non encore coké. On note par exemple que, pour ces expériences, les pics de chaleur se produisent

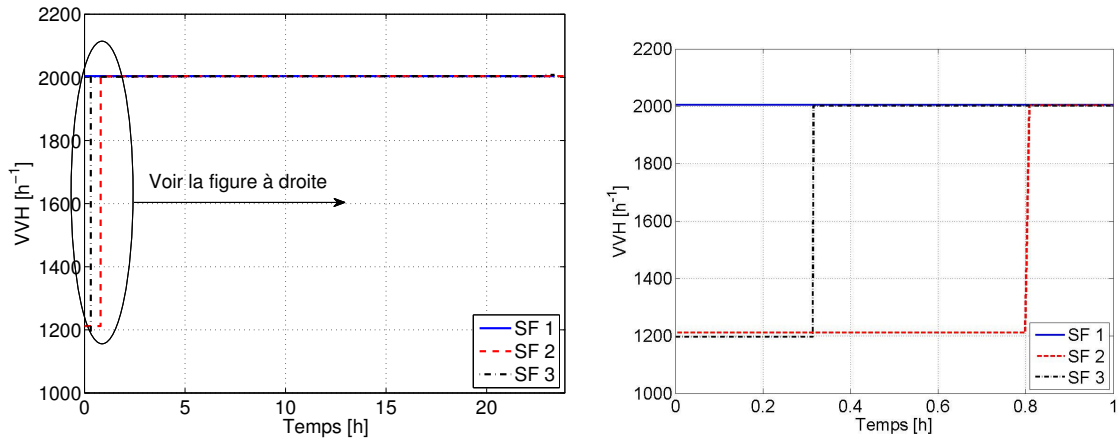
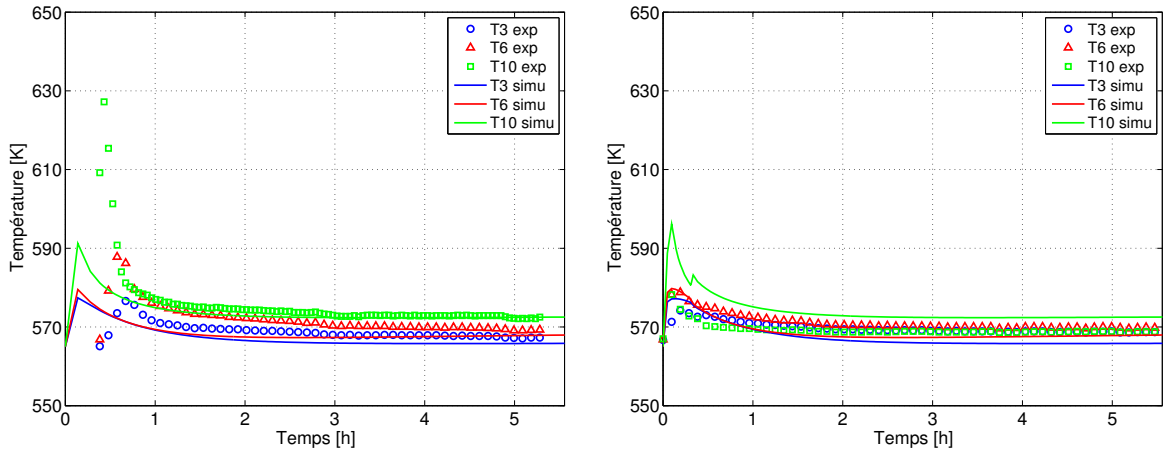


FIGURE 6.5 – Profils de VVH pour les expériences du cas SF

principalement dans les 30 premières minutes (figure 6.6), avec un écart de température maximal entre les points chauds et le fluide caloporteur de 10 à 100 K et des pics irréguliers. Après deux heures, l'écart moyen de température entre le centre du tube et le fluide caloporteur le long du réacteur est d'environ 5 K. Or, le modèle ne permet pas de prédire ces phénomènes précisément, et les simulations ne peuvent donc pas concorder avec l'ensemble des trois mesures expérimentales.

