

**Titre:** Conversion du méthanol en oléfines sur SAPO-34 : modélisation  
Title: cinétique et design de réacteur

**Auteur:** Marine Keraron  
Author:

**Date:** 2009

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Keraron, M. (2009). Conversion du méthanol en oléfines sur SAPO-34 : modélisation cinétique et design de réacteur [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/158/>  
Citation:

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/158/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Jamal Chaouki, & Gregory Scott Patience  
Advisors:

**Programme:** Génie chimique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONVERSION DU MÉTHANOL EN OLÉFINES SUR SAPO-34 :  
MODÉLISATION CINÉTIQUE ET DESIGN DE RÉACTEUR

MARINE KERARON

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES  
(GÉNIE CHIMIQUE)

OCTOBRE 2009

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CONVERSION DU MÉTHANOL EN OLÉFINES SUR SAPO-34 :  
MODÉLISATION CINÉTIQUE ET DESIGN DE RÉACTEUR

présenté par: KERARON Marine

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. BERTRAND François, Ph.D., président.

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., membre et directeur de recherche.

M. PATIENCE Gregory-S., Ph.D., membre et codirecteur de recherche.

M. HENRY Olivier, Ph.D., membre.

*Je dédie ce mémoire à mon père et mon grand-père partis trop vite mais dont l'amour me soutient encore aujourd'hui.*

# Remerciements

Ce mémoire ne serait pas complet sans remercier mon directeur de recherche *Jamal Chaouki* pour m'avoir offert l'opportunité de cette maîtrise. Au delà des discussions sur notre sujet de recherche, ce sont ses conseils éclairés sur le génie des procédés et ses mots toujours justes qui m'ont apporté confiance et motivation.

Je tiens aussi à citer la société *Total Petrochemicals* qui m'a accordé une place de choix dans ce projet innovant.

J'ai également beaucoup apprécié la collaboration avec mon codirecteur de recherche, *Gregory S. Patience* et mon collègue *Zhiwei Chen* qui m'ont soutenue à chaque fois que j'en ai eu besoin. Je n'oublie pas non plus les conseils si précieux et l'amitié de *Rouzbeh Jafari, Babak Esmaeili, Nick Virgilio, Pierre Le Corroller et Claire Cerclé*.

C'est avec tendresse que j'écris ces quelques lignes pour remercier mon conjoint *Julien Gaudier* sans qui la vie pendant ces deux ans aurait été moins douce. J'ai également toujours pu compter sur ses parents, *Hélène et Jacques Gaudier* ainsi que sur ma famille et particulièrement ma maman, *Danielle Keraron*, pour me soutenir dans tous mes choix.

C'est ensuite vers l'*École Polytechnique de Montréal* et son personnel du département de génie chimique mais aussi vers l'*ENSIC* et plus particulièrement vers *Alexandra Gigante, Lionel Choplin et Véronique Barmada* que je me tourne pour exprimer ma gratitude. Ils ont rendu possible cet échange France - Québec qui m'a tant apporté.

Je finis par un petit clin d'oeil à ma souris Oléfine qui n'aurait pas eu ce joli nom sans cette maîtrise.

# Résumé

Le but principal de ce travail de recherche est de prévoir les conditions opératoires, le type ainsi que les dimensions du réacteur maximisant le rendement en éthylène et en propylène par conversion du méthanol sur le catalyseur SAPO-34. Pour cela, l'étude du procédé MTO (Methanol-To-Olefins) commence par la compréhension de phénomènes ayant lieu à l'échelle moléculaire avec l'établissement d'un mécanisme réactionnel amenant à la formation des oléfines. Il est reconnu que ce mécanisme réactionnel débute par la déshydratation du méthanol en diméthyléther puis le mélange méthanol/diméthyléther à l'équilibre est converti en oléfines. Plus précisément, le type exact et l'enchaînement des réactions sont encore sujet au débat. Le mécanisme de type "hydrocarbon pool" est choisi dans cette étude. Ce mécanisme fait intervenir un intermédiaire réactionnel piégé dans les pores du catalyseur SAPO-34. Les produits de conversion de cet intermédiaire ne peuvent eux-mêmes sortir que si la taille de l'ouverture du pore ( $4,5 \text{ \AA} \times 4,1 \text{ \AA}$ ) le permet. Le schéma réactionnel proposé est composé de 16 réactions et l'intermédiaire considéré est de type polyméthylbenzène. Seules les alcènes de chaîne carbonée plus courte que le pentène peuvent s'échapper des pores du catalyseur SAPO-34. Les produits de réactions sont au nombre de douze : le méthanol, le diméthyléther, l'éthylène, le propylène, le butène, le pentène, le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le dioxyde de carbone, l'eau. L'intermédiaire réactionnel et le coke formé restent au sein des pores. Une étude cinétique est associée au schéma réactionnel établi. Sachant qu'aucune expérience n'a été réalisée à l'École Polytechnique de Montréal, ce sont des données expérimentales trouvées dans la littérature scientifique récente qui ont été utilisées. La détermination des valeurs des constantes cinétiques et des énergies d'activation est basée sur la simulation numérique d'un réacteur à lit fixe dans les conditions de l'expérience. On dispose de données expérimentales pour trois températures ( $400, 425$  et  $450^\circ\text{C}$ ) et trois temps de passage

(0,8 ; 1,7 et 3 g.h/mol<sub>MeOH</sub>). Un programme en langage Fortran, basé sur la méthode du simplex, minimise donc l'écart entre les données expérimentales et les données simulées. Un coefficient de corrélation global de 0,969 est obtenu. La désactivation de SAPO-34 a été également étudiée afin de connaître la durée de vie du catalyseur en opération en lit fixe. L'expression choisie pour décrire l'activité est directement lié au pourcentage de coke présent sur le catalyseur et non au temps d'opération. Un réacteur à lit fixe, alimenté avec un flux molaire en méthanol de 2030 mol.s<sup>-1</sup> et à une température de 400 °C, atteint 10 % de son activité initiale en un minimum de 40 minutes. Ce temps de désactivation minimum est déjà bien trop important pour envisager une opération du procédé MTO sur SAPO-34 en réacteur à lit fixe. Ainsi, le design de réacteur effectué lors de ce travail de recherche concerne un réacteur à lit fluidisé. Pour cela, un programme informatique en langage Fortran est réalisé afin de simuler la réaction MTO sur SAPO-34. L'algorithme est basé sur l'assimilation d'un réacteur à lit fluidisé à un réacteur au comportement piston auquel s'ajoute une dispersion axiale. Ensuite, l'influence des conditions opératoires telles que la température, la pression, le recyclage des espèces carbonées C<sub>4</sub> ou encore les dimensions du lit fluidisé, est étudiée afin de regrouper les conditions optimales à la production d'oléfines légères. Il en ressort que la température est un facteur clé dans la détermination de la distribution des produits. Deux points stratégiques sont retenus : 376 °C permet d'atteindre l'optimum de rendement en propylène et 420 °C aboutit à l'optimum de sélectivité en éthylène + propylène. En appliquant l'ensemble des conditions opératoires optimales, une sélectivité de plus de 80% est obtenue ou encore un rendement massique en propylène allant jusqu'à 61 % (base carbone). Cependant les contraintes imposées par la suite lors du design du lit fluidisé selon trois régimes hydrodynamiques n'ont pas permis d'atteindre ces valeurs maximales. En effet, un intervalle restrictif mais réaliste de 1,6 à 3,6 h<sup>-1</sup> est fixé pour la vitesse de passage en méthanol. Une grande quantité de catalyseur (WHSV faible) est favorable au propylène alors qu'une quantité inférieure est nécessaire à l'atteinte d'un optimum en sélectivité éthylène + propylène. Ceci se retranscrit donc dans

les dimensions du lit fluidisé lors de l'étude plus précise du design du réacteur. Pour cette partie, trois régimes de fluidisation sont définis et utilisés : la turbulence, la fluidisation rapide et le transport homogène dilué. Pour chacun des lits fluidisés correspondant, des contraintes sur les dimensions ( $L/D = 1 - 1,5$ ), la perte de charge ( $\Delta P$  1 atm) ou encore la vitesse superficielle de sortie du gaz (respectivement  $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ m.s}^{-1}$  pour les deux premiers régimes de fluidisation énoncés) sont fixées. C'est ainsi avec un certain nombre de degré de liberté, en combinant les contraintes sur les conditions opératoires et les restrictions techniques, qu'un design réaliste est obtenu pour atteindre une valeur optimale pour la sélectivité en oléfines légères ou encore le rendement massique en propylène. Pour ces deux derniers cas, le lit en régime de fluidisation rapide s'avère le plus adéquat. Une sélectivité en oléfines légères de 84 % y est atteinte avec quatre petits réacteurs de 4,2 m de diamètre pour 4,4 m de longueur et un rendement massique en propylène de 53 % avec un unique réacteur de 8 m de diamètre pour 9,4 m de longueur. De plus, si Total Petrochemicals tient vraiment à maximiser le rendement massique en propylène, une valeur de 72 % peut être atteinte avec la cinétique appliquée en recyclant l'éthylène en conservant des conditions de design réalistes. Puis, ce travail de recherche est complété par la simulation nécessaire du modèle cœur-anneau apparaissant en régime de fluidisation rapide. Il est montré par simulation numérique que cette structure entraîne une baisse de la conversion en méthanol. Enfin, une alternative au schéma réactionnel est proposée en tant qu'amélioration possible. Celui-ci s'inspire de la méthylation exocyclique et englobe un plus grand nombre de réactions (18) avec deux intermédiaires réactionnels polyméthylés.

# Abstract

The main goal of this research project is to predict the operating conditions, the type and dimensions of the reactor maximizing ethylene and propylene yield by conversion of methanol over SAPO-34 catalyst. To achieve this, the study of the MTO (Methanol-To-Olefins) process starts with the understanding of phenomena occurring at a molecular scale with the establishment of a reaction mechanism leading to the formation of olefins. It has been recognized that this reaction mechanism begins with the dehydration of methanol into dimethylether, then the equilibrium mix methanol/dimethylether is converted into olefins. More precisely, the exact reaction type and steps are still being debated. The "hydrocarbon pool" mechanism has been chosen in this study where a reaction intermediate is trapped in the cages of SAPO-34 catalyst. The dimensions of the pore opening ( $4,5 \text{ \AA} \times 4,1 \text{ \AA}$ ) determines the output of products converted from this intermediate. The proposed reaction scheme is composed of 16 reactions and the chosen intermediate is considered to be of the polymethylbenzene type. Only alkenes with a carbon chain shorter than the one of pentene can escape from the pores of SAPO-34 catalyst. There are twelve reaction products : methanol, dimethylether, ethylene, propylene, butene, pentene, methane, ethane, propane, butane, carbon dioxide and water. The reaction intermediate and the coke formed stay in the pores. A kinetic study is coupled with the established reaction scheme. Experimental data found in the recent scientific literature has been used because no experiments were conducted at the "École Polytechnique de Montréal". The determination of kinetic constants and activation energies values are based on the numerical simulation of a fixed bed reactor. The experimental data taken from the literature gave us several points at three temperatures (400, 425 and 450 °C) and the space time (0,8 ; 1,7 and 3 g.h/mol<sub>MeOH</sub>). The Fortran language program is based on the simplex method which minimizes the difference between experimental and simulated values. The overall

correlation coefficient obtained is 0,969. Moreover, SAPO-34 deactivation has also been studied in order to know the catalyst lifetime for an operation in fixed bed reactor. The expression characterizing the activity is directly linked to the percentage of coke formed on the catalyst rather than to the time on stream. A fixed bed reactor, fed with a methanol molar flow of  $2030 \text{ mol.s}^{-1}$  and at a temperature of  $400^\circ\text{C}$ , reaches 10 % of its initial activity in a minimum of 40 minutes. This deactivation time is too short for an operation of the MTO process in a fixed bed reactor with SAPO-34 catalyst. Therefore, a fluidized bed reactor will be used in this research project. In order to design this reactor, a Fortran language program is written in order to simulate the MTO reaction on SAPO-34. The algorithm is based on the modeling of a fluidized bed reactor as a plugflow reactor with axial dispersion. Then, the influence of operating conditions such as temperature, pressure,  $\text{C}_4$  recycling or dimensions of the bed, is studied so as to find the optimal conditions for the production of light olefins. It seems that the temperature is a key factor in the determination of product distribution. Two strategic points are used:  $376^\circ\text{C}$  enables to reach the optimum yield for propylene and  $420^\circ\text{C}$  leads to the optimum in selectivity of ethylene + propylene. When applying all the optimal operating conditions, a light olefins selectivity of more than 80 % or a propylene massic (carbon base) yield of 61 % can be obtained. However, these maximal values have not been reached because of the constraints imposed on the design of the reactor in three fluidization regimes. Indeed, a restrictive but realistic range of  $1,6 \text{ à } 3,6 \text{ h}^{-1}$  is settled for the space velocity of methanol. A large quantity of catalyst (small WHSV) favors propylene whereas a smaller quantity is needed to attain the optimum in selectivity of ethylene + propylene. This fact impacts the fluidized bed dimensions when studying more precisely the reactor design. For this design, three fluidization regimes are defined and used : turbulence, fast fluidization and homogeneous transport in dilute phase. For each of the corresponding beds, constraints on dimensions ( $L/D = 1 - 1,5$ ) and pressure drop ( $\Delta P 1 \text{ atm}$ ) or outlet superficial gas velocity (respectively  $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ m.s}^{-1}$  for the first two fluidization regimes), are fixed. Therefore,

with a certain number of liberty degrees, a realistic design is obtained by combining the constraints on operating conditions and technical restrictions. For both optimization of light olefins selectivity and propylene yield, the reactor in fast fluidization regime shows the best results. A selectivity in light olefins of 84 % is achieved with four small reactors (4,2 m diameter and 4,4 m length) and a propylene massic yield of 53 % can be obtained with only one bigger reactor (8 m diameter and 9,4 m length). Furthermore, if Total Petrochemicals society wants to maximize the massic yield in propylene, a value of 72 % can be reached by recycling the ethylene while keeping realistic design conditions. Then, this research project is completed by the simulation of the core-annulus model. Indeed, this structure could appear during fast fluidization and a numerical simulation has showed that it causes a decrease in methanol conversion. At last, an alternative reaction scheme is proposed as a possible improvement. It is inspired by exocyclic methylation and includes more reactions (18) with two polymethylated reaction intermediates.

# Table des matières

Dédicace .....	iii
Remerciements .....	iv
Résumé .....	v
Abstract .....	viii
Table des matières .....	xi
Liste des tableaux .....	xiv
Liste des figures .....	xvi
Liste des annexes .....	xxi
Liste des abréviations .....	xxii
Nomenclature .....	xxiii
INTRODUCTION .....	1
Chapitre 1 REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
1.1 SAPO-34: Un catalyseur prometteur .....	3
1.1.1 Structure .....	4
1.1.2 Acidité .....	5
1.1.3 Désactivation .....	7
1.2 Le mécanisme réactionnel .....	9
1.2.1 Mécanisme " Hydrocarbon Pool " .....	13

1.2.2 Formation du coke . . . . .	18
1.3 La modélisation cinétique . . . . .	21
1.4 Le procédé MTO . . . . .	26
1.4.1 Conditions Opératoires . . . . .	27
1.4.2 Industrie . . . . .	35
<b>Chapitre 2 SCHÉMA RÉACTIONNEL ET MODÈLE CINÉTIQUE ASSOCIÉ . . . . .</b>	<b>43</b>
2.1 Élaboration d'un schéma réactionnel de type HP . . . . .	43
2.2 Modélisation cinétique . . . . .	50
2.2.1 Définition des paramètres à déterminer . . . . .	50
2.2.2 Utilisation des données expérimentales . . . . .	52
2.2.3 Obtention des paramètres cinétiques . . . . .	54
2.2.4 Validation des paramètres cinétiques . . . . .	56
2.3 Désactivation du catalyseur SAPO-34 . . . . .	62
<b>Chapitre 3 SIMULATION . . . . .</b>	<b>69</b>
3.1 Théorie de la fluidisation . . . . .	69
3.1.1 Granulométrie du solide et vitesse du gaz . . . . .	69
3.1.2 Les régimes de fluidisation . . . . .	71
3.2 Équations utiles à la modélisation de l'unité MTO . . . . .	79
3.2.1 Théorie du modèle "piston + dispersion axiale" . . . . .	79
3.2.2 Théorie du modèle "coeur-anneau" . . . . .	86
3.2.3 Description du design de l'unité MTO . . . . .	87
3.2.4 Récapitulatif des équations utilisées . . . . .	91
3.3 Résolution numérique . . . . .	93
3.3.1 Résolution du modèle "piston + dispersion axiale" . . . . .	93
3.3.2 Résolution numérique du modèle "coeur-anneau" . . . . .	97
3.4 Résultats . . . . .	98

3.4.1 Influence des conditions opératoires . . . . .	98
3.4.2 Design du réacteur selon le régime de fluidisation . . . . .	114
3.5 Alternative pour le schéma réactionnel . . . . .	137
CONCLUSION . . . . .	141
Références . . . . .	143
Annexes . . . . .	153

# Liste des tableaux

TABLEAU 1.1	Distribution typique des produits de réaction sur SAPO-34. (82) . . . . .	4
TABLEAU 1.2	Paramètres a et b sur SAPO-34 à différentes températures . . . . .	24
TABLEAU 1.3	Distribution des oléfines légères dans le procédé UOP/HYDRO . . . . .	39
TABLEAU 2.1	Espèces considérées dans la distribution des réactifs et produits . . . . .	44
TABLEAU 2.2	Données expérimentales en réacteur à lit fixe sur SAPO-34 non dés- activé (4) . . . . .	53
TABLEAU 3.1	Valeurs des différents paramètres utiles à l'équation 3.23 . . . . .	85
TABLEAU 3.2	Valeurs des différentes conditions à respecter pour un design réaliste	115
TABLEAU 3.3	Tableau des différents flux molaires , WHSV = 0,92 h <sup>-1</sup> , $\epsilon_{moyen} = 0.71$ , $u_s = 1,5 \text{ m.s}^{-1}$ , conversion de 99.7 % . . . . .	119
TABLEAU 3.4	Ensemble des flux massiques de catalyseur , Q = 71 MW, $u_s = 1,5$ $\text{m.s}^{-1}$ , conversion de 99.7 % . . . . .	120
TABLEAU 3.5	Éléments de design, optimisation de la sélectivité en C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , T = 420 °C . . . . .	122
TABLEAU 3.6	Tableau des différents flux massiques de catalyseur à traiter, cas op- timum sélectivité en C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , T = 420 °C . . . . .	125
TABLEAU 3.7	Éléments de design, optimisation du rendement massique en propy- lène, T = 376 °C . . . . .	128
TABLEAU 3.8	Tableau des différents flux massiques de catalyseur à traiter, cas op- timum propylène . . . . .	130
TABLEAU 3.9	Optimisation du rendement massique en sélectivité en oléfines légères pour deux hypothèses concernant le régime de transport homogène en phase diluée . . . . .	133

TABLEAU 3.10 Optimisation du rendement massique en propylène en régime de transport homogène en phase diluée . . . . .	134
TABLEAU 3.11 Résultats de simulation pour la structure cœur-anneau en fluidisation rapide, $T = 376 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $K_g = 1.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ . . . . .	135
TABLEAU 3.12 simulation des résultats de la structure cœur-anneau pour différents coefficients de transfert de masse $K_g$ , $T = 376 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	136

# Liste des figures

FIGURE 1.1	<i>Représentation d'une cage de SAPO-34 (41)</i>	5
FIGURE 1.2	<i>Représentation tridimensionnelle et atomique (43) de la fonction acide de H-SAPO-34</i>	6
FIGURE 1.3	<i>Conversion du méthanol en hydrocarbones sur SAPO-34 (57)</i>	8
FIGURE 1.4	<i>Schématisation du déroulement réactionnel de type HP</i>	12
FIGURE 1.5	<i>Représentation du mécanisme HP, adaptation de Dahl et Kolboe (30)</i>	14
FIGURE 1.6	<i>Proposition de Mole et al. (59) justifiant l'effet catalytique du toluène sur H-ZSM-5</i>	15
FIGURE 1.7	<i>Équilibre acido-basique de l'hexaméthylbenzène (13)</i>	16
FIGURE 1.8	<i>1: Fonction acide de H-SAPO-34, 2: Chimisorption d'un groupe méthoxy sur H-SAPO-34 (72)</i>	16
FIGURE 1.9	<i>Mécanisme de méthylation exocyclique proposé par Haw et al. (45) pour la formation du propylène</i>	17
FIGURE 1.10	<i>Vue deux-dimensions et compressée des cages de SAPO-34 proposée par Haw et Marcus (44) pour trois âges croissants (a, b et c) du catalyseur</i>	20
FIGURE 1.11	<i>Schéma utilisé pour le modèle cinétique de Gayubo et al. (36)</i>	22
FIGURE 1.12	<i>Schéma réactionnel proposé par Bos et al. (14) pour leur modèle cinétique</i>	22
FIGURE 1.13	<i>Conversion de méthanol en hydrocarbones selon le temps de résidence sur H-ZSM-5.</i>	26
FIGURE 1.14	<i>Influence du dépôt de coke sur la sélectivité, alimentation pure en méthanol, <math>T = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>, WHSV = 0,4 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	29
FIGURE 1.15	<i>Influence de la température sur la sélectivité des produits de réaction sur SAPO-34, WHSV = 0,97 <math>\text{h}^{-1}</math>, alimentation pure en méthanol, TOS = 2 h</i>	30

FIGURE 1.16	<i>Influence de la température sur la sélectivité des produits de réaction sur SAPO-34, alimentation pure en méthanol . . . . .</i>	31
FIGURE 1.17	<i>Influence de la température sur la conversion du méthanol sur SAPO-34, WHSV = 0,54 h<sup>-1</sup>, alimentation 80%<sub>mol</sub> eau / 20%<sub>mol</sub> méthanol . . . . .</i>	32
FIGURE 1.18	<i>Influence de la pression partielle en méthanol sur la réaction MTO, T = 500 °C, 25 mg de catalyseur . . . . .</i>	34
FIGURE 1.19	<i>Flowsheet simplifié UOP/HYDRO MTO . . . . .</i>	38
FIGURE 1.20	<i>Flowsheet simplifié du procédé Lurgi MTP® . . . . .</i>	41
FIGURE 2.1	<i>Représentation d'une molécule d'hexaméthylbenzène . . . . .</i>	45
FIGURE 2.2	<i>Représentation de l'intermédiaire C<sub>S</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>) . . . . .</i>	45
FIGURE 2.3	<i>Schéma réactionnel global de la réaction MTO sur SAPO-34 . . . . .</i>	47
FIGURE 2.4	<i>Schéma réactionnel proposé pour la formation de l'éthylène à partir de C<sub>S</sub> . . . . .</i>	48
FIGURE 2.5	<i>Schématisation de la structure du programme . . . . .</i>	55
FIGURE 2.6	<i>Démarche suivie pour l'obtention des constantes cinétiques et des énergies d'activation du schéma 1. . . . .</i>	55
FIGURE 2.7	<i>Rendements massiques en lit fixe à 400 °C (expérience et calcul, R<sup>2</sup> = 0,956) . . . . .</i>	58
FIGURE 2.8	<i>Rendements massiques en lit fixe à 425 °C (expérience et calcul, R<sup>2</sup> = 0,968) . . . . .</i>	59
FIGURE 2.9	<i>Rendements massiques en lit fixe à 450 °C (expérience et calcul, R<sup>2</sup> = 0,983) . . . . .</i>	60
FIGURE 2.10	<i>Corrélation entre modélisation et expérience, R<sup>2</sup> = 0,969 . . . . .</i>	61
FIGURE 2.11	<i>Évolution de l'activité en fonction du contenu en coke de SAPO-34 pour trois valeurs de α . . . . .</i>	63
FIGURE 2.12	<i>Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe, T = 400 °C ; alpha = 0,2 ; WHSV = 0,47 . . . . .</i>	64