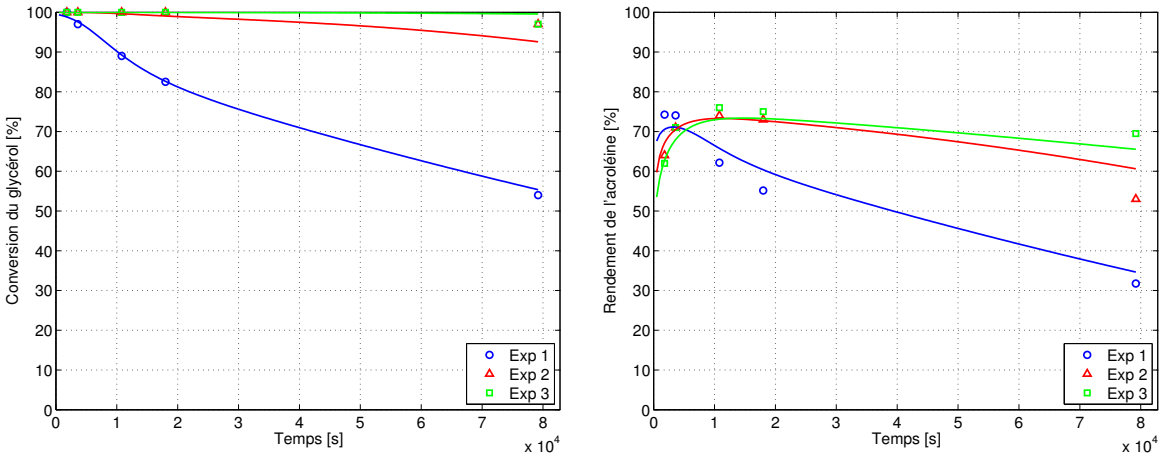


(a) SF1 (b) SF3

FIGURE 6.6 – Comparaison des prédictions et des expériences de température de trois différents points au centre du réacteur

6.4.3 Réacteur 3 – DL/Arkema

La figure 6.7 présente la comparaison entre les simulations et les mesures pour la conversion du glycérol et le rendement en acroléine, à trois différentes positions axiales du réacteur (avec catalyseur GHK22). Elle montre que les grandeurs prédites par le modèle sont en bon accord avec les mesures expérimentales.



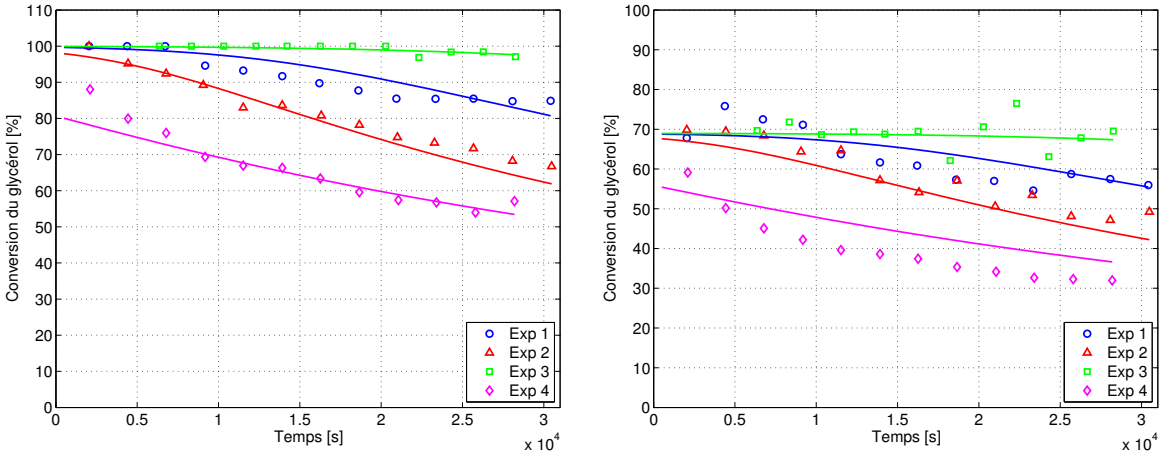
(a) Conversion du glycérol (b) Rendement en acroléine

FIGURE 6.7 – Comparaison du taux de conversion du glycérol et du rendements en acroléine à trois différentes positions dans le réacteur (procédé avec catalyseur GHK22)

6.4.4 Réacteur LRGP

Les expériences de Martinuzzi (2014) ont été effectuées dans un réacteur isotherme avec un catalyseur en poudre (diamètre de catalyseur de 0,3 mm). La résistance à la diffusion dans ce catalyseur a été négligée.

Quatre séries de mesures expérimentales du taux de conversion du glycérol et du rendement en acroléine sont comparées aux prédictions du modèle sur la figure 6.8. Les prédictions et les mesures sont globalement en bon accord.



(a) Conversion du glycérol (b) Rendement en acroléine

FIGURE 6.8 – Comparaison entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales au laboratoire pour la conversion du glycérol et le rendement en acroléine.

6.5 Conclusions

Ce chapitre a permis de détailler la modélisation mise en œuvre pour représenter la déshydratation du glycérol en acroléine dans un réacteur à lit fixe. Un modèle bidimensionnel à deux phases est utilisé. L'établissement d'un modèle prédictif a comporté une identification paramétrique basée sur les données expérimentales effectuées dans plusieurs réacteurs.

Un modèle cinétique avec une production du coke à partir du glycérol et de l'acroléine sur deux sites catalytiques différents a été développé. La déshydratation du glycérol en acroléine et les réactions secondaires du glycérol sont supposées être catalysées sur les deux sites, qui se désactivent de différentes façons.

Ce modèle permet de représenter l'ensemble des mesures expérimentales avec un accord satisfaisant, y compris le profil axial de la concentration du coke en fonction du temps, les profils du taux de conversion du glycérol et le rendement en acroléine dans les réacteurs de différentes dimensions et avec différentes tailles de catalyseur.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions

L'objectif de ce travail était de concevoir, dimensionner et optimiser un réacteur de fabrication d'acroléine à partir du propylène ou du glycérol. Cette production peut s'effectuer :

— à partir du propylène (procédé actuel), dans un réacteur multitubulaire à lit fixe, en régime permanent,

— ou à partir du glycérol (procédé en développement), dans le même type de réacteur mais en régime transitoire.

Le travail a consisté dans ces deux cas à modéliser le réacteur et les réactions à partir de modèles phénoménologiques et de l'analyse des données expérimentales disponibles, puis à utiliser ces modèles dans le cadre d'une étude d'optimisation. Dans les deux premiers chapitres de cette thèse, nous avons décrit en détail les modèles de réacteur et les techniques numériques utilisées pour leur simulation et leur optimisation.

Production d'acroléine à partir du propylène

La méthodologie d'étude utilisée pour l'ensemble du travail a pu être validée sur le procédé de conversion du propylène en acroléine.

Dans le chapitre 3, nous avons développé un modèle prédictif du réacteur de production d'acroléine à partir du propylène. Les paramètres inconnus de ce modèle ont été identifiés grace à des mesures effectuées dans un réacteur pilote, mais également au laboratoire. Une analyse d'estimabilité a été nécessaire, et nous a permis de simplifier le schéma réactionnel (en particulier en négligeant la production de CO_2 issue de l'oxydation de l'acide acrylique). Ainsi, on a pu déterminer le modèle cinétique le plus approprié, qui est le modèle rédox avec propylène adsorbé.

Les simulations numériques ont permis de comparer les modèles du réacteur. Les résultats de simulations montrent que le gradient radial de température au sein du lit fixe à l'échelle du pilote est important, un modèle bidimensionnel est donc nécessaire. Le modèle hétérogène bidimensionnel (modèle 2) et le modèle pseudo-homogène bidimensionnel avec deux activités différentes du catalyseur (modèle 3) ont montré que l'activité apparente du catalyseur pour le réacteur du laboratoire est plus grande que celle du réacteur pilote. Ces deux modèles permettent de représenter l'ensemble des mesures expérimentales (la température du réacteur et les rendements des produits) à l'échelle du pilote et du laboratoire avec un accord très satisfaisant. Cependant, nous ne disposons pas de mesures expérimentales pour vérifier le grand écart de température entre le solide et le fluide à l'échelle du laboratoire prédit par le modèle hétérogène. Nous recommandons par conséquent l'utilisation du modèle pseudo-homogène avec deux activités différentes du catalyseur.