FIGURE 2.13	Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe, $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\alpha = 0,25$ ; WHSV = 0,47 . . . . .	65
FIGURE 2.14	Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe, $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\alpha = 0,3$ ; WHSV = 0,47 . . . . .	66
FIGURE 2.15	Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe, $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\alpha = 0,3$ ; WHSV = 0,47 . . . . .	67
FIGURE 3.1	Enchaînement des régimes d'écoulement en réacteur à lit fluidisé, adapté de (10) . . . . .	72
FIGURE 3.2	Enchaînement des régimes d'écoulement en réacteur à lit fluidisé circulant, adapté de (10) . . . . .	72
FIGURE 3.3	Diagramme idéal des régimes de fluidisation pour une alimentation en solide constante, adapté de (10) . . . . .	74
FIGURE 3.4	Variation du coefficient de dispersion selon le régime d'écoulement, adapté de (35) . . . . .	81
FIGURE 3.5	Effet du nombre de Péclet sur le rendement massique en oléfines ; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; WHSV = $2,23 \text{ } h^{-1}$ . . . . .	82
FIGURE 3.6	Schématisation des conditions fermées de dispersion . . . . .	83
FIGURE 3.7	Schématisation des différents flux clés du réacteur MTO . . . . .	88
FIGURE 3.8	Schématisation de la structure globale du programme en langage Fortran .	94
FIGURE 3.9	Graphique donnant l'allure de la perte de charge $\Delta P$ au sein d'un empilement de particules selon la vitesse de gaz $u$ appliquée . . . . .	96
FIGURE 3.10	Ajustement des paramètres de pression, concentrations et vitesse . . . . .	97
FIGURE 3.11	Évolution du rendement massique en alcènes en fonction de la température au sein du lit fluidisé ; $P_s = 2,5 \text{ atm}$ ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = $2 - 2,6 \text{ } h^{-1}$ . . . . .	99

FIGURE 3.12	<i>Évolution de la sélectivité en oléfines légères en fonction de la température au sein du lit fluidisé ; <math>P_s = 2,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	100
FIGURE 3.13	<i>Évolution du rendement massique en alcanes et du contenu en coke en fonction de la température au sein du lit fluidisé ; <math>P_s = 2,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	101
FIGURE 3.14	<i>Évolution de <math>\epsilon</math> et de la vitesse superficielle <math>u</math> en fonction de la température au sein du lit fluidisé ; <math>P = 2,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	102
FIGURE 3.15	<i>Évolution de la perte de charge en fonction de la température au sein du lit fluidisé ; <math>P = 2,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	103
FIGURE 3.16	<i>Évolution du rendement massique en oléfines légères en fonction du recyclage au sein du lit fluidisé ; <math>P_s = 2,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2,2 - 2,3 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	104
FIGURE 3.17	<i>Évolution du rendement massique en alcènes en fonction de <math>G_s</math> ; <math>P_s = 2,5 \text{ atm}</math> ; <math>T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> ; WHSV = 1,6 - 9 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	105
FIGURE 3.18	<i>Évolution de la conversion en méthanol en fonction de la quantité de catalyseur SAPO-34 ; <math>P_s = 2,5 \text{ atm}</math> ; <math>T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}</math></i>	106
FIGURE 3.19	<i>Évolution du rendement massique en alcènes le long du lit fluidisé ; <math>T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> ; <math>P_s = 1,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol</i>	109
FIGURE 3.20	<i>Évolution du rendement massique en alcanes le long du lit fluidisé ; <math>T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> ; <math>P_s = 1,5 \text{ atm}</math> ; alimentation pure en méthanol</i>	110
FIGURE 3.21	<i>Évolution du rendement massique pour différentes pressions de sortie en fonction de la longueur du lit fluidisé ; <math>T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 3 - 7 <math>\text{h}^{-1}</math></i>	111

FIGURE 3.22	<i>Évolution du rendement massique en oléfines légères en fonction de la vitesse superficielle du gaz <math>u</math> ; <math>P_S = 2,5 \text{ atm}</math> ; <math>T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> ; alimentation pure en méthanol . . . . .</i>	113
FIGURE 3.23	<i>Alternative proposée pour la formation de l'éthylène à partir de <math>C_S</math> . . . .</i>	138

# Liste des annexes

ANNEXE A Schéma réactionnel principal . . . . .	153
ANNEXE B Schéma réactionnel alternatif . . . . .	155
ANNEXE C Paramètres cinétiques . . . . .	157
ANNEXE D Paramètres servant au calcul du bilan de chaleur . . . . .	158
ANNEXE E Résolution numérique détaillée du modèle "piston + dispersion axiale"	160
ANNEXE F Équations importantes . . . . .	165

# Liste des abréviations

DME	DiMéthylÉther
GTO	Gas To Olefins
HeptaMB	Heptamethylbenzène
HexaMB	Hexamethylbenzène
HMMC	1,2,3,3,4,5-hexaméthyl-6-méthylène-1,4-cyclohexadiène
HP	Hydrocarbon Pool
IR	Infra-Rouge
LHSV	Liquid Hour Space Velocity (débit volumique/volume du réacteur)
LFTB	Liquid Fuels Trust Board
MAS RMN	Magic Angle Spinning Résonance Magnétique Nucléaire
MTG	Methanol-To-Gasoline
MTO	Methanol-To-Olefins
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TOS	Time On Stream = temps effectif
WHSV	Weight Hour Space Velocity (débit massique/masse de catalyseur)

# Nomenclature

## Lettres grecques

$\alpha_i$	coefficient de désactivation pour la réaction i	
$\epsilon$	fraction de vide au sein du réacteur	
$\epsilon_a$	fraction de vide au sein de l'anneau	
$\epsilon_{avg}$	fraction de vide moyenne entre coeur et anneau	
$\epsilon_c$	fraction de vide au sein du coeur	
$\epsilon_{mf}$	fraction de vide au minimum de fluidisation	
$\rho_s$	masse volumique du catalyseur	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho$	masse volumique du gaz	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

## Paramètres sans unités

a, b, c, d	coefficients de la matrice tridiagonale
nc	nombre de composés
nr	nombre de réaction
Pe	nombre de Péclet
Pe <sub>r</sub>	nombre de Péclet du réacteur
Pe <sub>f</sub>	nombre de Péclet du fluide
Re	nombre de Reynolds
Re	nombre de Reynolds en régime turbulent
Re	nombre de Reynolds en régime de transport homogène en phase diluée
T <sub>n,n</sub>	matrice tridiagonale de dimension (n,n)
Z	variable adimensionnelle de longueur le long du réacteur

## Paramètres avec unités

C	concentration molaire	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{k_R}$	% de coke sur le catalyseur au sein du réacteur	$\text{g} \cdot (100 \text{ g cat.})^{-1}$
$C_{k_0}$	% de coke sur le catalyseur en entrée du réacteur	$\text{g} \cdot (100 \text{ g cat.})^{-1}$
$C_{k_3}$	% de coke sur le catalyseur en sortie du régénérateur	$\text{g} \cdot (100 \text{ g cat.})^{-1}$
$C_{p_s}$	capacité calorifique massique du catalyseur	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$d_p$	diamètre de la particule de catalyseur	m
$d_{50}$	diamètre moyen des particules de catalyseur	m
D	diamètre du réacteur	m
$D_{a0}$	coefficient de dispersion axiale	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{b,\max}$	diamètre maximal d'une bulle de gaz	m
F	flux molaire	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
fines	pourcentage de fines	%
$K_g$	coefficient de transfert de masse	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
g	constante de gravité	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
$G_S$	flux net d'alimentation en solide	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$H_f$	enthalpie de formation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_r$	enthalpie de réaction	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_{\text{ref}}$	enthalpie de formation de référence	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
L	longueur du réacteur	m
M	masse molaire	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
P	pression au sein du réacteur	Pa
R	rayon hydraulique du réacteur	m
r	vitesse de réaction	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
S	surface d'entrée du réacteur	$\text{m}^2$

$t$	temps	s
$T$	température	K
$T_R$	température au sein du réacteur	K
$T_0$	température du catalyseur à l'entrée du réacteur	K
$T_2$	température du catalyseur à la sortie de l'échangeur	K
$T_3$	température du catalyseur à la sortie du régénérateur	K
$u$	vitesse superficielle du gaz	$m.s^{-1}$
$u_0$	vitesse superficielle du gaz initiale	$m.s^{-1}$
$u_c$	vitesse de transition en régime turbulent	$m.s^{-1}$
$u_{mb}$	vitesse minimale de bullage	$m.s^{-1}$
$u_{mf}$	vitesse minimale de fluidisation	$m.s^{-1}$
$u_{ms}$	vitesse minimale de slugging	$m.s^{-1}$
$u_p$	vitesse des particules solide	$m.s^{-1}$
$u_{se}$	vitesse d'entraînement	$m.s^{-1}$
$u_t$	vitesse terminale de chute de particule	$m.s^{-1}$
$V$	vitesse superficielle du gaz en lit fluidisé circulant	$m.s^{-1}$
$V_{CA}$	vitesse superficielle du gaz en lit fluidisé circulant	$m.s^{-1}$
$W$	débit massique de l'ensemble gazeux total	$g.s^{-1}$
$W_R$	débit massique de sortie du catalyseur	$g.s^{-1}$
$W_1$	débit massique de recirculation simple du catalyseur	$g.s^{-1}$
$W_2$	débit massique de catalyseur à refroidir	$g.s^{-1}$
$W_3$	débit massique de catalyseur à régénérer	$g.s^{-1}$
$z$	variable de longueur le long du réacteur	m

## INTRODUCTION

Le méthane est une ressource naturelle abondante en tant que composant principal du gaz naturel. Les réserves sont estimées à 180 billions de mètres cubes, quantité proche de celle des réserves de pétrole. Afin de profiter au maximum de cette ressource, différentes routes pour la conversion du méthane existent aujourd’hui. La production d’essence à partir de gaz naturel via le gaz de synthèse est une voie majeure et des procédés tels que le procédé Fisher-Tropsch sont devenus incontournables. Cependant, la croissance de ce marché est lente et les marges possibles faibles, dues aux investissements de départ élevés. C’est pourquoi, l’attention se porte sur le méthanol comme molécule rendant possible la production de dérivés pétrochimiques sans passer par le pétrole, ayant atteint ces derniers temps des prix supérieurs à 80 \$US le baril. C’est le procédé MTO (Methanol-To-Olefins), convertissant le méthanol en oléfines légères qui fait l’objet de ce travail de recherche. L’éthylène et le propylène sont les deux matières premières pétrochimiques les plus produites. Ainsi, le procédé MTO est un procédé important à maîtriser pour les acteurs du secteur pétrochimique. Plusieurs firmes se sont déjà lancées dans la technologie MTO comme Mobil, Lurgi ou UOP / Hydro. La société Total Petrochemicals est engagée avec la société UOP en un vaste projet de couplage du procédé MTO avec un procédé de craquage des oléfines plus lourdes (OCP, Olefins Cracking Process), ceci dans le but de maximiser la production en éthylène et en propylène. Une usine de démonstration ayant coûté 45 millions d’euros est en fonctionnement sur le site de recherche de Feluy en Belgique. À la demande de la société Total Petrochemicals, le catalyseur silicoaluminophosphate SAPO-34, connu pour sa forte sélectivité en oléfines légères, est ainsi étudié afin de connaître son potentiel pour une production optimale en propylène au sein de l’unité MTO. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour prévoir la sélectivité du catalyseur SAPO-34 et la répartition des oléfines produites. Quels sont les éléments clés à maîtriser pour accéder à l’optimum de sélectivité de SAPO-34 envers les oléfines légères ? Quel mé-

canisme réactionnel choisir ? Quelles conditions opératoires appliquer pour obtenir une quantité  $x$  de propylène ou d'éthylène ? La compréhension du mécanisme réactionnel, la modélisation cinétique, la gestion de la désactivation par le coke sont autant de choses à réaliser et parfaire pour savoir quel design de réacteur choisir dans des conditions industrielles. Pour répondre à ces objectifs, une connaissance complète de la littérature traitant du mécanisme de conversion du méthanol en oléfines dans le cadre du procédé MTO sur SAPO-34 est d'abord nécessaire. Le potentiel du langage informatique sera ensuite mis à contribution pour modéliser une cinétique en accord avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. Ceci permettra alors de modéliser la distribution des produits de conversion du procédé MTO et enfin d'aboutir à un design optimal de réacteur fluidisé pouvant opérer en industrie.

# CHAPITRE 1

## REVUE DE LITTÉRATURE

### 1.1 SAPO-34: Un catalyseur prometteur

Les publications de Chang et al. en 1976 et 1977 ((19; 20)) ont été les premières à présenter la zéolite H-ZSM5 comme catalyseur ouvrant la voie à la synthèse d'oléfines légères à partir de méthanol. Il faut attendre les années 80 pour assister à la naissance d'une nouvelle génération de catalyseurs . En 1984, des scientifiques de la division de recherche sur les tamis moléculaires de la société UOP rapportent dans un brevet (15) la synthèse d'une famille de chabazites, qu'ils nomment SAPO (Silico-Alumino-Phosphate). C'est par abus de langage que les catalyseurs SAPO sont qualifiés de zéolites. En effet, le terme zéolite est destiné à qualifier un tamis moléculaire constitué de silice et d'aluminium alors que SAPO contient aussi du phosphate. On préfèrera donc attribuer au catalyseur de type SAPO le statut de zéotype.

SAPO-34 fait parti de cette famille et il est reconnu pour être le catalyseur le plus adapté en terme d'activité et de sélectivité envers les oléfines légères (82). C'est une zéolite de type chabazite (CHA) consistant en un tamis moléculaire de silicoaluminophosphate pouvant être symbolisé par la formule suivante  $\{Si_x Al_y P_z\} O_2$ , tel que  $x + y + z = 1$ . Un exemple de distribution des produits de réaction est donné suivant le tableau 1.1. La forte sélectivité en oléfines légères s'explique par la structure et l'acidité de cette zéolite. Les petites quantités de méthane et de CO<sub>2</sub> proviendraient de la décomposition du DME sur les parois du réacteur ou sur les sites basiques de SAPO-34.

TABLEAU 1.1 Distribution typique des produits de réaction sur SAPO-34. (82)

<i>Produits</i>	<i>Distribution</i>
C <sub>2</sub> =	35, 0
C <sub>2</sub>	0, 6
C <sub>3</sub> =	43, 0
C <sub>3</sub>	0, 4
C <sub>4</sub> =	15, 8
C <sub>5</sub> <sup>s</sup>	3, 6
C <sub>6</sub> <sup>s</sup>	trace
C <sub>1</sub>	1, 5
CO <sub>2</sub>	0, 2
DME	0, 0
Heures écoulées	6, 3
WHSV methanol (h <sup>-1</sup> )	1, 17
WHSV H <sub>2</sub> O (h <sup>-1</sup> )	2, 73
Conversion (%)	100

### 1.1.1 Structure

SAPO-34 est constitué de chaînes d'anneaux à huit points. Les cages sont formées par la jonction de six de ces octogones. La dimension du pore est ainsi de dimensions 7,5 Å × 8,2 Å et celui-ci est accessible par six fenêtres elliptiques de dimensions 4,5 Å × 4,1 Å (41). Cette large cage et ces petites fenêtres (cf figure 1.1) confèrent en partie à SAPO-34 une sélectivité envers les oléfines C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> supérieure à 90 % et plus particulièrement, en éthylène + propylène autour de 60 % pour une conversion de 100 % en méthanol. Quant aux paraffines, elles sont formées en très petites quantités. Ceci ne serait par contre pas dû à la structure de la cage de SAPO-34 mais à une réactivité de surface particulière qui limiterait très fortement le transfert d'hydrogène aboutissant à la formation d'hydrocarbones saturés.

Par ailleurs, Kaiser a également observé l'interconversion des oléfines légères sur SAPO-

34. L'éthy-lène, le propylène et le butène s'interconvertissent en un mélange des trois oléfines à 648 K sur SAPO-34 (50).

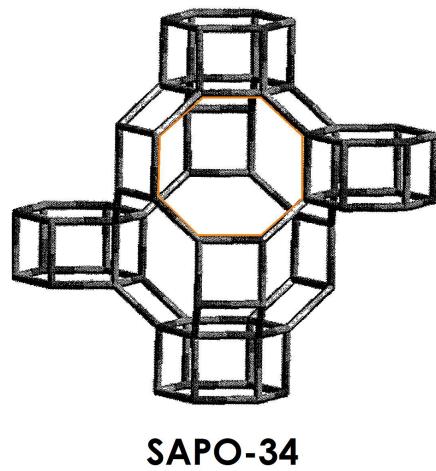


FIGURE 1.1 *Représentation d'une cage de SAPO-34 (41)*

### 1.1.2 Acidité

SAPO-34 est considéré comme un catalyseur acide et plusieurs articles scientifiques s'attachent à expliquer le rôle de cette acidité vis à vis de la sélectivité envers les oléfines.

Le caractère acide de SAPO-34 provient d'un proton lié de façon covalente à l'atome d'oxygène, formant lui-même un pont entre un atome de silice et un atome d'aluminium (cf figure 1.2). Nous sommes dans le cas d'une acidité de Brönsted. Ces sites acides sont ainsi incorporés à un réseau fait d'aluminium et de phosphate. SAPO-34 se trouve ainsi parfois noté H-SAPO-34.

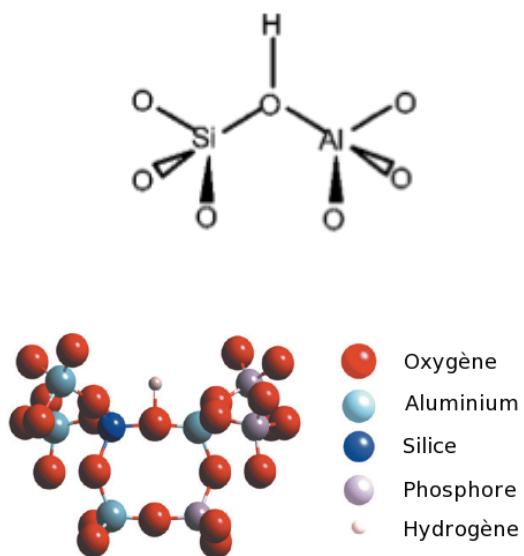


FIGURE 1.2 Représentation tridimensionnelle et atomique (43) de la fonction acide de H-SAPO-34

De plus, il faut distinguer deux paramètres dans le cadre de cette acidité : la force acide et la densité de sites acides.

La force de l'acidité dépend de la disposition des sites acides. La structure de base de SAPO-34 est  $\text{AlPO}_4$  et la substitution d'un ion phosphore  $\text{P}^{5+}$  par un ion silicium  $\text{Si}^{4+}$  doit être balancée par un proton  $\text{H}^+$  supplémentaire (15). Ceci crée alors un site acide de Brönsted. Les zéolites comme ZSM-5 ont des sites acides provenant de la substitution d'un ion silicium  $\text{Si}^{4+}$  par un ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  accompagné d'un proton  $\text{H}^+$ . Ainsi lorsque le ratio  $\text{Si}/\text{Al}$  augmente, l'acidité de la zéolite HZSM-5 diminue alors que celle de HSAP-34 (zéotype) augmente. Le ratio entre les différents atomes Si, Al et P est ainsi directement lié à la densité de sites acides. Cette densité peut influer sur les réactions secondaires : une forte concentration en sites acides favorise ces dernières (43). L'affinité électronique de l'aluminium pour  $-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_3$  est plus forte que pour  $-\text{O}-\text{P}(\text{OR})_3$ , ce qui explique l'acidité modérée de SAPO-34 comparée à celle de ZSM-5.

En 1990, Xu et al. (85) ont utilisé la résonance magnétique nucléaire MAS (Magic-Angle-Spinning) de  $^{13}\text{C}$  pour relier des caractéristiques de la distribution des produits aux propriétés acides de SAPO-34. Par exemple, l'acidité modérée de SAPO-34 rend la réaction de

conversion des alcanes en aromatiques (requérant une haute énergie d'activation) thermodynamiquement possible mais cinétiquement lente. Ainsi, un très long temps de séjour des alcanes sur SAPO-34 peut aboutir à leur conversion finale en aromatiques. On observe sur le catalyseur ZSM-5, dont l'acidité est bien supérieure à celle de SAPO-34, la formation d'une grande quantité d'aromatiques. Wilson et Barger (82) ont également mis en évidence le renforcement des transferts à l'hydrogène et donc l'augmentation de la formation d' alcanes lorsque le catalyseur possède une force acide supérieure. Les sites acides sont donc responsables de la conversion des oléfines en alcanes et oligomères. Cette acidité modérée ainsi que sa structure confèrent au catalyseur SAPO-34 une sélectivité forte en oléfines avec formation minimale d' alcanes et une forte conversion du méthanol sans la formation d'aromatiques pour de courts temps de résidence. Ces caractéristiques en font un candidat idéal au procédé MTO.

### 1.1.3 Désactivation

Le catalyseur SAPO-34 souffre d'une désactivation rapide, celle-ci est plus grande que celle des zéolites comme ZSM-5. Cette désactivation est due à la formation de coke obstruant l'entrée des pores du catalyseur et bloquant l'accès aux sites acides (76). Les petites fenêtres de sortie du pore de SAPO-34 lui confèrent une sélectivité de forme envers les oléfines légères mais empêchent également la sortie des plus grands hydrocarbones ramifiés ou aromatiques qui sont alors des précurseurs de la formation de coke.