Par ailleurs, les simulations ont montré qu'il y a un temps de latence (correspond à une distance de l'entrée de 7,66 cm pour le démarrage de réaction) pour les réactions mises en jeu

dans le réacteur du laboratoire.

Une optimisation de certains aspects des conditions opératoires du réacteur a été réalisée dans le chapitre 4. Les études d'optimisation (avec le modèle identifié) confirment qu'une seule section de refroidissement du réacteur est suffisante pour maximiser le rendement en acroléine. Dans le cas d'une pression d'alimentation constante et égale à 1,7 bar, pour les fonctions objectif du rendement en acroléine ou le rendement total en acroléine et en acide acrylique, la température optimale du caloporteur augmente linéairement avec le débit d'alimentation. Le débit optimal correspondant aux rendements maximaux est d'environ 75 mol/h pour les deux cas. Cependant, pour maximiser le rendement total en acroléine et en acide acrylique, une température plus élevée est nécessaire par rapport au cas de la maximisation du rendement en acroléine seul. Ensuite, l'ensemble de la pression d'alimentation et de la température du fluide caloporteur ont été optimisées. Dans ce cas, la pression d'alimentation augmente presque linéairement avec le débit d'alimentation ; par contre, la température du caloporteur est presque constante.

Par ailleurs, pour une VVH constante, la longueur du réacteur n'a pas d'influence évidente sur le rendement en acroléine. Néanmoins, la longueur optimale du réacteur peut être déterminée à l'aide de contraintes sur les valeurs maximales de la perte de charge et de la température du point chaud. Selon l'étude d'optimisation fondée sur le modèle, un petit diamètre du réacteur permet de diminuer le point chaud et d'avoir une température radiale plus uniforme qui permet d'augmenter un peu le rendement en acroléine. Cependant, la variation radiale de la porosité et l'effet de paroi ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Une validation du modèle par des mesures expérimentales avec plusieurs diamètres du réacteur sera nécessaire.

Production d'acroléine à partir du glycérol

L'objectif de cette partie est de modéliser et optimiser un réacteur de production d'acroléine à partir du glycérol.

Dans la première partie du chapitre 5, une étude de la modélisation de la régénération du catalyseur a été menée. Un modèle bidimensionnel à deux phases est utilisé pour tenir compte d'une éventuelle limite de transfert de matière dans le catalyseur. Nous avons remarqué que le coke contient non seulement du carbone et de l'hydrogène, mais aussi de l'oxygène. De plus, la combustion de l'hydrogène du coke est plus rapide que le carbone du coke. La comparaison des résultats de la prédiction du modèle et de mesures expérimentales nous permettent de choisir un schéma réactionnel et le modèle cinétique correspondant les plus adaptés. Avec les mesures expérimentales réalisées, nous avons identifié les paramètres cinétiques et des concentrations et compositions initiales du coke. Les prédictions du modèle concordent bien avec les mesures expérimentales, il s'agit des profils temporels de la température de différentes positions et des profils temporels de la concentration du CO_2, du CO, et de l'oxygène à la sortie du réacteur.

Dans la deuxième partie du chapitre 5, une étude d'optimisation et de conception de la régénération du catalyseur a été réalisée avec le modèle identifié. Les résultats d'optimisation montrent qu'une opération dynamique (e.g, une augmentation progressivement de la température du caloporteur et de la fraction molaire d'oxygène d'alimentation, et une réduction du débit d'alimentation en fin d'opération) permet d'améliorer substantiellement les performances (concentration maximale du coke au temps final) de la régénération du catalyseur. Le cas de recyclage du gaz permet d'économiser les gaz d'alimentation. Son optimisation sur la température du fluide caloporteur, la température d'alimentation, les profils du débit de recyclage et d'alimentation a été effectué et permet d'obtenir de bien meilleures performances pour la régénération du catalyseur. Par ailleurs, une optimisation en tenant compte du coût lié aux débits d'alimentation et de recyclage a été effectuée. Les résultats montrent que l'on peut réduire le

débit d'alimentation et de recyclage vers la fin de l'étape de régénération et obtenir presque la même performance de la régénération du catalyseur.

Nous avons enfin pu modéliser le réacteur de déshydratation du glycérol, ainsi que les cinétiques des réaction. En particulier, nous avons montré qu'un modèle incluant deux sites catalytiques de réactivités différentes représentait bien les mesures expérimentale. Nous pouvons ainsi prédire le rendement en acroléine, mais également le profil spatial de concentration en coke, dont la connaissance est nécessaire à la simulation et donc à l'optimisation de l'étape de régénération du catalyseur.

Perspectives

Les modèles du réacteur ne prennent actuellement pas en compte la variation radiale de la porosité du lit. On peut envisager l'implantation de modèles du profil radial de porosité du lit et le calcul des champs de vitesses dans notre réacteur. L'utilisation de mesures expérimentales avec différents diamètres du réacteur devrait permettre une meilleure prédiction des résultats expérimentaux, permettre d'étudier l'effet de paroi, la conductivité radiale du lit, et le transfert de chaleur à la paroi.

Concernant l'optimisation de la régénération du catalyseur, des contraintes industrielles détaillées sont nécessaires, par exemple, la température maximale du réacteur, le taux de recyclage des gaz, et la perte de charge maximale. De plus, l'objectif de la régénération doit être plus précis, il s'agit de tenir en compte du coût opératoire et l'efficacité de la régénération.

Par ailleurs, il est nécessaire d'effectuer plus de mesures expérimentales sur la déshydratation du catalyseur, dans le but de les confronter aux résultats de simulation et de valider le modèle : mesures du profil de concentration du coke avec plusieurs températures et différentes concertations d'alimentation, mesures de rendements des produits avec plusieurs températures et concentrations du glycérol d'alimentation,...

Enfin, nous pouvons étudier l'optimisation de l'ensemble du procédé glycérol, soit la déshydratation du glycérol en acroléine et la régénération du catalyseur, comprenant une conception de la dimension du réacteur et des conditions opératoires.

Bibliographie

A. Z. Abdullah, M. Z. Bakar et S. Bhatia. Modeling of the deactivation kinetics for the combustion of ethyl acetate and benzene present in the air stream over ZSM-5 catalyst loaded with chromium. *Chemical Engineering Journal*, 99 :161–168, 2004.

A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, A. Atutxa, B. Valle et J. Bilbao. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons. *Catalysis Today*, 107-108 :410–416, 2005.

P. Andrigo, R. Bagatin et G. Pagani. Fixed bed reactors. *Catalysis Today*, 52 :197–221, 1999.

D. Arntz, K. Knapp, G. Prescher, G. Emig et H. Hofmann. Catalytic air oxidation of propylene to acrolein : Modeling based on data from an industrial fixed-bed reactor. Dans *Chemical Reaction Engineering*, volume 196 of *ACS Symposium*, pages 3–14, Boston, 1982.

R. Bauer et E. U. Schlunder. Die effektive radiale wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter schüttungen. *Verfahrenstechnik*, 10 :605–613, 1977.

O. Bey et G. Eigenberger. Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. *Int. J. Therm. Sci.*, 40 :152–164, 2001.

L. Biegler. Solution of dynamic optimization problems by succesive quadratic programming and orthogonal collocation. *Comp. & Chem. Engng.*, 8 :243–248, 1984.

K. Brenan, S. Campbell et L. Petzold. *Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations*, volume 14 of *Classics in applied mathematics*. SIAM, Philadelphia, USA, 1996. ISBN :0-89871-353-6.

A. Brito, R. Arvelo, M. E. Borges et F. J. Garcia. Rzgeneration of a Ni-Mo/Al_2O_3 catalyst experimental and simulated results. *Trans ICHemE*, 79 :81–88, 2001.

D. G. Bunnell, H. B. Irvin, R. W. Olson et J. M. Smith. Effective thermal conductivities in gas-solid systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(9) :1977–1981, 1949.

C. A. Coberly et W. Marshall. Temperature gradient in gas stream flowing through fixed granular beds. *Chem. Eng. Prog.*, 47 :141–150, 1951.

J. Culioli. *Introduction à l'optimisation*. Ellipses, Paris, 1994.

J. Cuthrell et L. Biegler. On the optimization of differential-algebraic process systems. *AIChE J.*, 33 :1257–1270, 1987.