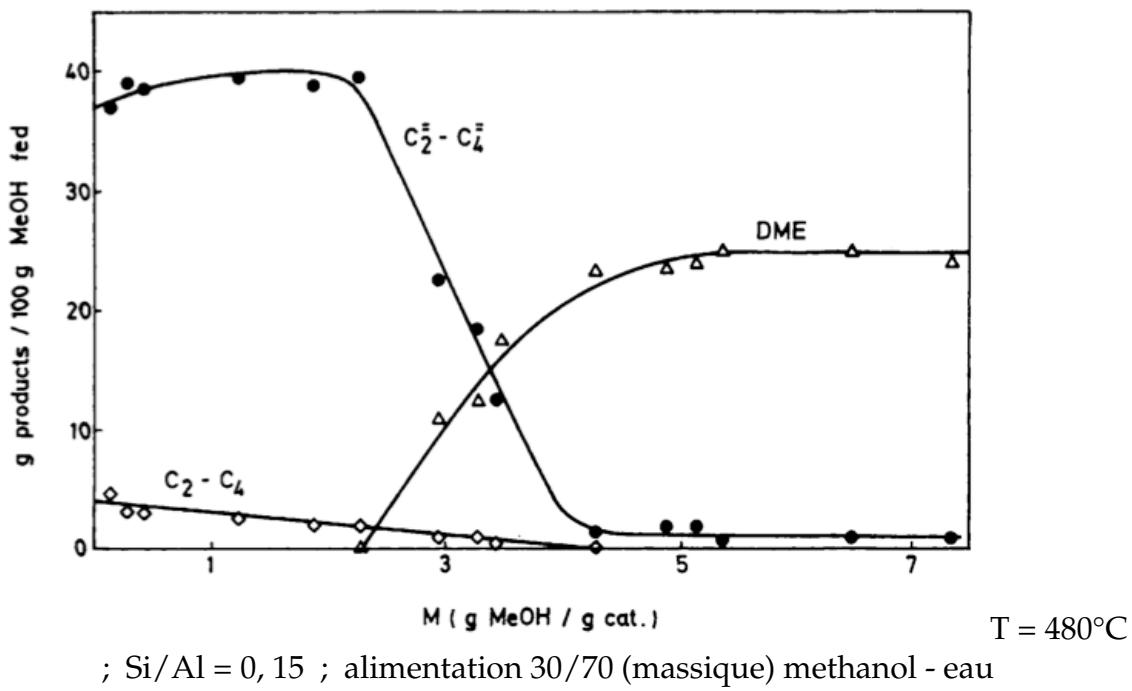


FIGURE 1.3 Conversion du méthanol en hydrocarbones sur SAPO-34 (57)

D'après la figure 1.3 issue des expériences de Marchi et Froment (57) sur SAPO-34, on observe un point de chute dans la conversion du méthanol. Des oligomères se sont adsorbés irréversiblement sur les sites acides forts de SAPO-34 et la concentration de ceux-ci diminue alors renforçant la sélectivité en oléfines qui ont moins de possibilité de s'adsorber. Ces oligomères initient donc le dépôt de coke. Ainsi, la chute de conversion du méthanol peut être corrélée avec le blocage des pores du catalyseur et la diminution de l'accès aux sites acides. Il s'en suit une diminution de la conversion des oléfines légères en paraffines au fur et à mesure que le cokage augmente. En parallèle, le rendement en oléfines passe par un maximum puis décroît brutalement lorsque le taux de coke empêche complètement l'accès à la plupart des sites actifs du catalyseur et que les oléfines n'ont plus l'espace de se former. Au final, la conversion en méthanol atteint sa valeur minimale (dépendant de la température et de la quantité d'eau dans l'alimentation) où du DME est majoritairement formé mais aussi du méthane et une petite quantité d'oléfines légères (par réaction sur des sites acides faibles).

Ces deux chercheurs ont donc mis en évidence l'importance de la manière dont le coke se dépose vis à vis de la distribution des produits. Ceci est bien réexpliqué par Stöcker (76) par le fait que SAPO-34 possède un réseau tridimensionnel de grandes cages pouvant s'accommoder d'un cokage sans immédiatement bloquer les pores.

Chen et al. (24) se sont attachés à relier la quantité de réactifs adsorbés et la formation du coke. L'adsorption des composés oxygénés comme le méthanol est bien plus forte que celle des oléfines. On assiste donc à une adsorption compétitive des molécules polaires et des oléfines sur les sites acides forts de SAPO-34. Il en résulte une plus faible adsorption des oléfines qui favorise la suppression de l'aromatisation et de la formation de coke. Dahl et al. (29) ont en effet observé un plus faible taux de cokage lorsque l'alimentation était faite de propylène et d'éthylène plutôt que de méthanol/DME. Le catalyseur SAPO-34 peut être régénéré par combustion avec de l'air. Liang et al. (53) ont expérimenté la régénération de SAPO-34 à 530 °C dans l'air après réaction du méthanol à 450 °C et un WHSV de 5 h<sup>-1</sup>. SAPO-34 a conservé son activité initiale convertissant le méthanol à 100 % après 55 cycles de régénération.

## 1.2 Le mécanisme réactionnel

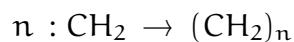
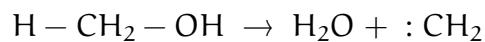
On a découvert il y a très longtemps que des composés comportant des liaisons carbone-carbone pouvaient être formés à partir du méthanol chauffé avec des agents acides particuliers mais il a fallu attendre les années 70 pour que l'intérêt porté à cette réaction grandisse. C'est véritablement la découverte de H-ZSM5 couplé à la crise pétrolière qui fait que les chercheurs se penchent à nouveau sur cette formation de liaison C – C des plus intrigantes. En 1977, les chercheurs Chang et Silvestri (20) ont travaillé avec le catalyseur zéolite H-ZSM-5 à une température de 370°C. Pour de grandes vitesses d'alimentation, c'est à dire de basses conversions, les produits de réactions constatés sont le diméthyléther (DME) et l'eau. Au contraire, pour de faibles vitesses d'alimentation, on observe la for-

mation d'un mélange d'hydrocarbones et d'une quantité d'eau encore plus grande.

Le mécanisme réactionnel amenant à la formation des oléfines légères est encore soumis aux recherches. La réaction de formation de DME et d'eau à partir de méthanol est bien plus rapide que celle de formation des hydrocarbones. Ainsi, sous la majorité des conditions opératoires, le système réactionnel consiste en un mélange à l'équilibre de méthanol, de DME et d'eau. Il en découle en partie la question suivante: la réaction se fait-elle à partir du méthanol, du DME ou des deux ? Cependant, le doute est particulièrement prononcé pour la nature des intermédiaires réactionnels à partir desquels les oléfines sont formées. Différents types de mécanisme ont été proposés jusqu'à aujourd'hui.

- **Passage par un carbène:**

Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Venuto et Landis (80) lorsqu'ils ont observé la formation de petites quantités d'alcènes à partir de méthanol sur une zéolite de type NaX à 260 °C.



Ce mécanisme a évolué. Il a été supposé que les carbènes formés étaient présents en trop faibles concentrations pour pouvoir réagir entre eux et qu'ils réagissaient avec une autre molécule de méthanol où une liaison C – O est formée à partie de laquelle une liaison C – C peut commencer.

- **Passage par un carbocation:**

Ono et Mori (62) ont étudié la réaction de conversion du méthanol en oléfines sur

des catalyseurs de types zéolite à de basses températures (220-260°C). Ils ont observé que la réaction présentait les caractéristiques d'une réaction autocatalytique. De plus, des analyses IR ont révélé que des groupements méthoxy se formaient au sein de la structure de la zéolite. Ces groupements génèrent alors un cation méthyl pouvant attaquer une molécule de méthanol/DME, formant ainsi la première liaison C – C. Les auteurs suggèrent alors que la réaction se continue par un processus de propagation en chaîne.

- **Passage par un ion triméthyloxonium:**

Van Den Berg et al. (79) ont postulé qu'une molécule de DME interagit avec un site acide de Bronsted du catalyseur pour former un ion diméthyloxonium qui lui-même réagit à nouveau avec une molécule de DME pour générer un ion triméthyloxonium. Il s'en suit une déprotonation par un site basique pour former une espèce surfacique de forme Y. Van den Berg et al. proposent alors un réarrangement dit de Stevens alors que Olah et al. (60) lui préfèrent une condensation avec un groupement surfacique méthoxy. Dans les deux cas, il s'agit d'une élimination en  $\beta$ .

- **Passage par des radicaux libres:**

Clarke et al. (28) ont été les premiers à apporter des données expérimentales traduisant la présence de radicaux libres lors de la réaction du DME en présence de la zéolite H-ZSM-5 par résonance paramagnétique électronique. Les radicaux libres résulteraient de l'interaction entre le DME et les centres paramagnétiques de la zéolite. Un couplage direct de ces radicaux aboutit alors à la formation de la liaison C – C. Ce type de mécanisme peut être préféré car il n'y a pas à justifier la présence de sites basiques forts nécessaires à l'arrachement du proton de la liaison C – H comme proposé dans le précédent mécanisme. Cependant, ce mécanisme radicalaire a été

délaissé face à la grande probabilité d'interaction entre les radicaux et la surface de la zéolite comme Chang et al. (18) l'ont souligné.

- Mécanisme «Hydrocarbon Pool»: ( HP )

Dahl et Kolboe (30) ont été les premiers à mettre en avant un mécanisme de type HP sur SAPO-34 se démarquant des mécanismes de type consécutifs. Un intermédiaire réactionnel, formé par l'addition de méthanol/DME et piégé dans les cages du catalyseurs, se décompose en oléfines légères et autres hydrocarbones supérieurs s'échappant hors des pores comme le schématisé la figure 1.4. Aujourd'hui, le mécanisme direct avec formation d'une première liaison C – C est délaissé (Song et al. (73)) pour le mécanisme de type HP. Haw (43) affirme que ce mécanisme seulement, présente un chemin réactionnel dont l'énergie potentielle surfacique est basse pour des réactions qui auraient sinon des intermédiaires de haute énergie et des vitesses très basses.

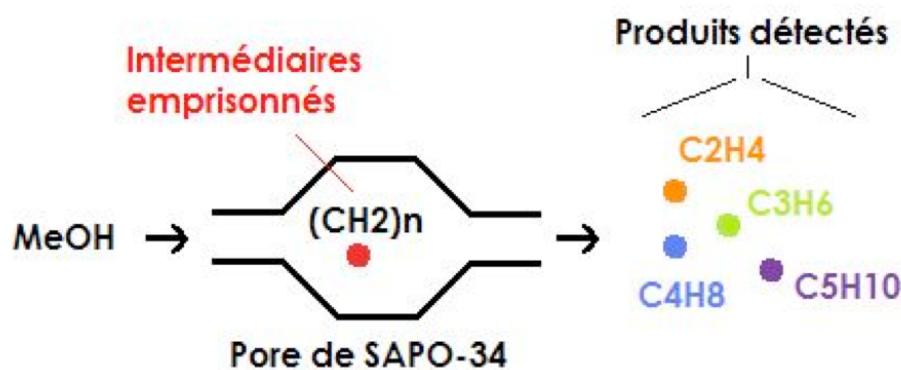


FIGURE 1.4 Schématisation du déroulement réactionnel de type HP

### 1.2.1 Mécanisme " Hydrocarbon Pool "

Depuis les années 90, les recherches convergent vers l'hypothèse du mécanisme HP. Dahl et Kolboe (30; 29; 31) ont fortement contribué à l'accumulation d'expériences attestant du mécanisme HP. Quant à Song et Haw (71; 72), ils ont poussé les investigations jusqu'à l'identification des intermédiaires réactionnels possibles de ce mécanisme sur SAPO-34.

Les chercheurs Dahl et Kolboe ont utilisé le marquage du méthanol au  $^{13}\text{C}$  pour un suivi isotopique des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse combinée à la spectrométrie de masse. C'est en faisant varier le type de réactifs sur le catalyseur SAPO-34, c'est-à-dire en alimentant avec différents ratios de méthanol/éthanol/eau (30), méthanol/éthylène/eau (29) et méthanol/propylène/eau (31), qu'il en sont arrivés à accréder la thèse du mécanisme HP dont le schéma est illustré en figure 1.5. Les expériences se sont déroulées autour de 400 °C, à une pression totale de 1 bar avec un WHSV compris entre 1 h<sup>-1</sup> (40 mg de catalyseur) et 4 h<sup>-1</sup> (100 mg de catalyseur). Les distributions de  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  des produits obtenus ont toujours été aléatoires quelque soit le type d'alimentation, ce qui soutient le mécanisme HP. Ceci est confirmé par le fait que l'éthylène (29) et le propylène (31) restent inconvertis à 90 % et 60% respectivement. Propylène et butène ne résultent donc pas d'un mécanisme consécutif où les molécules grandissent par addition de méthanol sur l'éthylène.

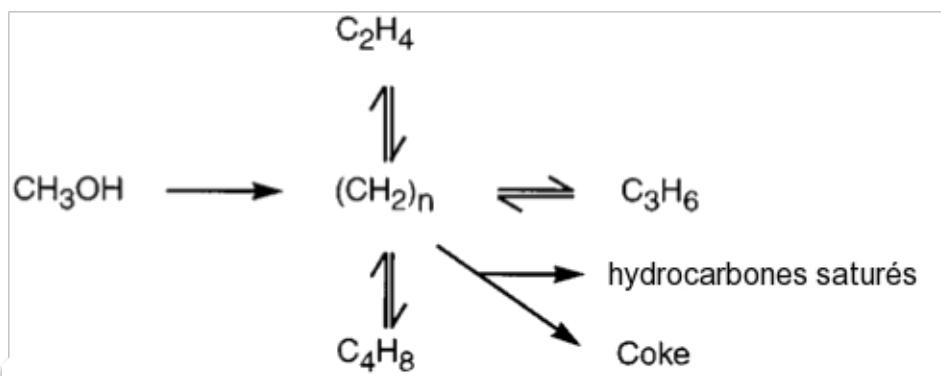


FIGURE 1.5 Représentation du mécanisme HP, adaptation de Dahl et Kolboe (30)

La nature des intermédiaires réactionnels reste discutée et ceux-ci sont souvent symbolisés par  $(\text{CH}_x)_n$  avec  $1 < x < 2$ . Cependant, le travail des scientifiques a permis d'avoir une idée plus précise de ce que pourraient être ces intermédiaires. Déjà en 1983, Mole et al. (59) avaient observé que le toluène agissait comme "co-catalyseur" de la réaction sur H-ZSM-5 et avaient proposé un mécanisme similaire (cf figure 1.6) à ce qui s'appellera plus tard le mécanisme "hydrocarbon pool" (HP). En 2000, Song et al. (72) identifient les méthylbenzènes comme les intermédiaires les plus actifs lors de la catalyse de la réaction de conversion du méthanol en oléfines sur SAPO-34. La résonance magnétique nucléaire du carbone 13 est alors employée lors de l'injection de petits échantillons de méthanol marqué au  $^{13}\text{C}$  sur un lit catalytique activé, suivie d'une trempe. Ce résultat est confirmé par Mikkelsen et al. (58) en 2000 sur le catalyseur H-ZSM-5 ainsi que par Sassi et al. (69) en 2002 sur la zéolite H-Beta. Des conclusions similaires sont tirées à partir d'études sur différents catalyseurs : le rôle des polyméthylbenzènes comme intermédiaire majeur du mécanisme HP semble donc indépendant du type de zéolite utilisée comme catalyseur.

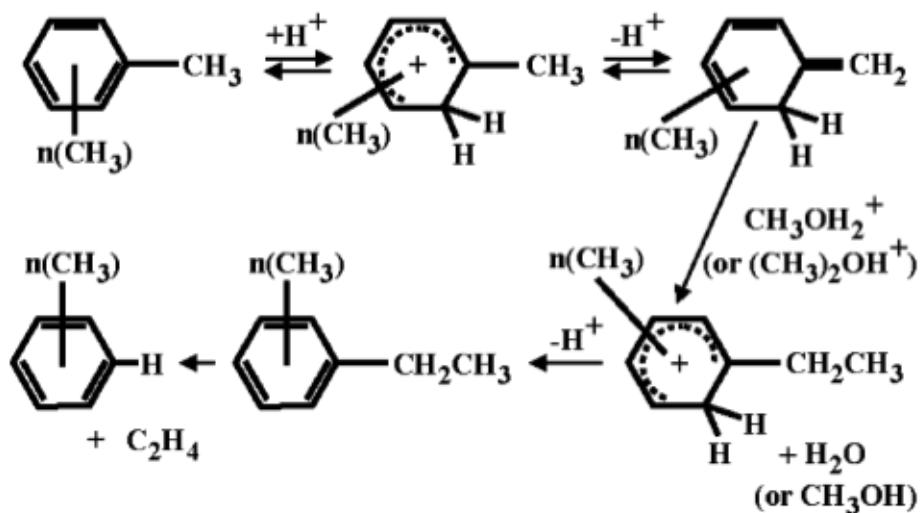


FIGURE 1.6 *Proposition de Mole et al. (59) justifiant l'effet catalytique du toluène sur H-ZSM-5*

La plupart des études proposées pour connaître plus précisément la réactivité des polyméthylbenzènes se sont faites sur la zéolite H-Beta car la dimension de l'ouverture de ses pores s'avère être assez grande pour une alimentation directe en polyméthylbenzènes. L'hexaméthylbenzène (hexaMB) est considéré comme le polyméthylbenzène le plus actif dans la formation des produits de réaction (69). Bjorgen et al. (12) ont observé une disparition brutale de l'hexaMB lorsque l'alimentation en méthanol était stoppée et remplacée par un flux de gaz inerte tandis que la formation de produits gazeux continuait. L'acidité de la zéolite semble jouer un rôle considérable dans la formation de ces intermédiaires réactionnels. Sous des conditions de méthylation, l'hexaMB est susceptible de capter un ion  $CH_3^+$  pour former l'ion heptaméthylbenzène (heptaMB<sup>+</sup>), observé en 2002 par Song et al. (74) et isolé peu de temps après par Bjorgen et al. (13). La base correspondante de cet ion est le 1,2,3,3,4,5-hexaméthyl-6-méthylène-1,4-cyclohexadiène noté HMMC et dont la formation est représentée en figure 1.7. La méthylation de l'hexaMB se ferait par l'intermédiaire de groupes méthoxy provenant du méthanol et chimisorbés à la surface du catalyseur (72). Salehirad et al. (68) ont utilisé la MAS RMN au  $^{13}C$  pour mettre en évidence ces groupements méthoxy adsorbés à la surface du catalyseur. Les échanges

d'ions  $\text{CH}_3^+$  et  $\text{H}^+$  sont directement liés à l'acidité de la zéolite comme on peut le constater sur la figure 1.8.

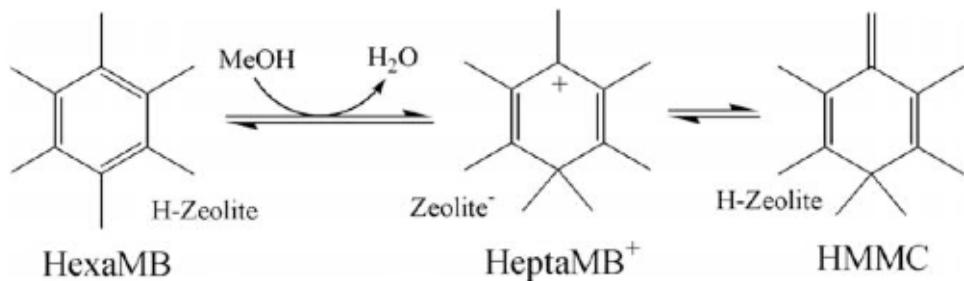


FIGURE 1.7 Équilibre acido-basique de l'hexaméthylbenzène (13)

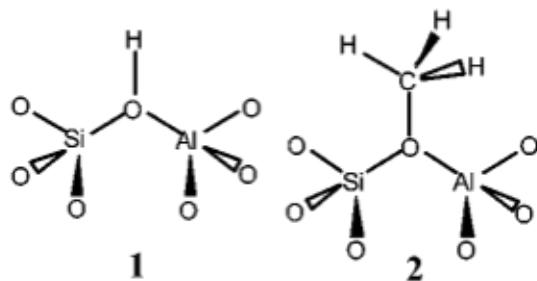


FIGURE 1.8 1: Fonction acide de H-SAPO-34 , 2: Chimisorption d'un groupe méthoxy sur H-SAPO-34 (72)

Les oléfines résulteraient donc de la transformation de ces intermédiaires réactionnels polyméhy-lés. Un mécanisme de méthylation exocyclique a été proposé en 2003 par Haw et al. (45) reprenant le principe du schéma établi par Mole et al. (59) pour expliquer l'effet catalytique du toluène. Un exemple de ce type de mécanisme est donné en figure 1.9. On peut y retrouver d'abord la formation de HMMC à partir d'hexaMB via le méthanol. Une méthylation ajoute ensuite un groupement éthyl au noyau benzénique (qui pourrait être déalkylé en éthylène à cette étape). Enfin, une déprotonation suivie d'une méthylation supplémentaire aboutissent à la formation de propylène. L'intermédiaire reprend alors sa

forme hexaMB par échange de proton avec la zéolite acide. Par ailleurs, en 2003, Arstad et al. (6) ont confirmé par une étude thermodynamique ce qui avait été établi par Song et al. (71) sur le fait que le nombre de groupements méthyl des intermédiaires de type polyméthylbenzènes a un lien direct avec le ratio propylène/éthylène obtenu. Un grand nombre de méthyl favorisera la sélectivité en propylène.

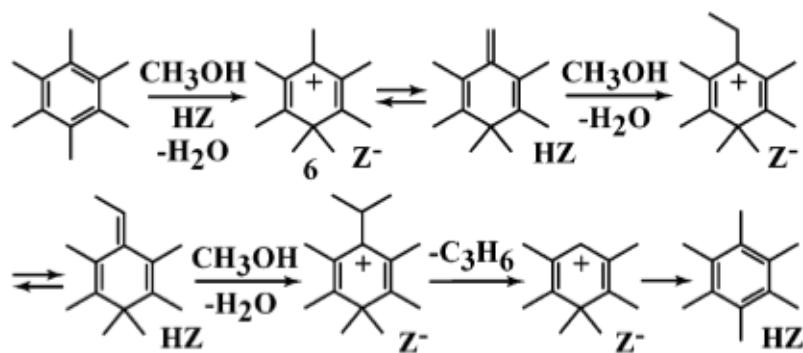


FIGURE 1.9 Mécanisme de méthylation exocyclique proposé par Haw et al. (45) pour la formation du propylène

Les tenants et les aboutissants du mécanisme HP sont cependant loin d'être maîtrisés et l'origine de ces intermédiaires polyméthylbenzènes lors d'une alimentation en méthanol reste une source de questionnement. En 2002, Song et al. (73) ont réalisé des expériences en utilisant une alimentation classique en méthanol comparée à une alimentation débarassée de ses impuretés organiques. Ce dernier cas a montré peu et même aucune réactivité, ce qui laisse les chercheurs conclure sur la possibilité que les impuretés organiques aient un rôle primordial dans la formation des intermédiaires du mécanisme HP et ainsi dans l'initiation de la réaction.

## 1.2.2 Formation du coke

Le mécanisme de formation du coke n'est pas encore complètement compris. Quels sont les précurseurs majeurs du coke ? Les expériences de Chen et al. (25) en réacteur TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) ont montré qu'une proportionnalité existait entre la quantité de coke et la quantité d'hydrocarbones formés par gramme de catalyseur. Les oléfines seraient donc les précurseurs du coke. Ceci impliquerait que le dépôt de coke soit supérieur à la sortie d'un réacteur à lit fixe, ce qui n'est pas le cas d'après les données expérimentales de Bos et al. (14). C'est en entrée du réacteur isotherme à lit fixe utilisé qu'est constaté un dépôt de coke supérieur. Les composés oxygénés seraient donc les précurseurs du coke. En effet, Dahl et Kolboe (29; 31) ont montré par marquage isotopique que l'éthylène et le propylène étaient peu réactifs sur SAPO-34. Comme il a déjà été dit dans la partie 1.1.3, l'adsorption des oléfines est plus faible que celle du méthanol pour les mêmes conditions de réaction.

Si on se place du point de vue du mécanisme HP, les composés oxygénés sont indirectement les précurseurs du coke. Les intermédiaires HP sont alors responsables de la formation des oléfines tout comme du coke. La formation de coke a lieu en parallèle du mécanisme réactionnel principal (23).