A. De Klerk. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE J.*, 49 :2022–2029, 2003.

A. S. de Oliveira, S. J. S. Vasconcelos, J. R. de Sousa, F. F. de Sousa, J. M. Filho et A. C. Oliveira. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves : Activity and deactivation studies. *Chemical Engineering Journal*, 168 :765–774, 2011.

J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux et W. Uedaand. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Catalysis Today*, 157 :351–358, 2010.

J. Delgado. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and Mass Transfer*, 42 :279–310, 2006.

G. Djelveh, J. Gros et R. Bugarel. Simulation d'un réacteur catalytique à lit fixe. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60 :146–152, 1982.

A. Drochner, M. Fehlings, D. König et H. Vogel. Kinetic model of the partial oxidation of propylene to acrolein on Bi-Mo-mixed oxides. *Chem. Eng. Technol.*, 27 :1073–1075, 2004.

S. Ergun. Fluid flow throwgh packed columns. *Chem. Engng Prog.*, 48 :89–94, 1952.

W. Feehery. *Dynamic optimization with path constraints*. Thèse de doctorat, MIT, Camridge (MA), USA, 1998.

P. Forzatti et L. Lietti. Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 52 :165–181, 1999.

G. Froment et K. B. Bischoff. *Chemical Reactor Design*. John Wiley & Sons, New York, 1979.

J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido et M. Menéndez. Propane dehydrogenation over a Cr_2O_3/Al_2O_3 catalyst : transient kinetic modeling of propene and coke formation. *Applied Catalysis A*, 248 : 105–116, 2003.

C. Goh et K. Teo. Control parametrization : a unified approach to optimal control problems with general constraints. *Automatica*, 24 :3–18, 1988.

D. W. Green et R. H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill Publishing, 8th édition, 2008.

D. Handley et P. Heggs. Momentum and heat transfer mechanisms in regular shaped packings. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, pages 46–T251, 1968.

J.-L. Houzelot. Calcul des réacteurs catalytiques - Approche préliminaire. Dans *Techniques de l'Ingénieur*, chapter J4025. 2005.

A. Jess, O. Hein et C. Kern. Deactivation and decoking of a naphtha reforming catalyst. Dans *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 126, pages 81–88. Elsevier, 1999.

J. M. Kanervo, A. O. I. Krause, J. R. Aittamaa, P. H. Hagelberg, K. J. T. Lipiäinen, I. H. Eilos, J. S. Hiltunen et V. M. Niemi. Kinetics of the regeneration of a cracking catalyst derived from TPO measurements. *Chem. Eng. Sci.*, 56 :1221–1227, 2001.

B. Katryniok, S. Paul et F. Dumeignil. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *ACS Catal.*, 3 :1819–1834, 2013.

C. Kern et A. Jess. Regeneration of coked catalysts-modelling and verification of coke burn-off in single particles and fixed bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 60 :4249–4264, 2005.

T. J. Keskitalo, K. J. T. Lipiäinen et A. O. I. Krause. Kinetic modeling of coke oxidation of a ferrierite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 :6458–6467, 2006a.

T. J. Keskitalo, K. J. T. Lipiäinen et A. O. I. Krause. Modelling of carbon and hydrogen oxidation kinetics of a coked ferrierite catalyst. *Chem. Eng. J.*, 120 :63–71, 2006b.

L. D. Krenzke et G. W. Keulks. The catalytic oxidation of propylene : Vi. mechanistic studies utilizing isotopic tracers. *Journal of Catalysis*, 61 :316–325, 1980.

R. Krupiczka. *Chemia Stosowana*, 2B :183, 1966.

C. Li et B. A. Finlayson. Heat transfer in packed beds – A reevaluation. *Chem. Eng. Sci.*, 32 : 1055–1066, 1977.

C. Li, C. L. Minh et T. C. Brown. Kinetics of CO and CO_2 evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 178 :275–283, 1998.

R. Li. *Dynamic modeling and parameter estimation for ethylene-propylene-diene prolymerization process.* Thèse de doctorat, Lousiana State University and Agricultural and Mechanical College, USA, 2003.