C'est la nature même de ces intermédiaires piégés qui est très discutée. Chen et al. (25) considèrent que ces intermédiaires sont un mélange d'ions carbenium dont le nombre d'atomes de carbone diffère. La famille des méthylbenzènes est également étudiée avec attention comme candidat potentiel. Durant des expériences sur une zéolite de type H-Beta (possédant de plus grandes ouvertures de pores que SAPO-34) permettant d'alimenter directement des méthylbenzènes, Sassi et al. (69) ont rapporté la détection de tétrahydrodiméthynaphtalène au sein des pores. Ils proposent alors que le deuxième noyau de

ce polyaromatique résulterait du couplage de deux groupements isopropyl du polyméthylbenzène. Björgen et al. (12) sont encore plus précis et remarquent que la distribution isotopique du dihydrotriméthylnaphtalène et de l'ion heptaméthylbenzénium sont très similaires. L'ion heptaMB<sup>+</sup> serait donc un intermédiaire important non seulement dans la formation des produits gazeux comme vu précédemment mais aussi dans la formation du coke en tant que polyaromatique. Haw et Marcus (44) ont proposé en 2005 une étude approfondie de la formation du coke dans le cadre de la réaction MTO. Les cages de SAPO-34 contenant un polyméthylbenzène, en particulier l'hexaMB, seraient favorable à la formation de propylène alors que l'évolution en polyméthylnaphtalènes (où les groupements méthyl sont moins nombreux) avec le temps deviendrait favorable à la formation d'éthylène. En effet, l'activité des polyméthylnaphtalènes est confirmée par les travaux de Song et al. (71) sur SAPO-34. La figure 1.10 illustre la transformation des polyméthylbenzènes en polyméthylnaphtalènes puis en polyaromatiques (phenantrène et pyrène) qui signent la désactivation des pores de SAPO-34. La disparition des groupements méthyl au fur et à mesure du vieillissement du catalyseur désactiverait le catalyseur et réduirait drastiquement le transfert de masse. Chen et al. (26) distinguent ainsi deux types de coke: le coke formé premièrement à partir des composés oxygénés est qualifié de coke actif qui évolue en coke inactif. On peut parler de sélectivité de forme transitoire conférée par le dépôt de coke.

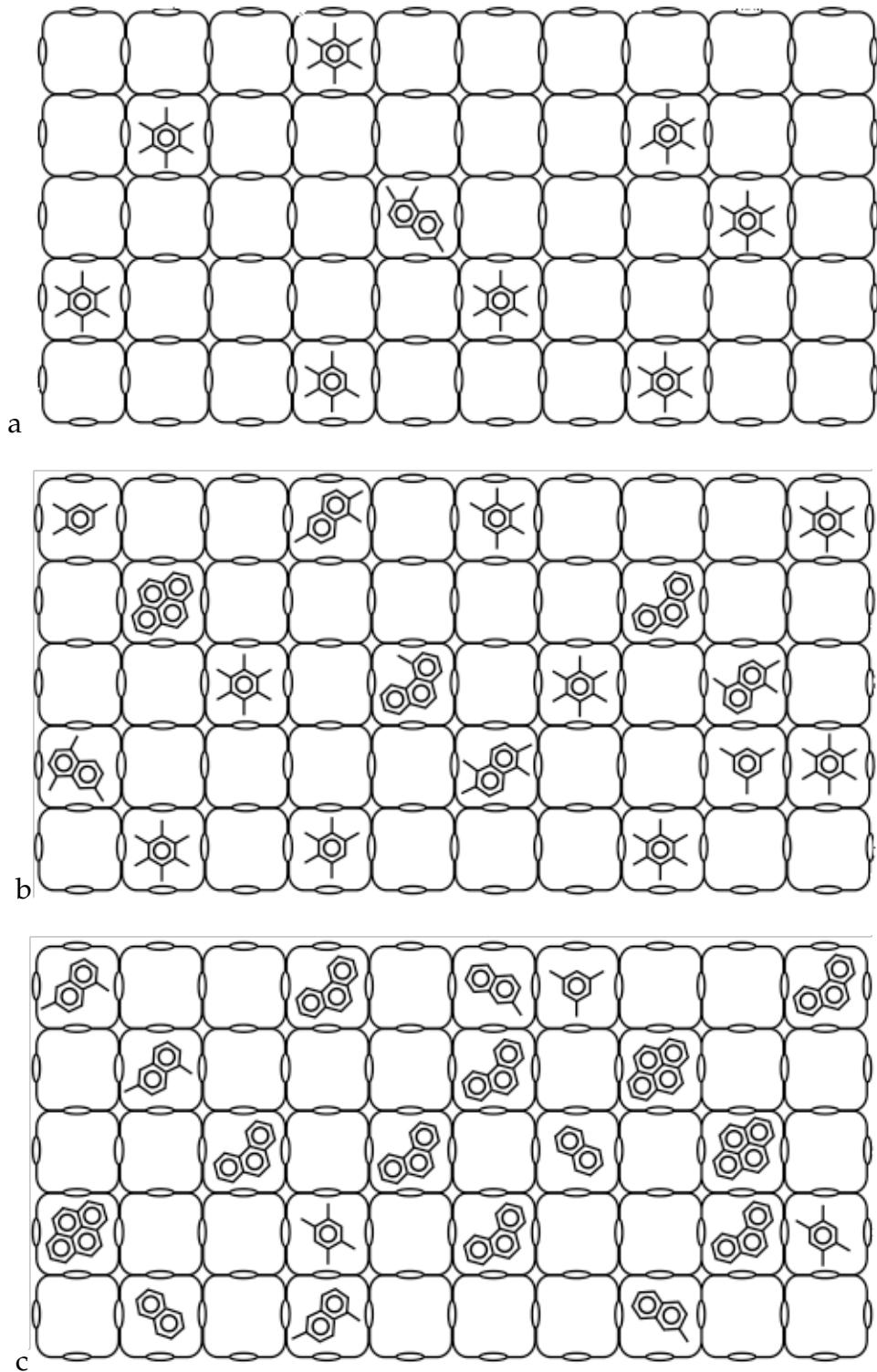


FIGURE 1.10 Vue deux-dimensions et compressée des cages de SAPO-34 proposée par Haw et Marcus (44) pour trois âges croissants (a, b et c) du catalyseur

La formation de polyaromatiques passe par un intermédiaire organique essentiel tout comme la formation des oléfines. Le cokage se fait donc en parallèle des réactions principales jusqu'à désactiver les pores de SAPO-34. La structure cristalline tout comme l'acidité du catalyseur sont déterminantes dans la vitesse de formation de ce coke.

### 1.3 La modélisation cinétique

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés afin de pouvoir illustrer les changements de conversion et de sélectivité en fonction de l'activité du catalyseur et les réactifs gazeux. Il est important de faire la distinction entre schéma cinétique et mécanisme réactionnel. Sachant que les étapes de formation menant aux produits de réaction sont complexes et encore soumises au questionnement, les schémas cinétiques proposés regroupent souvent les espèces par type, tout comme les constantes cinétiques qui en découlent.

Les recherches s'accordent sur le fait que la vitesse de formation du DME est très supérieure à celle des réactions suivantes. Les composés oxygénés tels que le méthanol et le DME sont considérés à l'équilibre (20) lors de la réaction de déshydratation du méthanol. On rencontre ainsi souvent le DME et le méthanol regroupés en une seule espèce de réactifs. Un exemple typique de schéma où les produits sont regroupés au maximum est celui de Gayubo et al. (36). Les expériences sont réalisées sur le catalyseur SAPO-18 présentant une désactivation plus lente que SAPO-34. Ces chercheurs proposent un schéma (cf figure 1.11) dont le nombre de réactions est très réduit mais qui ne ferait pas perdre de précision aux résultats même pour des conversions proches de 100 %. L'aspect mécanistique de la production d'intermédiaires réactionnels R dans le schéma HP est pris en compte.

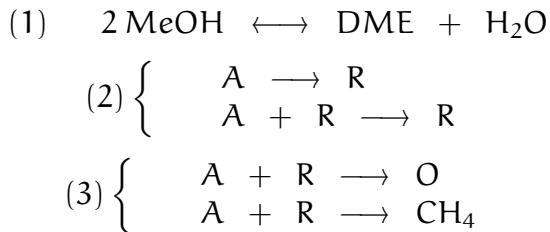


FIGURE 1.11 Schéma utilisé pour le modèle cinétique de Gayubo et al. (36)

Le suivi des concentrations en fonction du temps pour diverses conditions opératoires leur a permis d'établir un modèle cinétique tenant compte de la température et de l'énergie d'activation au sein des constantes cinétiques mais aussi de l'influence de l'eau sur la sélectivité et la désactivation du catalyseur.

On rencontre aussi le modèle cinétique de Bos et al. (14), plus détaillé mais utilisant toujours un système de regroupement. Il a été développé sur SAPO-34 en accord avec un mécanisme de type HP (cf figure 1.12). Les produits sont disposés en six groupes plus le coke. Des expériences ont été réalisées dans un petit réacteur à lit fixe ( $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$ , alimentation en méthanol pur, différents taux de cokage).

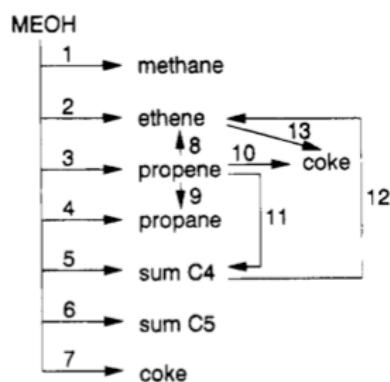


FIGURE 1.12 Schéma réactionnel proposé par Bos et al. (14) pour leur modèle cinétique

Les sept premières réactions sont considérées du premier ordre par rapport au méthanol, les réactions 9 à 12 du premier ordre par rapport au propylène et les réactions suivantes du

premier ordre par rapport à chacun de leur réactif en sus du méthanol (voir ci-dessous).

$$r_1 = k_1 P_{\text{MeOH}}$$

$$r_8 = k_8 P_{\text{C}_3\text{H}_6}$$

$$r_{12} = k_{12} P_{\text{C}_4} P_{\text{MeOH}}$$

Les constantes cinétiques  $k_i$  sont alors considérées comme dépendantes de la quantité de coke. Pour illustrer cet effet, différentes expressions de  $k_i$  en fonction du pourcentage de coke sont testées. Une évolution des constantes inversement proportionnelle à l'exponentiel de la quantité de coke s'est avérée la plus adéquate au modèle.

On peut reprocher aux cinétiques regroupées de ne pouvoir prédire la composition précise des produits de réaction mais aussi que les vitesses et coefficients estimés peuvent dépendre de l'alimentation et des conditions de réaction. À l'opposé des schémas cinétiques simplifiés, on rencontre des modèles cinétiques détaillés prenant en compte les réactions de chacun des composés. Dewaele et al. (34) ont montré que DME et méthanol n'offraient pas la même réactivité, ce qui explique une séparation de ceux-ci dans plusieurs schémas cinétiques récents. En 2001, Park et Froment (63; 64) ont proposé différents modèles composés de réactions élémentaires sur ZSM-5 puis Alwahabi et Froment (5) ont fait de même en 2004 sur SAPO-34. Huit possibilités sont testées pour la formation des oléfines sur ZSM-5 et c'est le mécanisme basé sur les travaux de Hutchings et Hunter (46) (ion oxonium) qui est alors retenu. Il est tout de même important de souligner que le mécanisme de type HP n'était pas inclus dans les propositions. Sur SAPO-34, Alwahabi et Froment (5) ont utilisé le même type de mécanisme et la même procédure que sur ZMS-5 réduisant au maximum le nombre de paramètres à estimer malgré la quantité de réactions élémentaires considérées. Dans cette étude, le coke formé est attribué aux espèces carbonées de  $\text{C}_6 - \text{C}_8$  piégées dans les cages de SAPO-34. L'utilisation d'un schéma de réactions élémentaires

taires permet de prévoir la concentration en ces hydrocarbones même s'ils ne sortent pas du réacteur.

La formation du coke reste méconnue et il est difficile de mesurer en pratique la quantité de coke formée sur le catalyseur. Qi et al. (67) se sont inspirés du modèle cinétique de Voorhies (47) développé pour le craquage du pétrole dans les unités FCC. Il y est considéré que la formation du coke ne dépend pas du temps de séjour dans le réacteur. Ce modèle simple permet de relier la formation de coke sur SAPO-34 au temps réel au travers de l'alimentation en méthanol.

$$C_C = a M^b$$

TABLEAU 1.2 Paramètres a et b sur SAPO-34 à différentes températures

Température (K)	a	b
623	4,25	0,13
673	4,68	0,12
723	5,22	0,14
743	5,51	0,15
773	6,15	0,15
823	7,13	0,14

Soit M (g/g de catalyseur), la quantité cumulative de méthanol introduit et  $C_C$  (% massive du catalyseur) la quantité de coke formé (a et b sont des paramètres déterminés expérimentalement et sont donnés dans le tableau 1.2).

Sachant que cette relation ne prend pas en compte l'origine de la formation du coke, Chen et al. (25) ont modifié à nouveau cette relation de Voorhies. C'est la quantité cumulée d'hydrocarbones formés qui est prise en compte et non plus la quantité cumulée de méthanol alimenté, considérée comme moins précise. De nouvelles valeurs de a et b sont proposées à différentes températures. Ces chercheurs vont même plus loin en proposant un second modèle de formation du coke prenant en compte l'influence du TOS, de la quantité cumulée de méthanol introduit et de la quantité cumulée d'hydrocarbones

formés. Cette dernière relation est alors utilisée dans une modélisation cinétique globale de la réaction MTO sur SAPO-34. La cinétique de conversion des composés oxygénés est d'ordre 1 tout comme celle de formation du coke. La désactivation de la conversion des composés oxygénés est plus rapide que la désactivation de la formation du coke à haute température, ce qui est en accord avec les expériences où la sélectivité pour le coke augmente aux températures élevées. La valeur apparente de l'énergie d'activation de la réaction de formation des oléfines est de 118 kJ/mol.

Par ailleurs, des travaux ont été entrepris afin de savoir si la sélectivité est limitée par la cinétique, par la diffusion ou la gêne stérique. Ces facteurs modifient les valeurs réelles des paramètres cinétiques évoqués précédemment. Barger (41) a étudié l'équilibre thermodynamique des oléfines à différentes pressions et températures. En traçant le ratio éthylène/propylène sur SAPO-34 en fonction de ce ratio à l'équilibre thermodynamique pour les mêmes températures et pressions, une relation linéaire est trouvée. Barger souligne alors le fait que l'éthylène et le propylène sont à l'équilibre au sein des pores de SAPO-34 mais que la diffusion plus aisée de l'éthylène hors des pores aboutit à une sélectivité envers celui-ci plus forte que ce que l'équilibre thermodynamique prévoit. Cette limitation par la diffusion est également évoquée par Dahl et al. (32) lors d'une étude de la conversion de l'éthylène et du propylène selon la taille de la structure cristalline. Chen et al. (23) se sont penchés sur l'effet de la taille de la structure cristalline sur la conversion du méthanol et du DME. Ils expliquent que l'augmentation du ratio éthylène/propylène avec l'augmentation de la quantité de coke est due au manque d'espace nécessaire dans le pore pour former des espèces oléfiniques plus longues. La gêne stérique du coke est alors limitante. Chaque facteur limitant trouve donc des éléments pour l'appuyer.

## 1.4 Le procédé MTO

La technologie MTO découle de la technologie MTG (Methanol-To-Gasoline) où le mélange méthanol/DME/eau à l'équilibre est converti en hydrocarbures à indice d'octane élevé. Utilisant alors le catalyseur ZSM-5 autour de 400°C avec une pression partielle de méthanol de quelques bars, on obtient un mélange optimal de paraffines et d'aromatiques. Les oléfines légères ont été identifiées comme intermédiaires de la réaction MTG (cf figure 1.13).

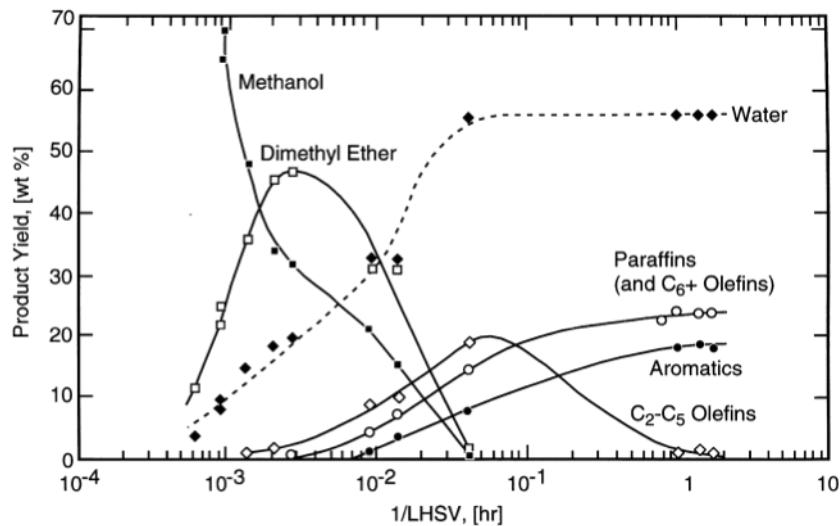


FIGURE 1.13 Conversion de méthanol en hydrocarbones selon le temps de résidence sur H-ZSM-5.

Ainsi, la technologie MTO s'est également développée en modifiant les conditions opératoires pour s'arrêter à la production des 40% d'oléfines légères avec l'essence cette fois comme sous-produit. Le choix du catalyseur ainsi que les conditions opératoires permettent d'atteindre un rendement optimal en oléfines. Lors de la conversion du méthanol sur le catalyseur SAPO-34, la distribution des produits de réaction est constituée majoritairement d'éthylène, de propylène et de butène, d'une petite quantité d'alcanes ( $C_2 - C_6$ ), d'eau, de CO, CO<sub>2</sub> et méthane. Ces trois derniers composants sont issus de la décomposi-

tion du DME sur les sites basiques de SAPO-34 (83) ou sur les parois du réacteur (82). Le ratio éthylène/propylène, tout comme la quantité des produits mineurs peut être contrôlé avec un choix judicieux des conditions opératoires. Dans le procédé MTO, la sélectivité envers les oléfines légères constitue le paramètre clé à maîtriser. Il ne faut cependant pas négliger la formation des autres produits de réaction mineurs comme le monoxyde et le dioxyde de carbone ou encore le méthane. La quantité de ses co-produits influencent les unités de séparation et de purification en aval du réacteur MTO.

### 1.4.1 Conditions Opératoires

La sélectivité envers les oléfines et la désactivation du catalyseur acide SAPO-34 sont très sensibles aux conditions opératoires telles que la température, la pression partielle en méthanol, l'alimentation en eau, le temps de séjour dans le réacteur ou encore la quantité de coke formé.

#### Effet du taux de cokage

Le dépôt de coke change la réactivité surfacique de SAPO-34. L'accès aux sites acides et la diffusion des molécules au sein du pore sont modifiés.

Lors des expériences de Chen et al. (26), la quantité de coke formé est attribuée à l'augmentation de masse enregistrée par une microbalance en réacteur TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance). Ils ont observé une augmentation de la sélectivité en éthylène et une augmentation du ratio éthylène / propylène avec le contenu en coke. Par ailleurs, la réaction de déshydratation du méthanol est très souvent considérée à l'équilibre alors que ce n'est le cas que pour une conversion de 100 % du méthanol avec du catalyseur frais. En effet, le ratio méthanol / DME diffère du ratio à l'équilibre chimique au fur et à mesure que le coke se forme dans les pores de SAPO-34. La diffusion du DME est donc influencée par le coke. En effet, le DME diffuse au sein des pores de SAPO-34 et il y est converti en oléfines. Plus il y a de coke, plus le DME a du mal à diffuser dans les pores

du catalyseur et reste dans le flux gazeux des produits de réaction. La diffusion du DME est plus affectée que celle du méthanol de part le diamètre plus grand de la molécule. De plus, le renforcement de la sélectivité en DME avec l'augmentation du dépôt de coke peut aussi s'expliquer en considérant la distribution des sites acides. Les sites acides forts sont nécessaires à la formation des oléfines à partir des composés oxygénés. Les sites acides faibles suffisent à convertir le méthanol en DME (la déshydratation du méthanol a lieu également à l'intérieur des pores). Sachant que le coke se forme plus rapidement dans le cas des pores où les sites acides sont forts, les pores où les sites acides sont faibles se désactivent plus lentement et du DME est formé préférentiellement : la sélectivité envers le DME augmente alors.

Cette analyse est notamment confirmée par les recherches plus récentes de Qi et al. (67). Dans un réacteur à lit fixe isotherme, ces chercheurs ont étudié les performances de la réaction MTO sur le catalyseur SAPO-34 coké. Le minimum de sélectivité en DME correspond alors au maximum de sélectivité envers les oléfines selon la figure 1.14. On retrouve également l'augmentation de la sélectivité en éthylène avec le dépôt de coke alors que les hydrocarbones supérieurs à C<sub>4</sub> se voient diminuer. Bos et al. (14) affirment qu'un pourcentage massique de coke de 7 à 8 % est nécessaire afin d'obtenir un ratio éthylène/propylène supérieur ou égal à 1. Il est important de souligner que la vitesse de formation du coke décroît avec le temps d'opération. L'espace nécessaire à la formation des grosses molécules initiatrices du coke se fait de plus en plus rare au fur et à mesure du cokage. Cependant, il suffit d'une petite augmentation de la quantité de coke pour modifier sensiblement la sélectivité en oléfines légères.

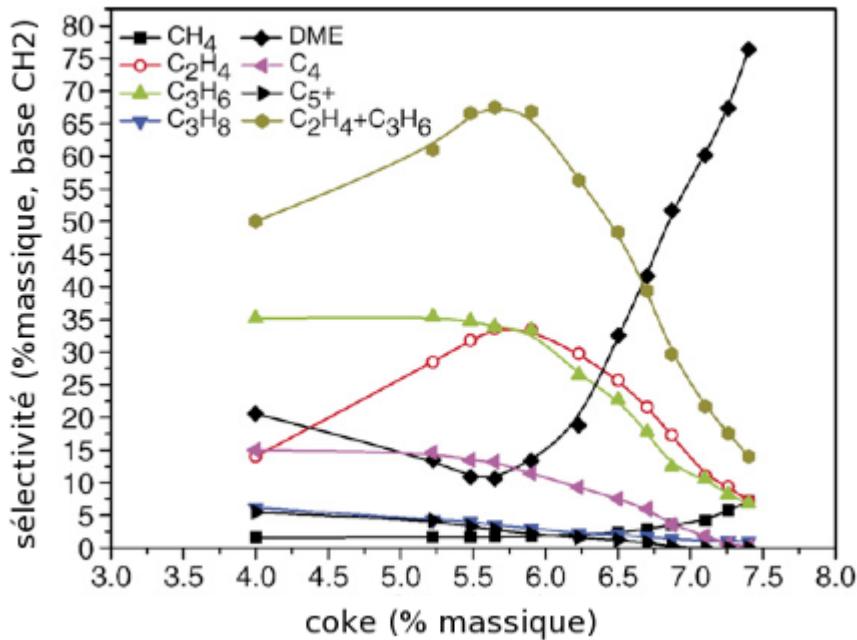


FIGURE 1.14 Influence du dépôt de coke sur la sélectivité, alimentation pure en méthanol,  $T = 450^\circ\text{C}$ , WHSV =  $0,4 \text{ h}^{-1}$

d'après les expériences de Qi et al. (67)

### Effet de la température

Chen et al. (25), en analysant la quantité d'hydrocarbones formés par gramme de catalyseur, ont remarqué que l'augmentation de la température fait globalement décroître la capacité du catalyseur à former des hydrocarbones et augmente la sélectivité pour le coke. Une température élevée favoriserait également la sélectivité envers les paraffines légères (le méthane est privilégié par rapport au propane). Wu et al. (83) et Shahda et al. (70) ont réalisé des expériences plus approfondies sur l'influence de la température sur la performance de SAPO-34. Le premier groupe de recherche a utilisé 9,5 g de SAPO-34 en réacteur à lit fixe en acier inoxydable alors que le second groupe a choisi un micro-réacteur pulsé et tous deux ont analysé les produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse.