G. Liu, K. T. Yu, X. G. Yuan et C. J. Liu. A computational transport model for wall-cooled catalytic reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 :2656–2665, 2008.

I. Martinuzzi. *Étude de la formation d'acroléine par déshydratation catalytique en phase gazeuse du glycérol issu de végétaux : mécanisme réactionnel et modélisation de la désactivation du catalyseur.* Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.

D. Mears. Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, 20 :127–131, 1971a.

D. Mears. The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors. *Chemical Engineering Science*, 26 :1361–1366, 1971b.

J. Monnier et G. W. Keulks. The catalytic oxidation of propylene : IX. the kinetics and mechanism over β-$Bi_2Mo_2O_9$. *Journal of Catalysis*, 68 :51–66, 1980.

N. Müller, C. Kern, R. Moos et A. Jess. Direct detection of coking and regeneration of single particles and fixed bed reactors by electrical sensors. *Applied Catalysis A : General*, 382 : 254–262, 2010.

Y. Nakasaka, T. Tago, H. Konno, A. Okabe et T. Masuda. Kinetic study for burning regeneration of coked MFI-type zeolite and numerical modeling for regeneration process in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 207-208 :368–376, 2012.

M. Nimlos, S. Blanksby, X. Qian, M. Himmel et D. Johnson. Mechanisms of glycerol dehydration. *J. Phys. Chem. A*, 110 :6145–6156, 2006.

J. M. Ortega, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, P. L. Benito et J. Bilbao. Role of coke characteristics in the regeneration of a catalyst for the MTG process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 :60–66, 1997.

W. R. Paterson et J. J. Carberry. Fixed bed catalytic reactor modelling. *Chem. Eng. Sci.*, 38 : 175–180, 1983.

S. Quiniou. *Modélisation, simulation et analyse expérimentale du transport de matière et de chaleur dans les textiles*. Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France, 2009.

H. F. Rase. *Fixed-bed reactor design and diagnostics*. Butterworth Publishers, 1990.

H. Redlingshöfer, A. Fischer, C. Weckbecker, K. Huthmacher et G. Emig. Kinetic modeling of the heterogeneously catalyzed oxidation of propene to acrolein in a catalytic wall reactor. *Ind. Eng. Chem. Res*, 42 :5482–5488, 2003.

H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher et G. Emig. Catalytic wall reactor as a tool for isothermal investigations in the heterogeneously catalyzed oxidation of propene to acrolein. *Ind. Eng. Chem. Res*, 41 :1445–1453, 2002.

X. H. Ren, M. Bertmer, S. Stapf, D. E. Demco, B. Blümich, C. Kern et A. Jess. Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 228 :39–52, 2002.

J. Rodríguez, J. Peña, A. Monzón, R. Hughes et K. Li. Kinetic modelling of the deactivation of a commercial silica-alumina catalyst during isopropylbenzene cracking. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 58 :7–13, 1995.

E. Romeo, A. Marchi, A. Borgna et A. Monzón. Acetylene hydrogenation with a modified Ni-Zn-Al catalyst. Influence of the operating conditions on the coking rate. Dans *Catalyst deactivation*, volume 126, pages 113–120, 1999.

C. Royo, J. Perdices, A. Monzón et J. Santamaría. Regeneration of fixed-bed catalytic reactors deactivated by coke : Influence of operating conditions and of different pretreatments of the coke deposits. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 :1813–1823, 1996a.

C. Royo, J. Santamaría et A. Monzón. Effect of thermal aging upon the regeneration kinetics of a coked Cr_2O_3-Al_2O_3 catalyst. *Thermochimica Acta*, 274 :249–259, 1996b.

C. N. Satterfield. Trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 21 :209–228, 1975.

K. Schittkowski. NLPQL : a fortran subroutine solving constrained nonlinear programming problems. *Annals of Operations Research*, 5 :485–500, 1985.

D. Schweich. *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc, Paris, 2001.

I. Sierra, J. Erea, A. T. Aguayo, J. M. Arandes et J. Bilbao. Regeneration of CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B : Environmental*, 94 :108–116, 2010.

S. Slaoui et T. Bounahmidi. Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion du coke. *C. R. Chimie*, 7 :547–557, 2004.

W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber et H. Papp. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol : Activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 309 :71–78, 2009.

H. S. Tan, J. Downie et D. W. Bacon. The kinetics of the oxidation of propylene over a bismuth molybdate catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66 :611–618, 1988.

D. Tang, C. Kern et A. Jess. Influence of chemical reaction rate, diffusion and pore structure on the regeneration of a coked Al_2O_3-catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 272 :187–199, 2004.

K. Teo, C. Goh et K. Wong. *A Unified Computational Approach to Optimal Control Problems*. John Wiley and Sons, New York, 1991.

E. W. Thiele. Relation between catalytic activity and size of particle. *Industrial and Engineering Chemistry*, 31 :916–920, 1939.

N. Wakao et S. Kaguei. *Heat and mass transfer in packed beds*. Gordon and Breach Science Publishers, 1982.

E. Wolf et F. Alfani. Catalysts deactivation by coking. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24 :329–371, 1982.

S. Yagi et D. Kunii. Studies on effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE J.*, 3 : 373–381, 1957.

S. Yagi et D. Kunii. Studies on heat transfer near wall surface in packed beds. *AIChE J.*, 6 : 97–104, 1960.

W. Yan et G. J. Suppes. Low-pressure packed-bed gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 :3279–3283, 2009.

K. Z. Yao, B. M. Shaw, B. Kou, K. B. McAuley et D. W. Bacon. Modelling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts : parameter estimability and experimental design. *Polym. React. Eng.*, 11 :563 − 588., 2003.

C. Yaws. *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill Publishing, 1999.

Résumé

Ce travail est consacré à la modélisation, simulation et optimisation des réacteurs catalytiques gaz/solide à lit fixe multitubulaire pour la production de l'acroléine à partir du propylène ou du glycérol. La première partie du travail traite de l'oxydation catalytique du propylène en acroléine. Différents modèles cinétiques et du réacteur ont été développés. Les paramètres inconnus mis en jeu sont identifiés à partir des mesures expérimentales. Un ensemble de variables opératoires qui maximisent les rendements des produits clés ont ensuite été déterminés en utilisant le modèle validé. La seconde partie du travail concerne la production d'acroléine à partir du glycérol. Elle comprend une étape de déshydratation du glycérol et une étape de régénération du catalyseur. Un modèle hétérogène bidimensionnel a été développé. Pour la régénération du catalyseur, un modèle cinétique qui permet d'identifier la concentration et les compositions initiales du coke et de prédire le processus de sa combustion a été développé et identifié à l'aide de mesures expérimentales. L'optimisation de l'étape de régénération du catalyseur a ensuite été effectuée. Pour l'étape de déshydratation, un modèle cinétique qui permet de simuler simultanément la déshydratation du glycérol, la formation du coke et la variation de l'activité du catalyseur a été développé et identifié à l'aide de mesures expérimentales

Mots-clés: Réacteur catalytique à lit fixe, acroléine, oxydation du propylène, déshydratation du glycérol, régénération du catalyseur, modélisation, simulation, optimisation.

Abstract

In this work, modeling, simulation and optimization of multitubular gas/solid fixed bed catalytic reactors for acrolein production from propylene or from glycerol are investigated. The first part of the work deals with the catalytic oxidation of propylene to acrolein. Different kinetic and reactor models are developed and the unknown parameters involved are identified from experimental measurements. A set of operating variables that maximize the yield of key products then determined using the validated reactor model. The second part of the work is devoted to the production of acrolein from glycerol. This part consists of two steps : a glycerol dehydration step and a catalyst regeneration step. A two-dimensional heterogeneous model is developed. In the catalyst regeneration step, a kinetic model enabling the identification of the concentration and initial compositions of the coke and the prediction of its combustion process is developed and identified using experimental measurements. The optimization of the operating conditions of the regeneration step is then carried out. In the dehydration step, a kinetic model that allows the simultaneous simulation of glycerol dehydration, coke formation and catalyst activity variation is developed and identified by means of experimental measurements.

Keywords: catalytic fixed bed reactor, acrolein propylene oxidation, glycerol dehydration, catalyst regeneration, modeling, simulation, optimization.