L'influence de la température sur la sélectivité est illustrée sur les figures 1.15 et 1.16.

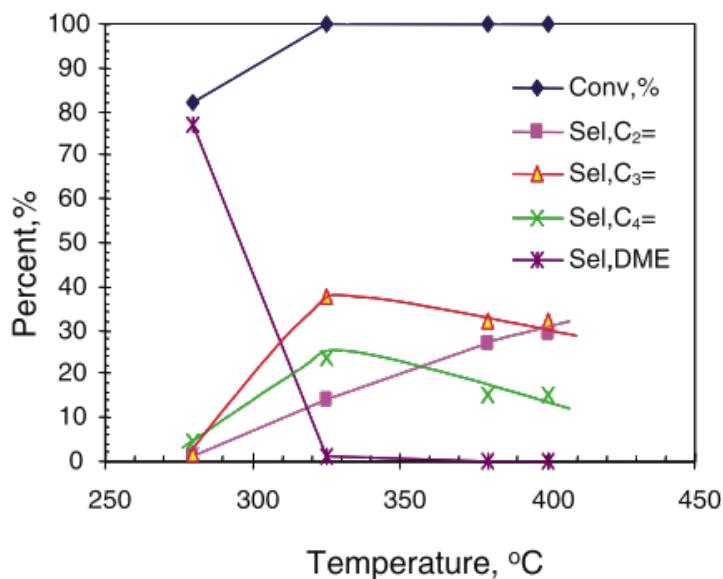


FIGURE 1.15 *Influence de la température sur la sélectivité des produits de réaction sur SAPO-34, WHSV = 0,97 h<sup>-1</sup>, alimentation pure en méthanol, TOS = 2 h*

d'après les expériences de Wu et al. (83)

Après une conversion totale du méthanol et une disparition totale du DME du flux des produit, la sélectivité de l'éthylène augmente alors que celle du propylène diminue avec l'accroissement de la température.

Cependant, cet effet est beaucoup moins marqué dans le cas du micro-réacteur pulsé (cf figure 1.16, (70)). Pour des températures plus élevées, le rendement en propylène décroît très légèrement alors que le rendement en éthylène croît de la même manière. L'explication proposée tient au fait que l'oligomérisation n'a pas lieu dans le micro-réacteur pulsé contrairement au réacteur à lit fixe de Wu et al. (83) où les molécules de propylène sont engagées dans un craquage futur en éthylène.

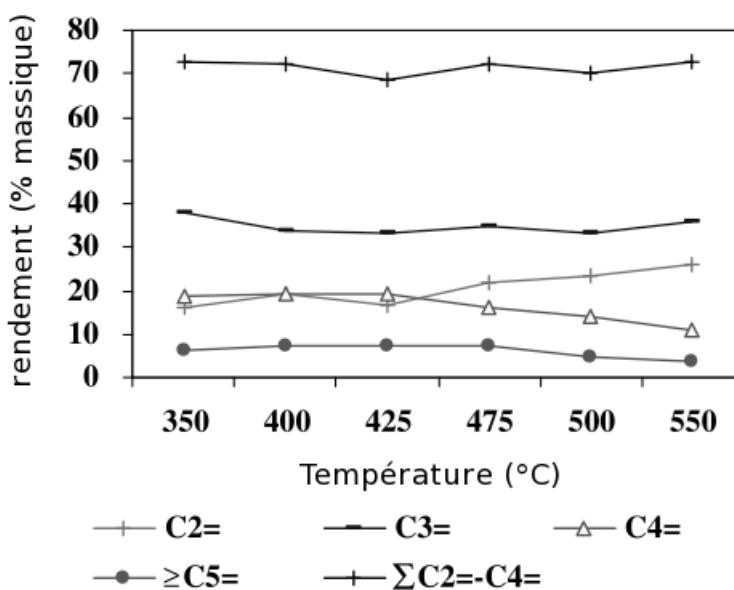


FIGURE 1.16 *Influence de la température sur la sélectivité des produits de réaction sur SAPO-34, alimentation pure en méthanol*

d'après les expériences de Shahda et al. (70)

Globalement, le ratio  $C_2^= / C_3^=$  commence à augmenter avec le temps d'opération dès que les températures dépassent 380 °C. Ainsi la haute température favorise la formation de coke et un catalyseur partiellement désactivé renforce alors le ratio éthylène/propylène. Comme on peut le constater sur la figure 1.17, la conversion en méthanol chute plus rapidement aux basses et aux hautes températures. En dessous de 300 °C, les oligomères ne peuvent pas craquer pour donner des oléfines légères et obstruent les pores, désactivant ainsi le catalyseur. À 500 °C, la haute température favorise la formation de coke surpassant rapidement le craquage des oligomères. Il existe donc un optimum de température afin de conserver la conversion du méthanol à son maximum le plus longtemps possible.

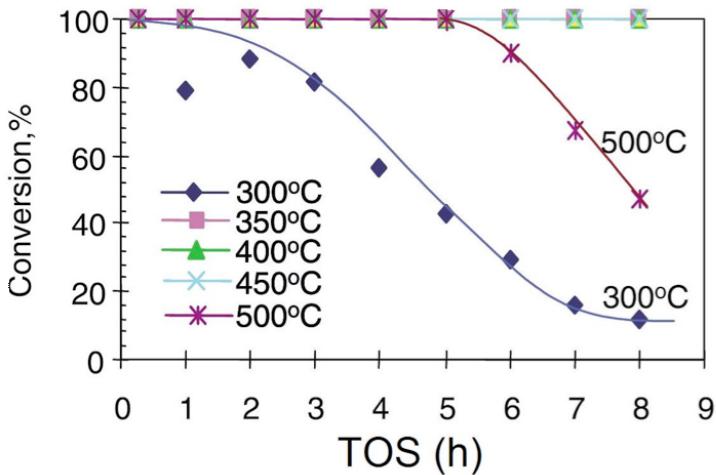


FIGURE 1.17 Influence de la température sur la conversion du méthanol sur SAPO-34, WHSV = 0,54 h<sup>-1</sup>, alimentation 80%<sub>mol</sub> eau / 20%<sub>mol</sub> méthanol

d'après les expériences de Wu et al. (83)

Les produits non désirés tels que le méthane et le dioxyde de carbone ont également été étudiés par ce groupe de recherche. C'est lorsque la sélectivité en alènes C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> est à son maximum que les concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont les plus basses. Sachant que la concentration en ces produits secondaires ne diminue pas avec la désactivation du catalyseur (c'est le contraire), il est supposé que les sites acides forts ne sont pas concernés. Ce serait les sites basiques de SAPO-34 qui influencerait la décomposition du méthanol et du DME en ces produits secondaires.

### Effet du temps de séjour

Chen et al. (25) ont relevé dans leur réacteur TEOM que le temps de séjour influence la conversion des composés oxygénés en oléfines et donc le dépôt de coke. Un faible WHSV favorise une forte conversion des composés oxygénés, ce qui se traduit également par un cokage plus rapide. Cependant dans la zone de haute conversion, le changement du WHSV faible a moins d'influence sur la sélectivité, ce qui est généralement le cas des réactions du premier ordre. Shahda et al. (70) aboutissent aux mêmes conclusions en

faisant varier la quantité de catalyseur utilisée pour la réaction. La sélectivité pour les oléfines diminue lorsque que le catalyseur est en plus grande quantité, contrairement aux paraffines qui voient leur sélectivité augmenter. Le nombre de sites acides disponibles est alors plus grand et les oléfines sont plus sensibles à l'oligomérisation. Il faut cependant remarquer que cette variation de sélectivité avec le temps de séjour est légère. Wu et al. (83) se sont également investis dans l'influence du WHSV sur la réaction MTO sur SAPO-34. Un WHSV en méthanol entre 1, 6 et 3, 6 h<sup>-1</sup> est proposé comme optimal afin que le catalyseur se désactive moins vite et que les sélectivités en éthylène et propylène soient à leur maximum.

### **Effet de l'alimentation en eau**

L'eau possède un double effet sur la réaction MTO. Tout d'abord, elle contribue à baisser la pression partielle en méthanol, ce qui améliore la sélectivité en oléfines mais elle ralentit également la désactivation de SAPO-34.

Les expériences de Shahda et al. (70) en micro-réacteur pulsé viennent appuyer cette affirmation (cf figure 1.18). Marchi et Froment (57) ont réalisé des expériences avec SAPO-34 dans un réacteur tubulaire à lit fixe en fonctionnement isotherme avec un temps de séjour variant entre 12 et 32 g<sub>cat</sub>.h/mol<sub>methanol</sub>. En faisant passer le pourcentage massique d'eau dans l'alimentation de 0 à 70 %, le pourcentage massique d'alcènes dans la fraction hydrocarbones produits passe de 70 à 90 % alors que la conversion en hydrocarbones reste constante. Ceci peut s'expliquer par la chimisorption compétitive entre l'eau et les alcènes sur les sites acides forts des pores de SAPO-34. Les possibilités de conversion des alcènes C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> en alcanes et alcènes supérieurs s'amenuisent alors.

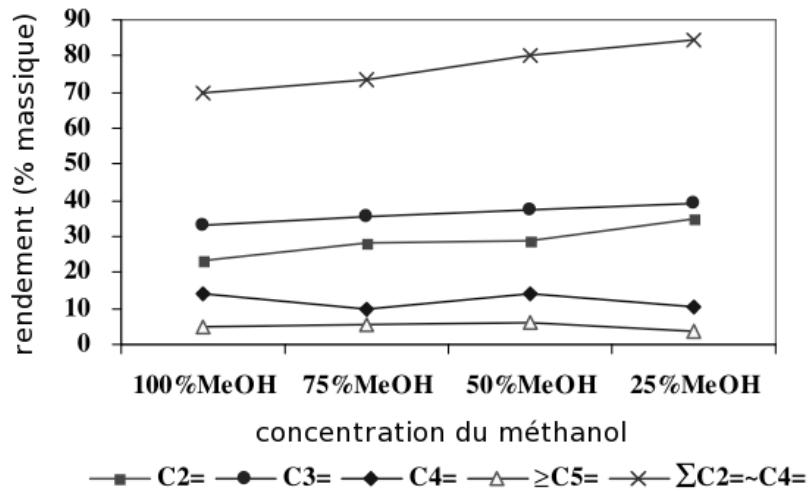


FIGURE 1.18 *Influence de la pression partielle en méthanol sur la réaction MTO, T = 500 °C, 25 mg de catalyseur*

d'après les expériences de Shahda et al. (70)

Le contenu en eau n'influe pas seulement sur la sélectivité mais aussi la désactivation. En effet, la conversion du méthanol chute, de sa valeur initiale de 100% à sa valeur finale après désactivation, plus tardivement lorsque que le pourcentage massique d'eau dans l'alimentation est élevé. Les molécules d'eau sont adsorbées préférentiellement sur les sites acides empêchant alors la formation des précurseurs du coke. La conversion du méthanol de 100% est maintenue plus longtemps. De plus, la valeur finale atteinte par la conversion en méthanol dépend du contenu en eau. La conversion du méthanol en DME ainsi que la formation des oléfines légères peut continuer à se faire dans une moindre mesure sur les sites acides faibles restants. Le contenu en eau influe sur la conversion du méthanol puisque l'eau est un produit de l'équilibre de la réaction de déshydratation du méthanol. Cet effet est bien attribuable à l'eau puisque les chercheurs ayant baissé la pression partielle en méthanol avec une co-alimentation en azote, ont trouvé des ré-

sultats similaires à une alimentation pure en méthanol. Un contenu élevé en eau dans l'alimentation ralentirait donc la désactivation de SAPO-34. Wu et al. (84) ont tiré les mêmes conclusions de leurs expériences sur SAPO-34 en lit fixe que Marchi et Froment. Selon leurs résultats, le mélange optimal serait 80%<sub>molaire</sub> en eau / 20%<sub>molaire</sub> en méthanol (1,67 g de méthanol converti par gramme de catalyseur avant que la conversion devienne inférieure à 100%) et correspondrait à huit fois la capacité de conversion dans le cas d'une alimentation en méthanol pure.

## 1.4.2 Industrie

Différentes sociétés se partagent la connaissance du procédé MTO au travers de brevets et licences.

### La technologie Mobil

Cinquante ans après le développement dans les années 20 du procédé Fisher-Tropsch, l'entreprise Mobil a été la première à proposer une nouvelle alternative à la production d'essence à indice d'octane élevé. Cette nouvelle façon de produire des hydrocarbures à partir de charbon ou de gaz naturel est nommée MTG (Methanol-To-Gasoline). Selon Chang et Silvestri (16; 17; 21), des équipes de chercheurs de chez Mobil ont découvert par accident la formation d'hydrocarbones sur le catalyseur H-ZSM-5 à partir de méthanol. Un groupe de chercheurs de Mobil Chemical à Edison dans le New Jersey essayait de convertir du méthanol en oxyde d'éthylène pendant que d'autres chercheurs du «Oil's Central Research Laboratory » à Princeton tentaient de méthyler de l'isobutène avec du méthanol en présence de ZSM-5. Aucune des deux équipes n'a obtenu ce qu'elle attendait et des hydrocarbones aromatiques furent trouvés à la place. L'équipe du Laboratoire Central de Recherche de Mobil ont alors réalisé des expériences afin de savoir si le méthanol pouvait être le précurseur d'une première oléfine avec le catalyseur H-ZSM-5. Une ex-

périence se déroulant avec une alimentation pure en méthanol a montré une conversion totale de celui-ci. Des investigations plus poussées ont enfin permis d'aboutir au schéma réactionnel du procédé MTG suivant : le méthanol est tout d'abord déshydraté en DME puis le mélange à l'équilibre de méthanol, de DME et d'eau est lui-même converti en oléfines légères  $C_2H_4 - C_4H_8$ . Enfin, la dernière étape aboutit à la formation d'oléfines plus grandes, de paraffines, d'aromatiques et de naphtènes.

Les crises pétrolières de 1973 et 1978, ont promût le développement d'un procédé commercial MTG. En 1979, à la suite d'une requête du gouvernement néozélandais, le procédé MTG est préféré au procédé SASOL de Fisher-Tropsch pour convertir le gaz naturel issu de la réserve Maui. Comme le décrit Keil (51), Mobil construit alors une unité pilote en lit fixe produisant quatre barils par jour (640 L par jour) ayant pour but de démontrer la faisabilité du procédé «gas-to-gasoline ». Il ressort alors de rapports du LFTB (Liquid Fuels Trust Board) de Nouvelle-Zélande, un feu vert pour passer de l'échelle pilote à l'échelle commerciale.

C'est ainsi qu'en 1986, démarre une usine produisant 570 000 tonnes par an d'une essence ne nécessitant aucun raffinage supplémentaire. Elle produit 1/3 de la demande nationale en essence. C'est le procédé basse-pression d'ICI qui est utilisé pour convertir chaque jour le gaz naturel en 2200 tonnes de méthanol. La conversion du méthanol se fait en deux temps: un pré-réacteur est dédié à la déshydratation du méthanol en DME puis de multiples réacteurs catalytiques à lit fixe avec différents niveaux de désactivation (cinq réacteurs en plus d'un en régénération) sont nécessaires à l'obtention d'une distibution constante de produits de réaction. Le contrôle de la température se fait par génération de vapeur d'eau et par recyclage d'une partie des gaz produits (76). Suite à l'apaisement de la crise pétrolière de l'époque, le prix de l'essence est devenu inférieur à celui du méthanol, ayant pour conséquence la fermeture de la partie MTG pour ne conserver que la production de méthanol.

Chang et Silvestri (21) présentent également la préparation à la commercialisation du

procédé MTG en lit fluidisé. Le problème des différents niveaux de désactivation s'efface pour laisser place au souci de l'attrition du catalyseur et de la possibilité d'une conversion non-totale du méthanol. Une usine pilote de 4 barils/jour utilisant un réacteur à lit fluidisé voit également le jour. Mobil et ses partenaires RBK (Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG) et Uhde GmbH, accompagnés d'un financement des gouvernements allemands et américains, ont participé à l'élaboration d'une usine de démonstration du procédé MTO à Wesseling en Allemagne. Se basant sur la technologie en lit fluidisé de l'usine pilote MTG, l'usine de démonstration de 100 barils/jour a fonctionné conformément aux attentes de 1982 à 1985.

Mobil a donc été la première société à démontrer avec succès la faisabilité commerciale de la technologie MTG et MTO en lit fixe ainsi que fluidisé.

### **La technologie UOP/HYDRO MTO**

En 1985, Union Carbide a développé de son côté une technologie MTO utilisant le tamis moléculaire de silicoaluminophosphate SAPO. Ceci a fait l'objet d'un brevet (49) où Kaiser décrit le procédé qui permettrait d'obtenir un rendement en oléfines légères entre 50 et 75 % molaire avec une conversion en méthanol de 90 %. UOP s'allie à Union Carbide en une coentreprise en 1988 mais il faut attendre 1996 pour qu'une usine de démonstration voit le jour en coopération avec Norsk Hydro à Porsgrunn en Norvège. Celle-ci a alors une capacité de traitement du méthanol de 1 tonne/jour avec conversion sur SAPO-34. Le procédé MTO UOP/Hydro (55) est schématisé ci-après (cf figure 1.19):

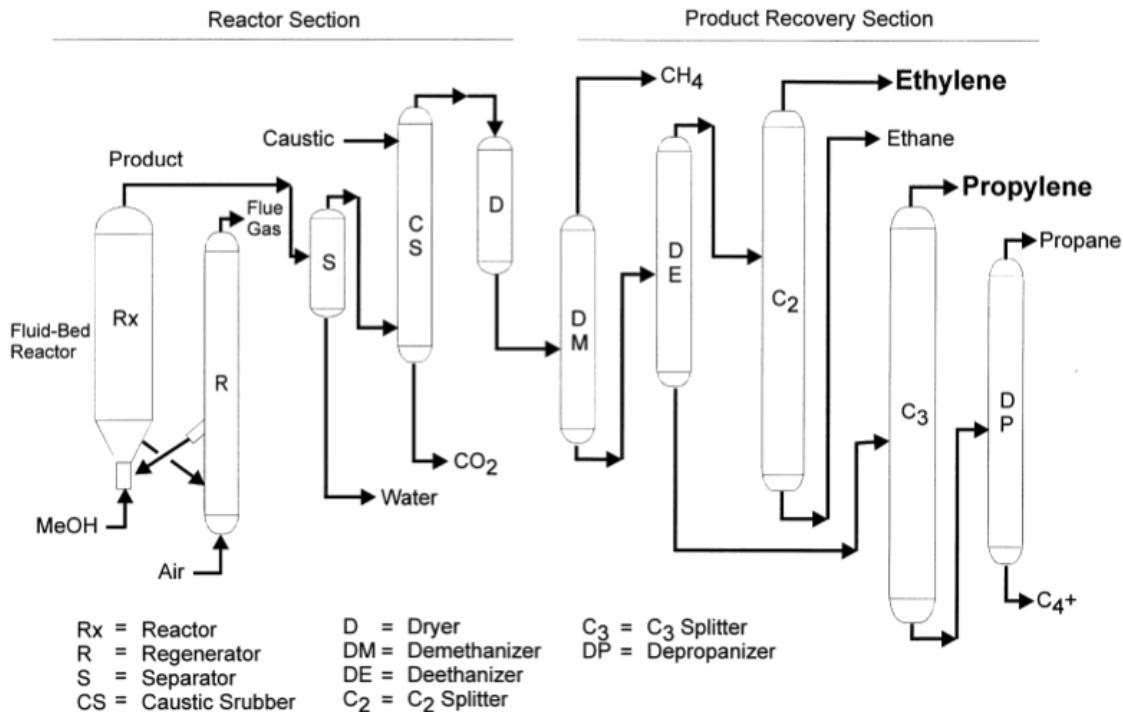


FIGURE 1.19 Flowsheet simplifié UOP/HYDRO MTO

Le réacteur catalytique permet d'obtenir une conversion du méthanol supérieure à 99 % et opère à une température entre 350 et 600°C ainsi qu'à une pression entre 1 et 6 bars. Il s'agit d'un réacteur à lit fluidisé offrant une activité catalytique et une distribution des produits constantes en regénérant continuellement une portion de catalyseur usé par combustion du coke avec de l'air. La chaleur de réaction dans le réacteur et dans le régénérateur est contrôlée par l'introduction de vapeur d'eau. Le DME récupéré est recyclé pour une meilleure conversion en oléfines et les traces restantes de composés oxygénés sont traités par le procédé « Oxygenate Removal unit » de la compagnie UOP. Une fois débarrassé de ses composés oxygénés (DME, CO<sub>2</sub>, ...) d'une part et de l'eau d'autre part, l'effluent est traité de manière à fractionner et purifier les différents produits clefs du procédé. Cette section est similaire à celle rencontrée dans les procédés de vapocraquage.

UOP présente son procédé comme une technologie flexible permettant d'ajuster le ratio éthylène/propylène en fonction des conditions opératoires. Les ratios massiques approx-

imatifs des produits par rapport à la totalité des oléfines légères ( $C_2$  -  $C_3$ ) sont également fournis dans la présentation (55) du procédé.

TABLEAU 1.3 Distribution des oléfines légères dans le procédé UOP/HYDRO

Produits	en mode Éthylène	en mode Propylène
Éthylène (%)	57	43
Propylène (%)	43	27
$C_4^+$ (%)	19	28
$C_3^- / C_2^-$	0,77	1,33

Ceci peut se généraliser au procédé MTO UOP/Hydro de première génération où une sélectivité en éthylène + propylène de 75-80 % est atteinte avec un ratio éthylène/propylène entre 0,5 et 1,5 est rencontré. L'usine de démonstration de Norvège a démontré la stabilité et la flexibilité du procédé MTO UOP/Hydro. Typiquement, une usine produirait 1 000 000 tonnes/an d' éthylène-plus-propylène avec 8700 tonnes/jour de méthanol. Le procédé MTO UOP/Hydro est disponible sous licence.

Par ailleurs, Chen et al. (27) soulignent des avancements réalisés dans le procédé. En particulier, un couplage du procédé MTO avec le procédé OC ( Olefin Cracking), développé et démontré par Total Petrochemicals et UOP (40), permettrait d'atteindre une sélectivité en éthylène-plus-propylène de 85-90 % et un ratio  $C_3^- / C_2^-$  de 2,0 voir supérieur lorsque le procédé MTO est en mode propylène. En effet, les sous-produits  $C_4$  à  $C_6^+$  sont envoyés vers l'unité OC où ils sont craqués en éthylène et propylène (prépondérance pour le propylène), ainsi une augmentation de 20 % du rendement en oléfines légères est effectuée.

Enfin, depuis 2002, Eurochem (Singapour) se prépare à construire un complexe pétrochimique à Lekki au Nigeria (3; 77). Cette société, soutenue par des actionnaires privés, sera la première à utiliser la licence UOP/Hydro pour appliquer le procédé MTO à l'échelle

commerciale. La technologie OC de Total Petrochemicals/UOP a été choisie pour associer au procédé MTO, un procédé de craquage d'oléfines. Ceci a pour but de synthétiser 1, 3 M de tonnes à l'année d'éthylène et propylène servant à la production de polyéthylène et de polypropylène à l'horizon 2012. Le méthanol sera synthétisé à partir de gaz naturel, ressource abondante de la région, à raison de 10 000 tonnes par jour (plus grosse production jusqu'à aujourd'hui). L'installation globale sera donc une usine GTO, Gas-To-Olefins, du gaz aux oléfines.

### **La technologie Lurgi**

Lurgi s'intéresse plus précisément au propylène à travers son procédé Lurgi MTP®. En septembre 2003, l'usine de démonstration construite en Norvège à Tjelbergodden a effectué avec succès ses 8000 heures de fonctionnement en continu, utilisant alors une alimentation en méthanol provenant d'une usine de Statoil. Rendement et sélectivité étaient en accord avec les attentes et le procédé est disponible sous licence, prêt à la commercialisation selon la société (54; 56).

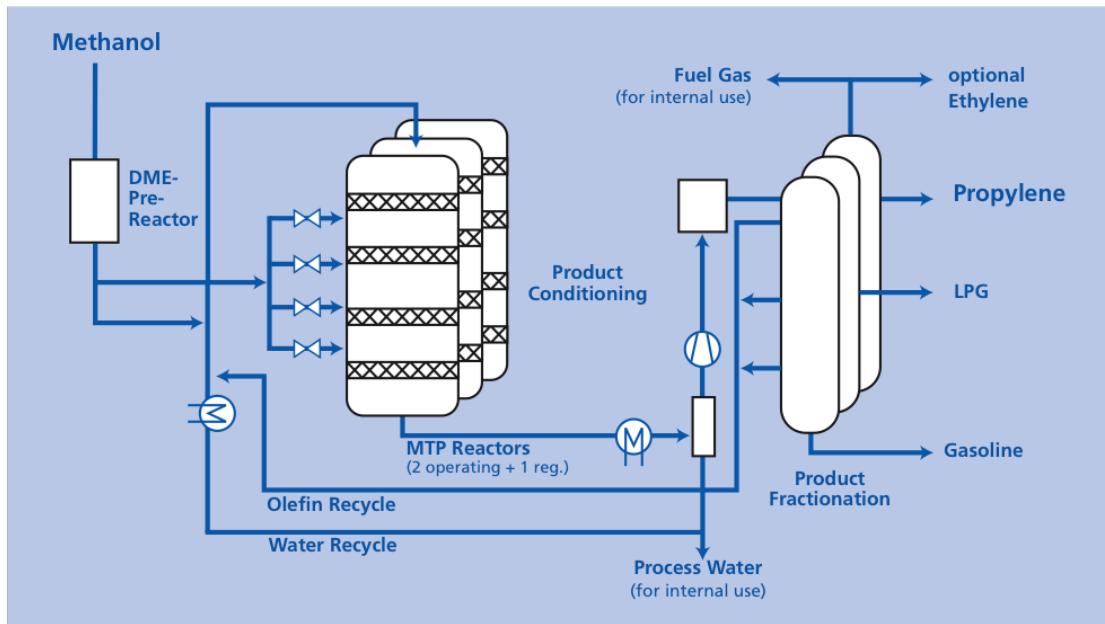


FIGURE 1.20 Flowsheet simplifié du procédé Lurgi MTP®

Le diagramme de procédés simplifié de la figure 1.20 peut être décrit plus précisément. Un pré-réacteur est placé afin de convertir le méthanol en DME et en eau. L'équilibre thermodynamique y est pratiquement atteint et le mélange méthanol/DME/eau est envoyé vers l'unité MTP, rejoint par de la vapeur d'eau et des oléfines recyclées. Deux réacteurs catalytiques (utilisation de ZSM-5) adiabatiques à lit fixe opèrent en parallèle tandis qu'un troisième est en régénération. En effet, la formation de coke oblige à opérer de manière semi-continue et après un cycle d'opération d'environ 600 heures, le catalyseur doit être régénéré par combustion avec un mélange air/azote à une température proche de celle du procédé. La conversion du mélange méthanol/DME est de 99 % et le propylène est le produit prédominant accompagné d'hydrocarbures de type essence. L'effluent est alors refroidi et consiste en gaz-produits, liquides organiques et eau qui doivent être séparés. Les gaz sont comprimés afin d'en retirer toute trace d'eau, de CO<sub>2</sub> et de DME. Une partie des oléfines est recyclée afin d'améliorer le rendement en propylène (une petite purge est bien sûr pratiquée). Après toutes les étapes de séparation, le propylène est obtenu avec une pureté de plus de 97 %.

## La dernière née

Le "Dalian Institute of Chemical Physics" (61) de l'Académie Chinoise des Sciences (Dalian, Chine) a mis au point une technologie nommée DMTO consistant à gazéifier le charbon pour obtenir du méthanol converti ensuite en oléfines légères. Une usine est en construction à Baotou en Chine et profite de la licence commerciale de ce procédé détenue par Lummus Technology et SYN Energy Technology Co. (dans laquelle le Dalian Institute of Chemical Physics a des intérêts importants). Le démarrage de l'usine est prévu pour 2010 et celle-ci convertira 1,8 millions de tonnes métriques par an en 600 000 tm/an d'éthylène et propylène. Cette conversion se déroule à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et à une température entre 400 et 550°C selon la quantité de propylène désirée. Selon Helion Sardina, vice-président et manager général de Lummus Technology, la variation de ces conditions opératoires place le ratio propylène/éthylène entre 0,8 et 1,2/1. Un réacteur catalytique à lit fluidisé permettrait d'obtenir de l'éthylène, du propylène mais aussi du butène, 1 à 2% de coke et autres produits légers ainsi que 55% d'eau. En ce qui concerne le coût de revient du procédé, il est sensiblement égal à celui des usines traitant du naphta même si le naphta est plus cher que le méthanol. Ce procédé DMTO présente l'avantage d'être une technologie très adaptée au marché chinois, détenteur de ressources abondantes en charbon.

## CHAPITRE 2

# SCHÉMA RÉACTIONNEL ET MODÈLE CINÉTIQUE ASSOCIÉ

La conception du schéma réactionnel est basée sur l'avancement des connaissances du déroulement mécanistique de la réaction MTO. Le travail effectué d'un point de vue mécanistique et cinétique n'a pas la prétention de statuer définitivement sur le modèle réactionnel à adopter pour la conversion du méthanol en oléfines sur SAPO-34. C'est cependant une étape importante et nécessaire pour le bon déroulement futur du design de réacteur et c'est pourquoi, une attention particulière lui a été accordée. Le schéma développé suit les principes du modèle " hydrocarbon pool " (HP) sur lequel s'accorde la majorité des travaux publiés dans la littérature scientifique récente (30; 58; 59; 69; 73). Quant à la modélisation cinétique du schéma réactionnel, elle a été effectuée par regroupement de différentes données expérimentales issues du travail de plusieurs chercheurs sur SAPO-34 en réacteur à lit fixe.

### 2.1 Élaboration d'un schéma réactionnel de type HP

Dans le but d'obtenir des données propres à la plupart des composés, ceux-ci n'ont pas été regroupés en " familles " dans l'écriture du schéma réactionnel comme on peut le rencontrer dans le travail de Gayubo et al. (36). Ainsi, les espèces considérées sont listées dans le tableau suivant :

TABLEAU 2.1 Espèces considérées dans la distribution des réactifs et produits

Réactifs et Produits	
CH <sub>3</sub> OH	Méthanol
DME	Diméthyléther
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Éthylène
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propylène
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Butène
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Pentène
CH <sub>4</sub>	Méthane
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Butane et alcanes supérieurs
H <sub>2</sub> O	Eau
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CH <sub>1,5 - 2</sub>	Coke

Tout d'abord, la réaction de déshydratation du méthanol engendre du DME et de l'eau. Quant aux oléfines présentes dans l'effluent des produits de réaction, leur chaîne carbonée va de C<sub>2</sub><sup>=</sup> à C<sub>5</sub><sup>=</sup>. En effet, la dimension des pores du catalyseur SAPO-34 n'offre pas la possibilité de s'échapper à des composés oléfiniques dont la chaîne carbonée est supérieure à C<sub>5</sub>. Les alcanes et le coke sont aussi des produits de la réaction MTO. Pour plus de simplicité, les alcanes dont la chaîne carbonée dépasse quatre carbones seront compris dans le groupe C<sub>4</sub><sup>+</sup>. Enfin, la présence de méthane et de dioxyde de carbone parmi les produits de conversion sur SAPO-34 a été également prise en compte. Ces deux composés sont considérés comme étant les produits de la réaction de décomposition du DME sur les sites basiques de SAPO-34 (82) ou sur les parois du réacteur (83).

Après avoir statué sur les différentes espèces à considérer dans le schéma, la principale

difficulté a été le choix d'un intermédiaire HP encore mal connu. Si plusieurs scientifiques (13; 45; 69; 74) s'accordent sur le rôle primordial des polyméthylbenzènes et en particulier l'hexaméthylbenzène (cf figure 2.1), leur origine reste floue. Song et al. (73) ont été les seuls à affirmer que la formation de ces intermédiaires HP pourrait être initiée par les impuretés organiques présentes dans le flux d'alimentation. Devant ce manque d'informations et la possibilité que les techniques d'analyse elles-mêmes modifient les intermédiaires analysés, une première hypothèse a été formulée. L'intermédiaire HP utilisé dans ce travail de recherche s'inspire de la forme des polyméthylbenzènes et il est formé irréversiblement à partir du méthanol ou du DME.

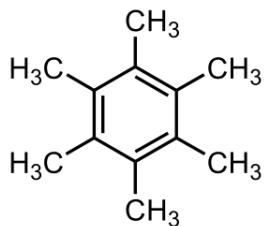


FIGURE 2.1 Représentation d'une molécule d'hexaméthylbenzène

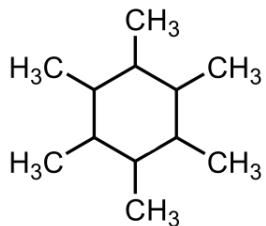
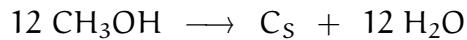


FIGURE 2.2 Représentation de l'intermédiaire C<sub>8</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>)

À défaut de l'hexaméthylbenzène, le choix s'est porté sur un "hexaméthylcyclohexane" (cf figure 2.2), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>, symbolisé par C<sub>8</sub> par la suite. En effet, s'il avait fallu choisir l'hexaméthylbenzène identifié comme intermédiaire actif sur SAPO-34, sa formation à partir de méthanol ou DME aurait impliqué la formation de dihydrogène. Cependant, celui-ci n'est pas observé dans l'effluent des produits lors des diverses expériences relatées

dans la littérature scientifique. L'intermédiaire  $C_S$  choisi respecte le bilan en hydrogène lors de sa formation à partir du méthanol ou du DME, s'accompagnant également d'une production d'eau.



Le méthanol et le DME sont ainsi indirectement engagés dans la formation des oléfines au travers de l'intermédiaire  $C_S$ , centre actif de la réaction MTO au sein des pores de SAPO-34 (cf figure 2.3). Le principe du mécanisme HP est ainsi respecté.

La réaction de déshydratation du méthanol (1) et celle de décomposition du DME (3) se font en parallèle de l'ensemble HP (2). La réaction de formation des oléfines à partir de  $C_S$  est réversible bien que le sens direct soit favorisé. Les alcanes et le coke résultent également de la transformation de cet intermédiaire HP mais cette fois de façon irréversible.

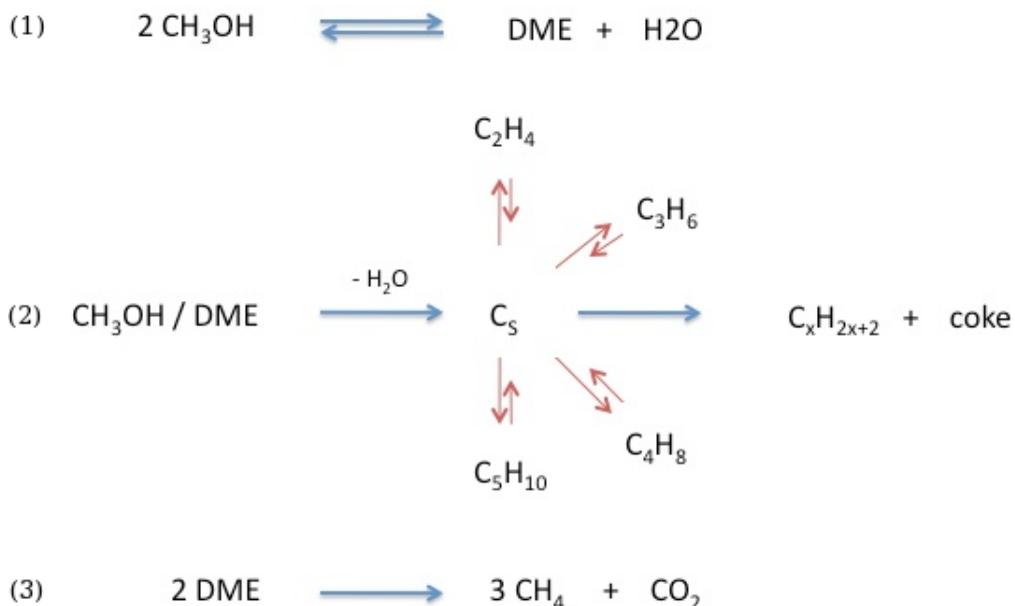


FIGURE 2.3 Schéma réactionnel global de la réaction MTO sur SAPO-34

La formation des oléfines à partir de l'hexamethylbenzène et de l'ion heptaméthylbenzénium, détaillée dans la partie 1.2.1, est encore débattue bien qu'un accord sur les acteurs principaux de cette réaction soit désormais possible. Dans cette étude, un mécanisme réactionnel est proposé pour illustrer la manière dont l'intermédiaire polyméthylé  $\text{C}_s$  peut générer les oléfines.

### Proposition : $\text{C}_s \longrightarrow \text{oléfines} :$

Dans cette proposition de schéma réactionnel, l'intermédiaire  $\text{C}_s$  forme directement plusieurs molécules d'oléfines. Il s'agira donc d'étudier si ce schéma probable permet d'obtenir une modélisation cinétique reflétant bien les données expérimentales disponibles. La figure 2.4 donne l'exemple de la formation de l'éthylène à partir de l'intermédiaire  $\text{C}_s$ . Celui-ci se craque pour donner les molécules d'éthylène sans autre intermédiaire produit.

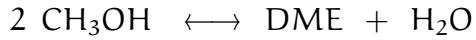


FIGURE 2.4 Schéma réactionnel proposé pour la formation de l'éthylène à partir de C<sub>6</sub>

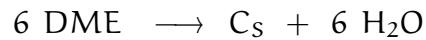
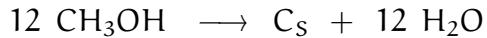
Par ailleurs, l'intermédiaire C<sub>6</sub> est responsable de la formation de coke. Piégé dans les pores de SAPO-34, il initie le dépôt de coke. Au lieu de former des oléfines, il se décompose en alcanes et en coke. Pour cet intermédiaire de formule brute C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>, cela correspond à une production de coke de formule CH<sub>x</sub> avec 1,5 < x < 2.

Comme on peut le voir ci-dessous, ce schéma réactionnel met ainsi en scène 14 constituants engagés dans 11 réactions. Cinq d'entre elles sont réversibles, ce qui comptabilise 16 réactions simples restituées en annexe A.

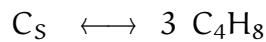
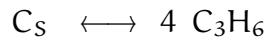
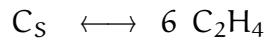
Déshydratation du méthanol :



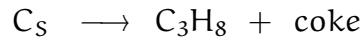
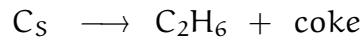
Formation de l'intermédiaire HP :



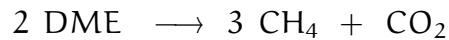
Formation des oléfines :



Formation du coke et des alcanes :



Décomposition du DME :



Cet enchaînement de réactions respecte les principes du mécanisme HP avec l'existence d'un ou plusieurs intermédiaires piégés dans les cages de SAPO-34 et initiant un dépôt de coke qui influe sur la formation des oléfines. Ce schéma est ainsi utilisé comme base dans la modélisation cinétique qui suit.

## 2.2 Modélisation cinétique

La modélisation cinétique commence par l'écriture des différentes vitesses de réaction permettant d'identifier les paramètres cinétiques inconnus. Il s'agit également d'inclure une cinétique de dé-sactivation liée au blocage des pores par le coke. Par la suite, des données expérimentales issues de la littérature scientifique servent de référence afin de donner une valeur aux paramètres cinétiques inconnus. Une simulation en réacteur à lit fixe dans les conditions opératoires expérimentales permettra de valider le choix des paramètres cinétiques en fonction du coefficient de corrélation entre simulation et expérience.

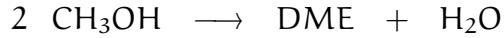
### 2.2.1 Définition des paramètres à déterminer

Définissons tout d'abord l'expression des vitesses de réaction pour mieux situer le nombre de constantes cinétiques à évaluer dans ce travail de recherche. Les constantes de vitesse dépendent de la température selon la loi d'Arrhénius. À chaque réaction correspond une constante cinétique de référence  $k_0$  ainsi qu'une énergie d'activation  $E_a$ . La forme de l'expression choisie est la suivante :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)\right) \quad (2.1)$$

La vitesse de réaction de déshydratation du méthanol se distingue des autres par sa forme. En effet, cette réaction est beaucoup plus rapide que les autres et c'est pourquoi il arrive que l'on considère le mélange réactionnel  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{DME} / \text{H}_2\text{O}$  comme un mélange à l'équilibre (20). Sachant cependant que la réactivité du méthanol et du DME diffère (34), il est utile de séparer ces deux espèces pour construire le modèle cinétique. Les expressions des vitesses composant cette réaction réversible de déshydratation sont inspirées de la forme de Bercic et Levec (7). Elles ont été établies par Kaarsholm (48) et réutilisées dans le cadre de ce travail afin de bénéficier des données expérimentales obtenues par ce

chercheur lors de l'étude de cette réaction considérée à l'équilibre.



$$r_1 = k_{r1} [\text{CH}_3\text{OH}]^2 \quad \text{et} \quad k_{r1} = \frac{k_1}{(1 + k_m [\text{CH}_3\text{OH}] + k_w [\text{H}_2\text{O}])^2} \quad (2.2)$$



$$r_2 = k_{r2} [\text{DME}] [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{et} \quad k_{r2} = \frac{k_2}{(1 + k_m [\text{CH}_3\text{OH}] + k_w [\text{H}_2\text{O}])^2} \quad (2.3)$$

$$k_{r2} = \frac{k_{r1}}{k_{eq}} \quad \text{et} \quad k_{eq} = k_{eq0} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2.4)$$

La réaction de conversion du méthanol en DME est donc d'ordre deux par rapport au méthanol (équation 2.2) alors que le reste des expressions de vitesse de réaction est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs.

De plus, l'ensemble des constantes cinétiques  $k_{ri}$  ( $1 \leq i \leq 16$ ) prend en compte l'influence de la concentration en eau sur la vitesse de réaction globale selon l'équation 5 ci-dessous.

$$k_{ri} = \frac{k_i}{(1 + k_a [\text{H}_2\text{O}])} \quad (2.5)$$

Les unités utilisées pour l'ensemble des paramètres cinétiques sont listées en annexe C.

## 2.2.2 Utilisation des données expérimentales

Les données expérimentales utilisées proviennent de différentes sources, d'une part de la littérature scientifique et d'autre part du travail de Mads Kristian Kaarsholm (Ph.D.) effectué à l'École Polytechnique de Montréal (48).

### ★ La réaction de déshydratation du méthanol :

En ce qui concerne la réaction de déshydratation du méthanol, ce sont les données de Mads Kaarsholm (48) qui ont été choisies. Les valeurs des différentes constantes cinétiques ont été générées après des expériences en réacteur à quartz à lit fluidisé (4,6 cm de diamètre interne pour le lit et 6,6 cm de diamètre interne pour la zone de désengagement) utilisant le catalyseur ZSM-5. Cette réaction se déroulant principalement en phase gazeuse et étant beaucoup plus rapide que les autres, il a été supposé que les valeurs des paramètres cinétiques ( $k_m$ ,  $k_w$ ,  $k_{eq}$  et  $E_a$ ) étaient les mêmes, bien que le catalyseur SAPO-34 diffère du catalyseur ZSM-5.

$k_{r1}$	$E_{a1}$	$k_m$	$k_w$
$m^6 \cdot (kg \cdot s \cdot mol)^{-1}$	$kcal \cdot mol^{-1}$	$m^3 \cdot mol^{-1}$	$m^3 \cdot mol^{-1}$
21,88	24,5	46,98	14,02

La constante d'équilibre décrite précédemment par l'équation 2.4 se définit précisément de la manière suivante :

$$k_{eq} = k_{eq0} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)\right)$$

$$k_{eq0} = 16,03 \quad , \quad E_a = 76209,88 \text{ J.mol}^{-1} \quad , \quad T_{ref} = 523,15 \text{ K}$$

### ★ Le reste du schéma réactionnel:

La découverte de données expérimentales intéressantes (Tableau 2.2), établies avec

le cata-lyseur SAPO-34 par M. Abraha (1) et réutilisées dans la thèse de S.M. Al Wahabi (4), a rendu possible la détermination des paramètres cinétiques inconnus et indispensables pour la phase de design qui suit. Les expériences se sont déroulées en réacteur à lit fixe pour trois températures différentes et à une pression totale de 1,04 bar. De plus, pour chaque température, trois temps de résidence ( $W/F_0$ , en  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) sont utilisés afin de collecter des données variées. La variation du temps de résidence résulte d'un changement du flux molaire d'alimentation  $F_0$ . Cette alimentation consiste en un mélange de méthanol et d'eau en proportions molaires respectives de 20 % et 80 %. La présence d'eau a pour but de ralentir la désactivation de SAPO-34. En effet, après 15 min de temps de réaction (temps auquel sont relevées les données), il a été assumé par le chercheur qu'aucune formation de coke n'avait lieu et ainsi, qu'aucune désactivation n'était observée.

TABLEAU 2.2 Données expérimentales en réacteur à lit fixe sur SAPO-34 non désactivé (4)

T (K)	673.16	673.16	673.16	698.16	698.16	698.16	723.16	723.16	723.16
$P_{\text{MeOH}}^{\text{a}}$ (bar)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
$W/F_0$ ( $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol MeOH}$ )	0.86	1.69	2.98	0.81	1.69	2.99	0.81	1.68	2.97
$X_{\text{MeOH}}^{\text{b}}$	42.8	67.4	76.6	46.5	73.4	81.6	46.9	79.2	87.7
Rendement <sup>c</sup>									
$\text{CH}_4$	0.14	0.16	0.32	0.32	0.35	0.42	0.5	0.71	1.57
$\text{C}_2\text{H}_4$	5.33	10.78	12.51	6.37	11.46	15.14	7.73	13.56	16.50
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.04	0.07	0.08	0.05	0.07	0.10	0.05	0.08	0.13
$\text{C}_3\text{H}_6$	5.19	11.91	15.22	6.62	12.52	16.73	6.68	11.94	14.21
$\text{C}_3\text{H}_8$	0.61	0.00	0.40	0.00	0.03	0.44	0.22	0.72	0.59
$\text{C}_4\text{H}_8$	1.92	1.61	4.87	1.60	3.10	4.04	1.41	2.61	2.89
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.37	0.03	0.75	0.34	0.56	0.69	0.28	0.50	0.66
$\text{C}_5\text{H}_{10}$	0.0	0.63	0.63	0.05	1.12	0.41	0.00	0.45	0.37
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	2.94	0.57	0.74	0.45	0.23	0.86	1.34	0.95	0.811

(a) alimentation diluée avec de l'eau

(b) conversion du méthanol

(c) rendement (g produit / 100g de méthanol alimenté)

### 2.2.3 Obtention des paramètres cinétiques

Les données présentées précédemment sont utilisés dans le cadre d'un programme écrit en langage Fortran. Celui-ci permet d'obtenir la valeur des paramètres cinétiques inconnus en minimisant l'écart entre les valeurs de rendement des produits calculées et les valeurs expérimentales en lit fixe par la méthode du Simplex (figure 2.5).

Soit  $nr$ , le nombre de réactions du schéma cinétique considéré et  $nk$ , le nombre de constantes cinétiques inconnues à déterminer. Sachant que les données de M. K. Kaarsholm sont utilisées pour définir la constante d'équilibre des deux premières réactions constituant la déshydratation réversible du méthanol, on a :

$$nk = nr - 1$$

$$nk = 14$$

Les énergies d'activation sont autant à déterminer que les constantes cinétiques. Ainsi, pour limiter le nombre de degrés de liberté du problème, on peut tirer parti de la forme de la loi d'Arrhenius modifiée (équation 2.1) en choisissant la température d'opération des expériences comme température de référence. Le terme en exponentiel devient alors égal à un et le nombre d'inconnues à déterminer en une seule fois est divisé par deux. Trois températures différentes ont été testées pour trois temps de résidences, nous disposons ainsi de trois séries de trois expériences à une même température. Il suffit de faire tourner le programme pour deux séries de trois expériences pour accéder aux valeurs des énergies d'activation. Comme l'indique la figure 2.6, en faisant tourner le programme deux fois, on obtient deux jeux de constantes cinétiques pour deux températures de référence. L'équation (2.6) permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation.

$$E_a = R \ln \left( \frac{k_{01}}{k_{02}} \right) \frac{1}{\left( \frac{1}{T_{ref1}} - \frac{1}{T_{ref2}} \right)} \quad (2.6)$$

Les conditions opératoires appliquées pour obtenir les valeurs expérimentales de rendement ( cf tableau 2.2 ) sont employées dans le programme pour calculer des valeurs de rendement sous les mêmes conditions et ainsi comparables : pression totale de 1,04 bar ; alimentation en méthanol (20 %<sub>mol</sub>) et en eau (80 %<sub>mol</sub>).

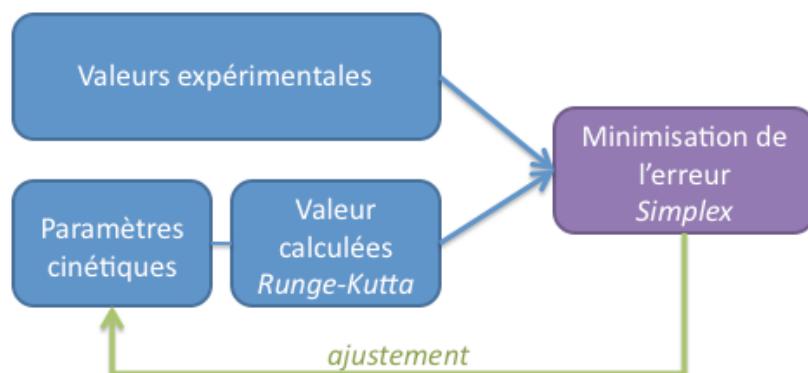


FIGURE 2.5 Schématisation de la structure du programme

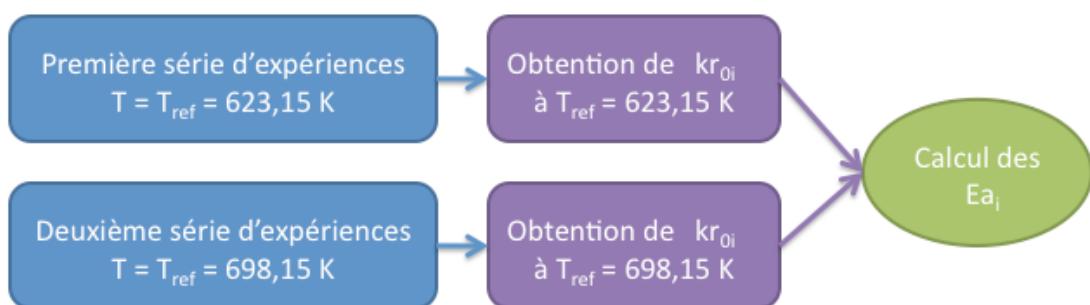


FIGURE 2.6 Démarche suivie pour l'obtention des constantes cinétiques et des énergies d'activation du schéma 1.

## 2.2.4 Validation des paramètres cinétiques

Afin de valider la valeur des paramètres cinétiques obtenus par la méthode expliquée précédemment, une simulation en réacteur à lit fixe est effectuée dans les mêmes conditions opératoires : pression totale d'entrée de 1,04 bar, alimentation 80 %<sub>molaire</sub> en eau et 20%<sub>molaire</sub> en méthanol. La résolution s'est faite grâce à la méthode numérique de Runge-Kutta. Une comparaison des résultats expérimentaux et des résultats calculés pour les trois différentes températures est ainsi effectuée. Les figures 2.7 à 2.9 représentent l'évolution du rendement massique (en kg / 100 kg de méthanol) des composés considérés en fonction du temps de passage (en kg de catalyseur .h / mol de méthanol). Pour obtenir les coefficients de corrélation présentés sur les courbes ci-dessous, un ajustement manuel des paramètres cinétiques a été réalisé. C'est pour la réaction de déshydratation du méthanol que l'ajustement manuel a été le plus important. Les valeurs de constante cinétique de référence et d'énergie d'activation avaient été supposées égales à celles des expériences de Kaarsholm (48) sur le catalyseur ZSM-5. Cependant ces valeurs ont dû être réajustées afin d'obtenir une meilleure adhésion à la décroissance expérimentale du méthanol (seules les valeurs de  $k_m$  et  $k_w$  ont été conservées). Les valeurs finales obtenues pour les constantes cinétiques et les énergies d'activation des réactions constituant le schéma cinétique étudié, sont résumées en annexe C. La température de référence choisie est de 400 °C pour l'élaboration des paramètres cinétiques telle que :

$$k_r = \frac{k}{1 + [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{et} \quad k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673,15}\right)\right)$$

De plus, compte-tenu du peu de points expérimentaux disponibles à l'établissement d'une cinétique, les coefficients de corrélation  $R^2$  obtenus sont d'une valeur tout à fait respectable. Les coefficients de corrélation des trois premières figures 2.7 à 2.9 correspondent aux coefficients globaux sur tous les produits pour une température donnée alors que le coefficient  $R^2 = 0,969$  fourni sur la figure 2.10 englobe quant à lui les trois séries de température. Ce

sont les évolutions du rendement en méthanol et du rendement en alcanes qui font baisser le coefficient de corrélation global. En effet, bien que visuellement on puisse constater que la courbe passe toujours entre les trois points expérimentaux, la dispersion des valeurs expérimentales pour le méthanol et les alcanes (cf tableau 2.2) fait qu'il est difficile d'obtenir comme résultat une courbe de rendement en parfaite adéquation avec l'expérience. Ceci est confirmé en figure 2.10 où l'on peut voir par exemple les données correspondant au rendement en méthanol bien réparties autour de la bissectrice avec des valeurs cependant relativement écartées de celle-ci, en particulier pour les plus grandes valeurs de WHSV.

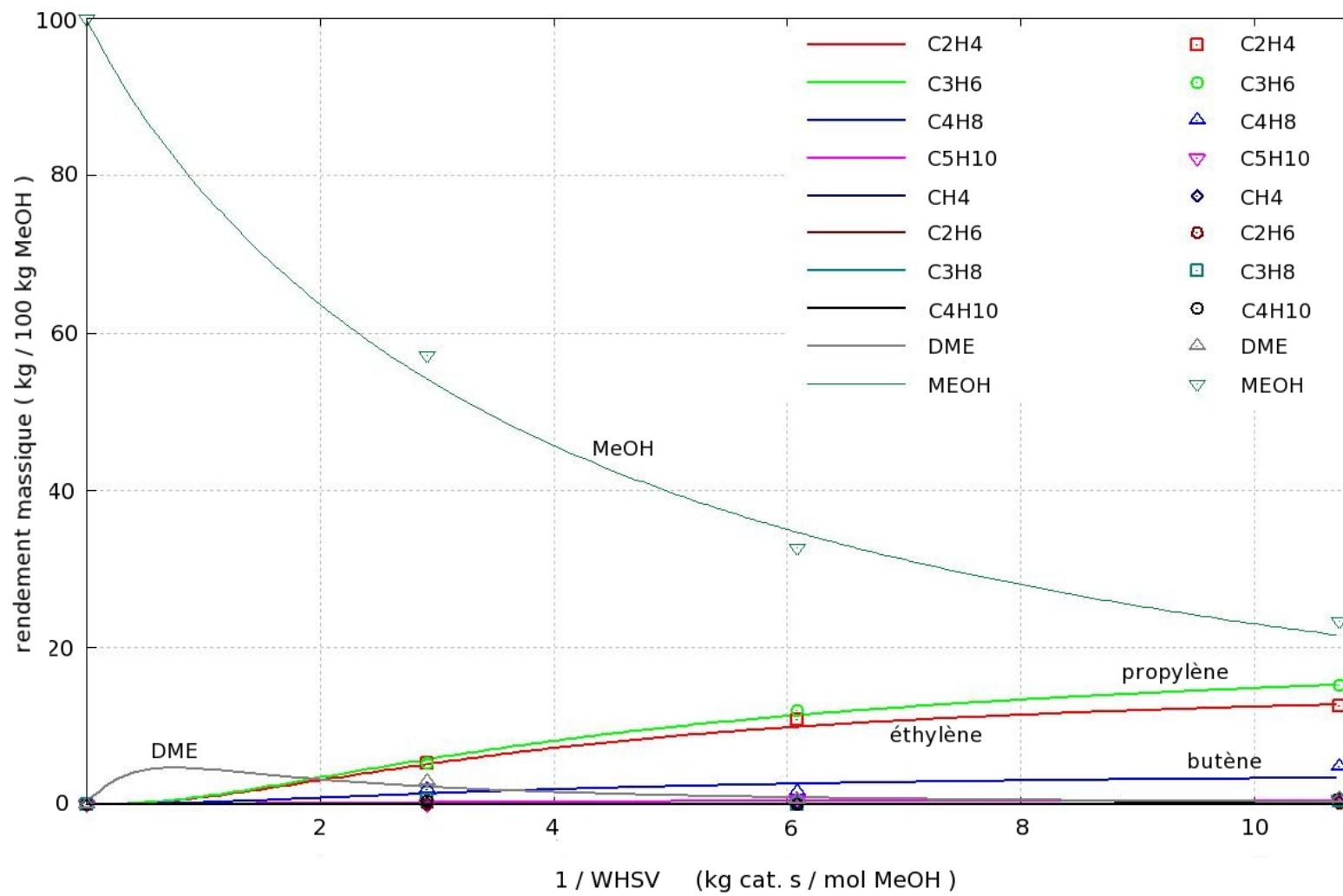


FIGURE 2.7 Rendements massiques en lit fixe à 400 °C (expérience et calcul,  $R^2 = 0,956$ )

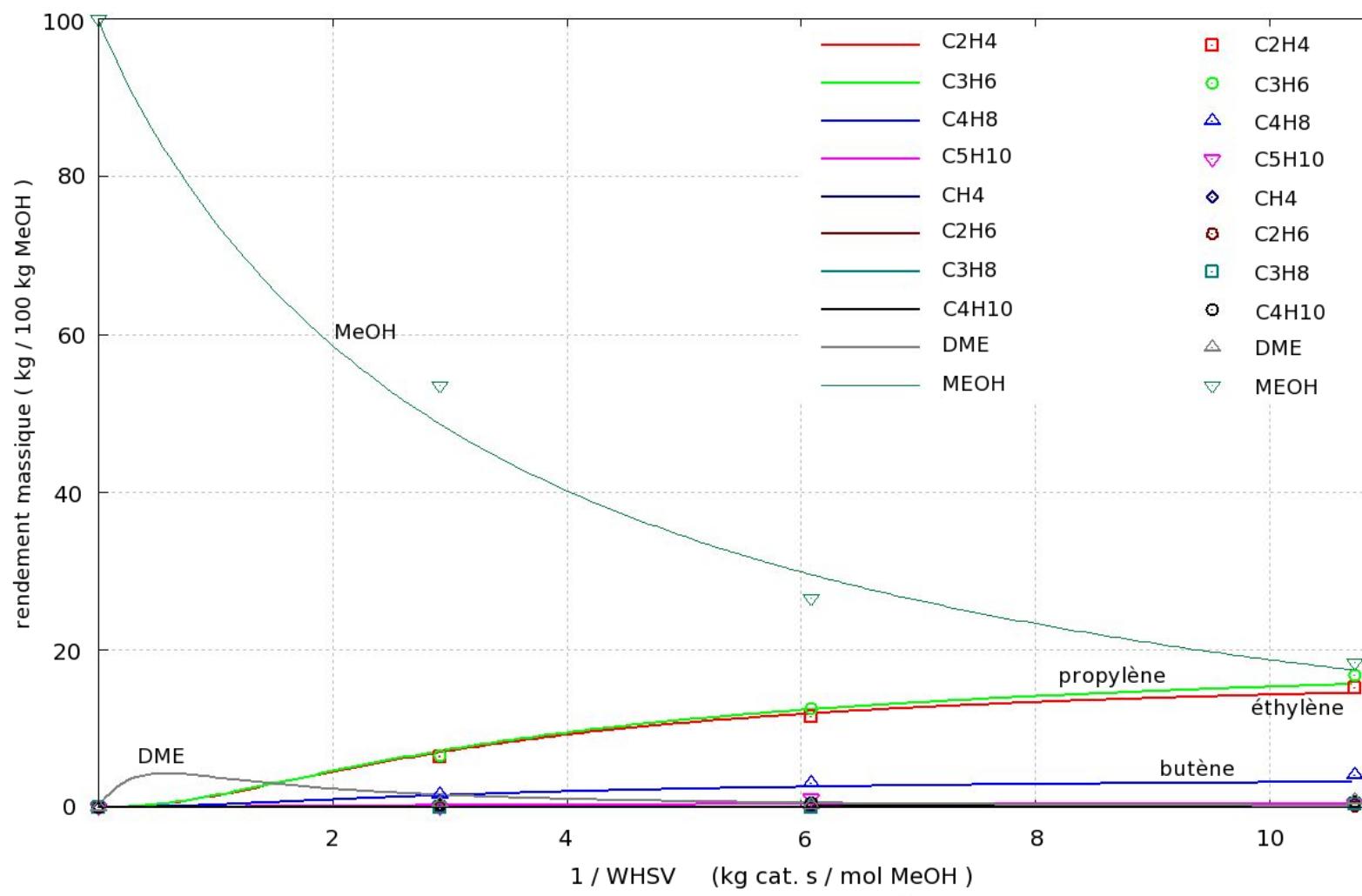


FIGURE 2.8 Rendements massiques en lit fixe à 425 °C (expérience et calcul,  $R^2 = 0,968$ )

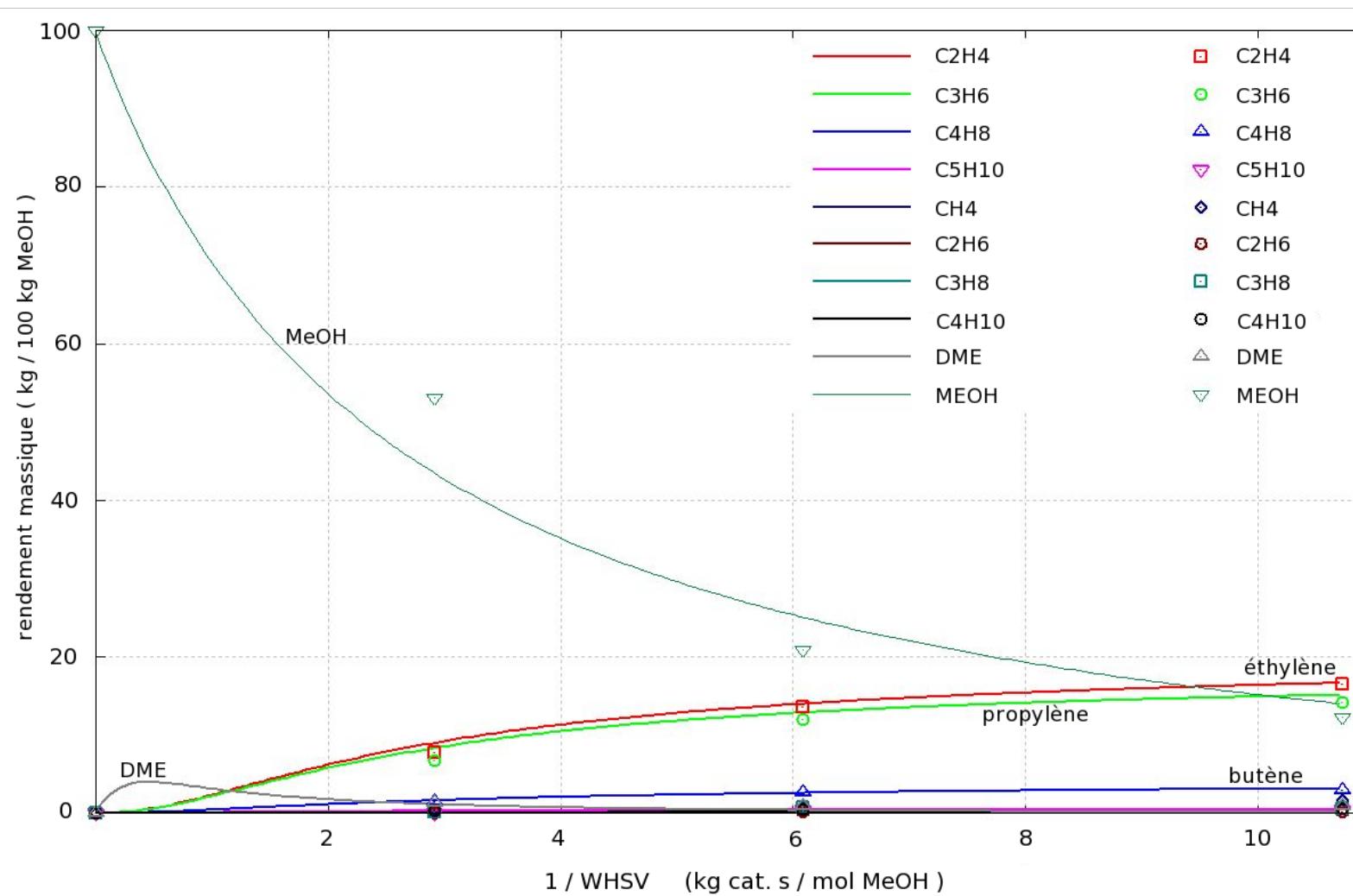


FIGURE 2.9 Rendements massiques en lit fixe à 450 °C (expérience et calcul,  $R^2 = 0,983$ )

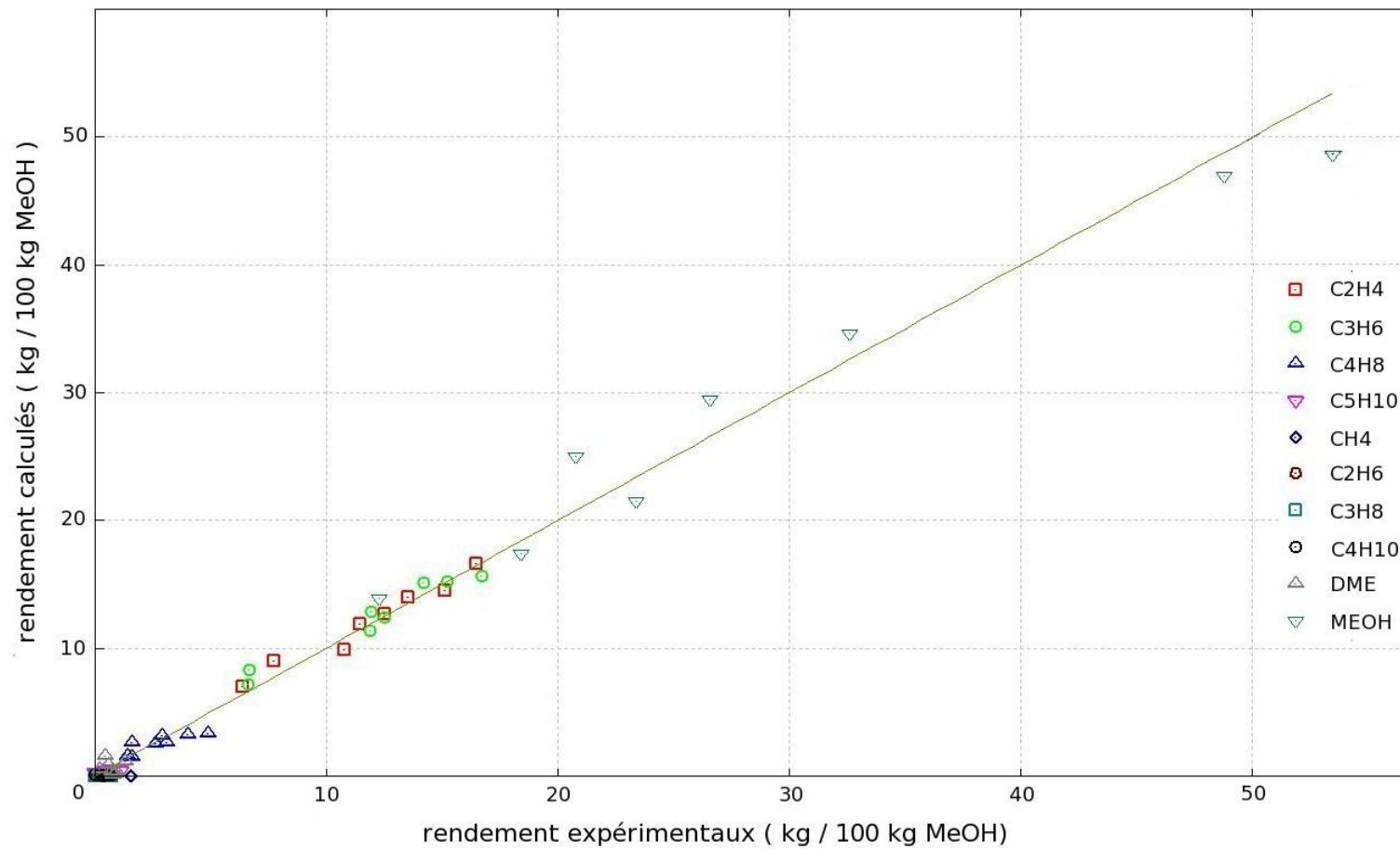


FIGURE 2.10 Corrélation entre modélisation et expérience,  $R^2 = 0,969$

## 2.3 Désactivation du catalyseur SAPO-34

Lors de la conversion du méthanol en oléfines, l'intermédiaire HP peut former des pol-yaromatiques qui constitue le coke. Ce coke obstrue l'entrée des pores de SAPO-34 et bloque l'accès aux sites acides, il en résulte une désactivation du catalyseur. La diminution d'activité du catalyseur est ainsi directement liée à la quantité de coke présente dans les cages de SAPO-34. En connaissance de cause, l'ajustement des constantes cinétiques proposées par Bos et al. (14) (équation 2.7) se révèle parfaitement adéquat. La désactivation est prise en compte dans l'expression des constantes cinétiques car il est considéré que celle-ci est directement fonction de la concentration en poison (coke) et non fonction du temps de réaction. Bos et al. ont travaillé sur la modélisation de la désactivation de SAPO-34 lors de la conversion du méthanol en oléfines. La décroissance exponentielle des constantes cinétiques selon le contenu en coke a été choisie :

$$k'_{ri} = k_{ri} \exp(-\alpha_i Ck) \quad \text{pour } i \geq 3 \quad (2.7)$$

$Ck$  correspond au pourcentage massique (%<sub>m</sub> : kg<sub>coke</sub> / 100 kg<sub>catalyseur</sub>) de coke déposé sur le catalyseur et  $\alpha$  est le facteur quantifiant l'effet de ce poison (en %<sub>m</sub><sup>-1</sup>).

Bos et al. ont effectué des expériences en réacteur à lit fixe utilisant SAPO-34 à différents taux de cokage (3,7, 8,9 et 12,3 %<sub>m</sub>). Le schéma réactionnel choisi par ces chercheurs est différent de celui qui a été établi précédemment et à chaque réaction correspond un alpha différent. Cependant, en remarquant que la valeur de alpha variait peu, une valeur moyenne peut alors être choisie.

Le catalyseur SAPO-34 est connu pour se désactiver rapidement. Deux possibilités existent pour faire varier la vitesse de désactivation d'après la formule 2.7: le pourcentage de coke  $Ck$  et le paramètre  $\alpha$ . Le pourcentage de coke sur le catalyseur est relié à la production d'alcanes d'après le mécanisme réactionnel choisi. Sachant qu'il n'est pas question de

revenir sur la cinétique obtenue avec l'étude précédente des points expérimentaux, il ne reste donc que la modification de  $\alpha$  pour influencer la désactivation.

Le critère du temps de désactivation joue un rôle important quant au choix du type de réacteur catalytique à utiliser avec SAPO-34. Une simulation en lit fixe a donc été effectuée afin de connaître la faisabilité de la réaction dans ce type de réacteur. Les figures 2.12, 2.13 et 2.14 résultent de cette simulation pour trois valeurs différentes de  $\alpha$  respectivement de 0,2 , 0,25 et 0,3 ( $\text{ \%}_m$ )<sup>-1</sup> appliquées à l'ensemble du schéma réactionnel.

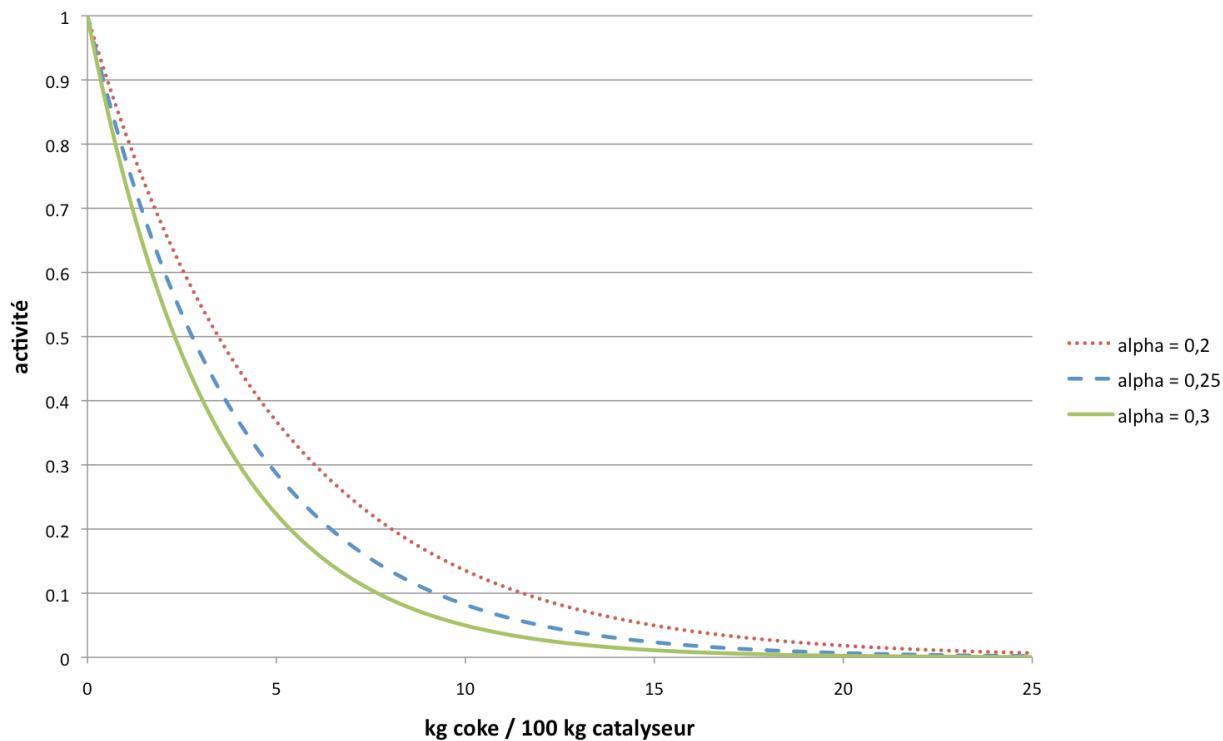


FIGURE 2.11 *Évolution de l'activité en fonction du contenu en coke de SAPO-34 pour trois valeurs de  $\alpha$*

L'augmentation de  $\alpha$  renforce la sensibilité de l'activité envers le contenu en coke. Ainsi pour une même valeur de 2  $\text{ \%}_m$  de coke, l'activité pour les trois valeurs de  $\alpha$  énoncées précédemment sont respectivement de 0,67; 0,60 et 0,55. On s'attend donc à une désactivation plus rapide pour le cas où  $\alpha = 0,3$ .

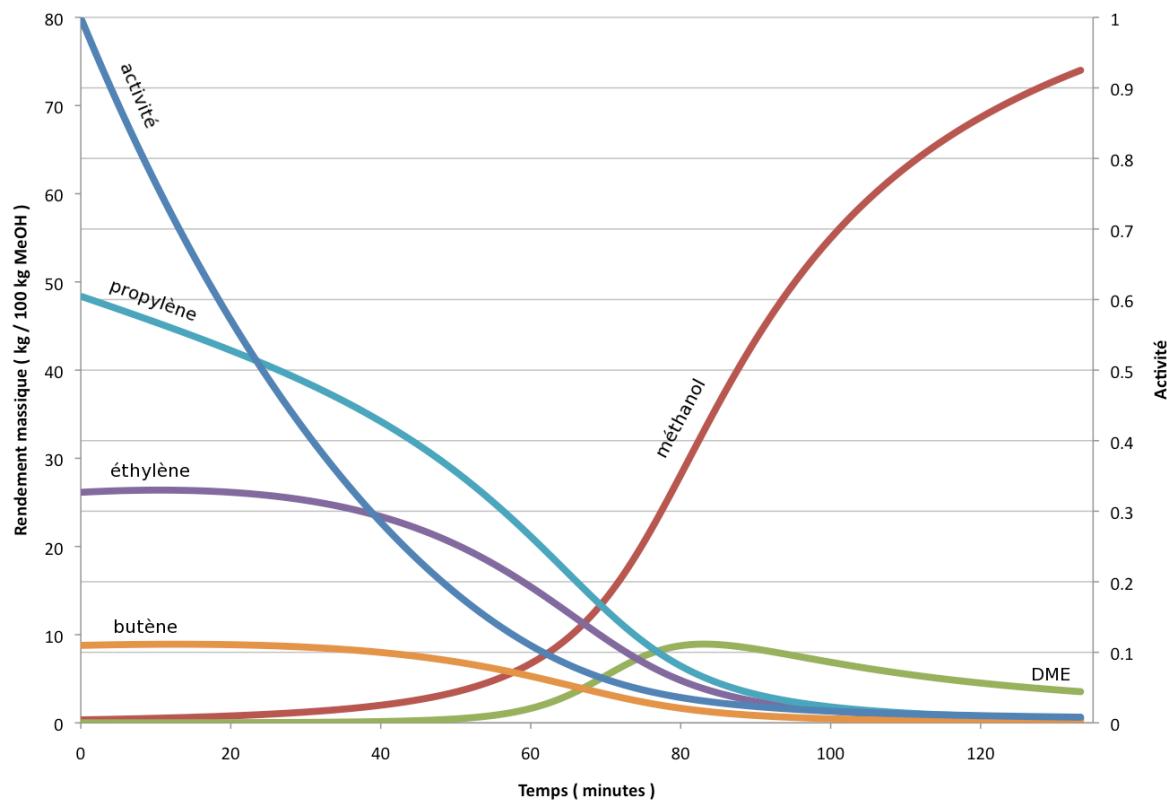


FIGURE 2.12 Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe,  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\alpha = 0,2$  ; WHSV = 0,47

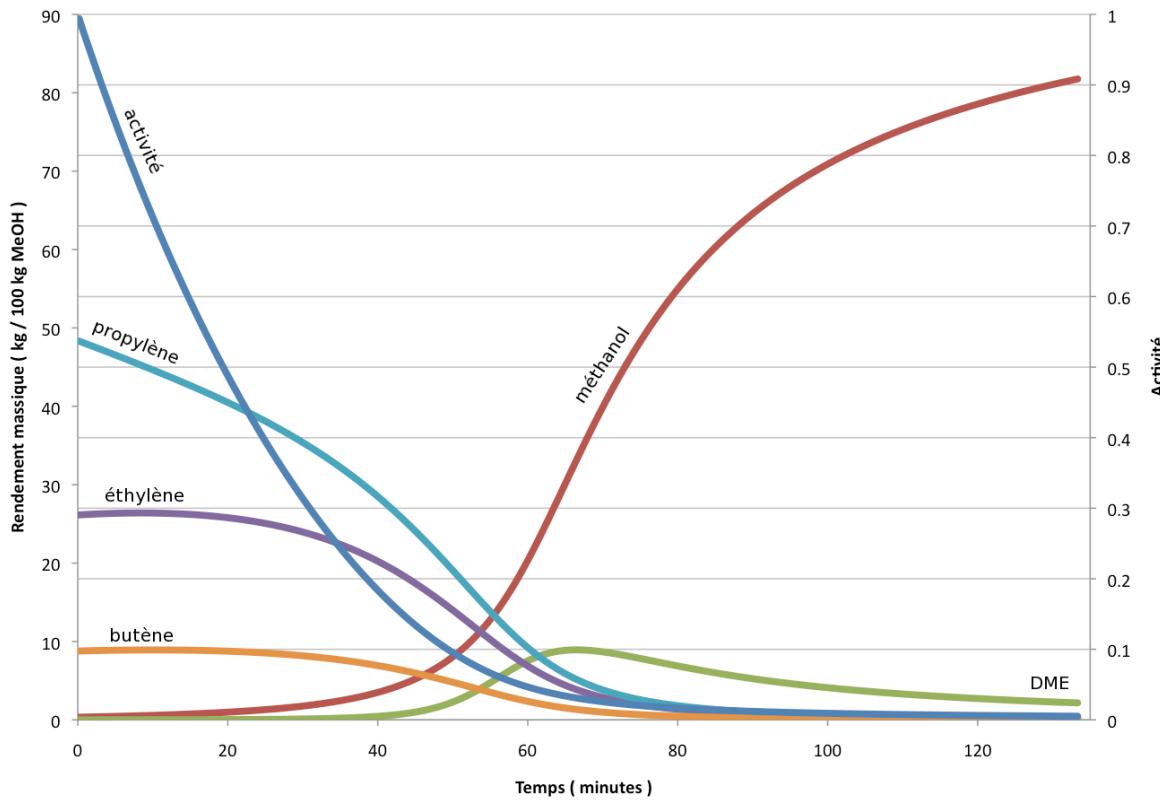


FIGURE 2.13 Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe,  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\alpha = 0,25$  ; WHSV = 0,47

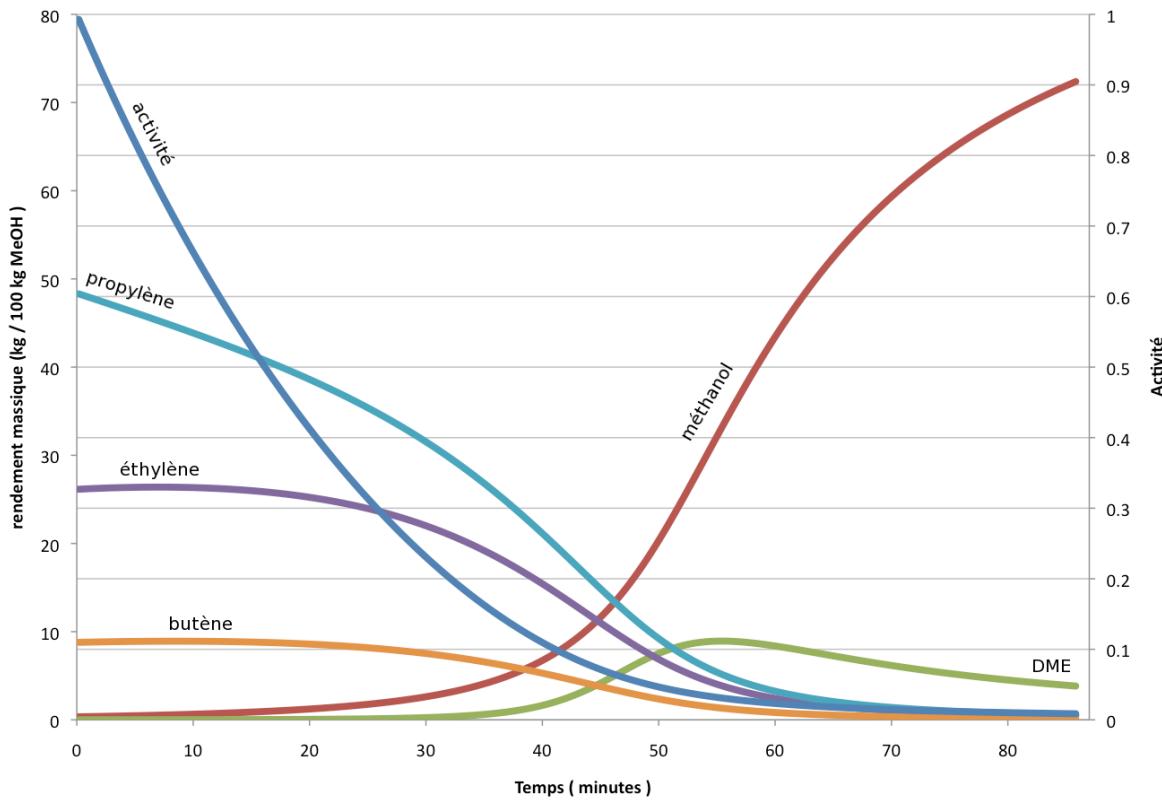


FIGURE 2.14 Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe,  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\alpha = 0,3$  ; WHSV = 0,47

Globalement, le propylène est en décroissance dès les premiers dépôts de coke sur le catalyseur.

La désactivation est en effet plus rapide avec l'augmentation de  $\alpha$  comme on peut le voir sur les courbes précédentes. La figure 2.15 résume l'évolution de l'activité selon la valeur de  $\alpha$ . Il ne reste que 10 % d'activité au bout de 62 minutes pour  $\alpha = 0,2$  ; au bout de 48 minutes pour  $\alpha = 0,25$  et au bout de 41 minutes pour  $\alpha = 0,3$ .

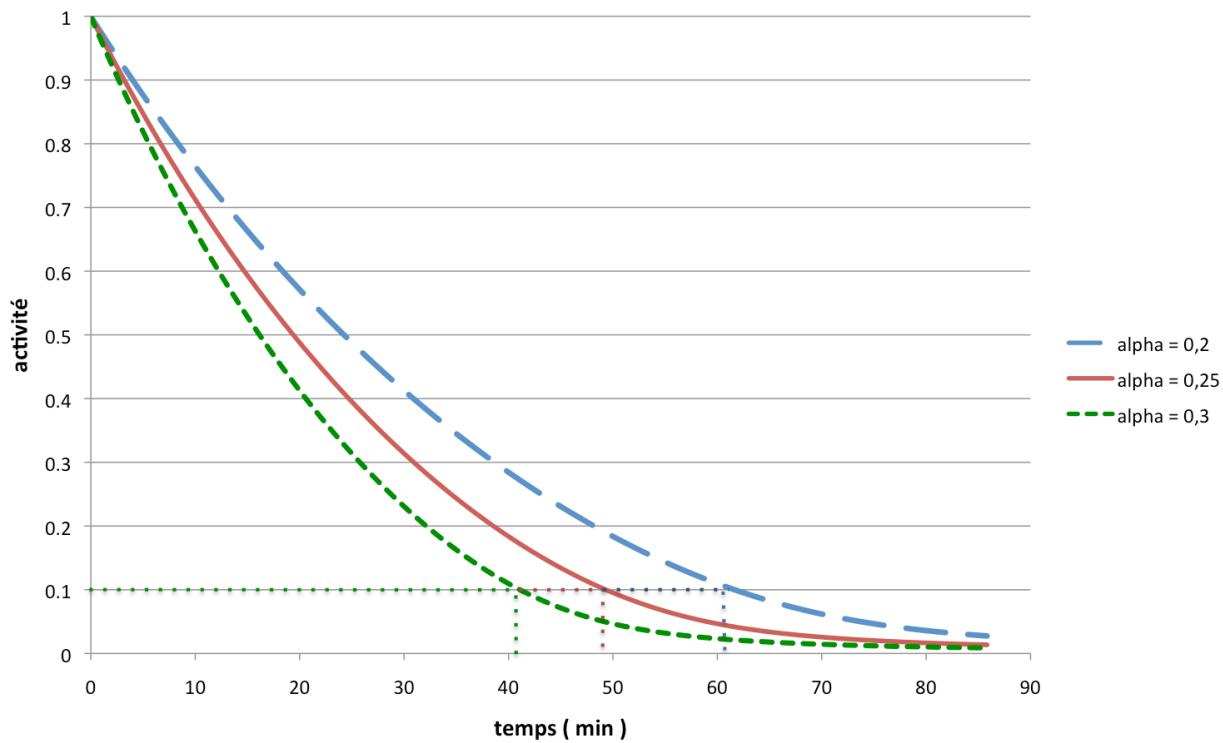


FIGURE 2.15 Désactivation de SAPO-34 dans un réacteur à lit fixe,  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\alpha = 0,3$  ; WHSV = 0,47

Quelque soit la valeur de  $\alpha$ , la désactivation est trop rapide pour que l'on puisse envisager l'utilisation du catalyseur SAPO-34 en réacteur à lit fixe. L'échange entre les phases de régénération et d'opération serait trop fréquente. (De plus, la forte exothermicité de l'ensemble réactionnel MTO nous obligeraient à investir beaucoup pour des valves haute-température)

Le choix de la valeur de  $\alpha$  s'est fait avec l'appui des résultats de recherche de Aguayo et al. (2) sur la désactivation de SAPO-34 par le coke. D'après leurs expériences en réacteur à lit fixe, à une température de  $400^{\circ}\text{C}$ , avec une alimentation pure en méthanol et  $\text{WHSV} = 1,5 \text{ h}^{-1}$ , le pourcentage massique de coke formé sur le catalyseur au bout de 40 minutes est de 6,5. Ce résultat pousse donc à choisir  $\alpha$  égal à 0,25 pour lequel 6,7 %<sub>massique</sub> de coke est formé au bout de 40 minutes. Cependant, la valeur de WHSV diffère entre les simulations effectuées et les expériences de Aguayo et al. ( $0,47 \text{ h}^{-1}$  pour la simulation et

$1,5 \text{ h}^{-1}$  pour les expériences). Leur étude indique que la quantité de coke formée croît avec l'augmentation de la vitesse de passage WHSV. Ceci laisse supposer que l'influence du coke sur l'activité est surestimée. Il est cependant préférable de surestimer la valeur de  $\alpha$  que de la sous-estimer. Le choix de  $\alpha = 0,25$  sera donc pris pour la suite des simulations.

# CHAPITRE 3

## SIMULATION

### 3.1 Théorie de la fluidisation

Le principe fondateur d'un réacteur à lit fluidisé est le suivant: un fluide circulant de bas en haut traverse un lit de particules en le soulevant. Cependant, il existe différents régimes de fluidisation pour un réacteur gaz-solide. Une meilleure compréhension du phénomène de fluidisation repose sur la connaissance des propriétés de la particule solide et de la vitesse du fluide gazeux. Le design du réacteur à lit fluidisé requiert quant à lui la maîtrise de cinétique de la réaction, de la thermodynamique mais aussi des conditions opératoires déterminantes pour le procédé. Ceci constitue l'enjeu principal de ce travail de recherche.

#### 3.1.1 Granulométrie du solide et vitesse du gaz

Le phénomène de fluidisation dépend notamment du type de particules solides utilisées. La taille de celles-ci, leur forme, leur densité ou encore leur vitesse terminale de chute sont des caractéristiques intrinsèques qui sont influentes.

La vitesse terminale de chute de la particule solide peut être calculée selon les expressions proposées par Haider et Levenspiel (42) en 1989 (équations 3.1 et 3.2) concernant les particules sphériques comme non-sphériques. Deux variables adimensionnelles introduites par Grace en 1986 (39) ont pour cela été utilisées en faisant intervenir le nombre

de Reynolds Re et le nombre d'Archimède Ar:

$$Re = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f} \quad Ar = \frac{\rho_f (\rho_p - \rho_f) g d_p^3}{\mu_f^2}$$

$u^*$  vitesse de gaz adimensionnelle

$$u^* = \frac{Re}{Ar^{1/3}} \quad (3.1)$$

$d^*$  taille de particule adimensionnelle

$$d^* = Ar^{1/3} \quad (3.2)$$

$u_t^*$  vitesse terminale de chute adimensionnelle :

$$u_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \Phi}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad \text{pour } 0,5 < \Phi < 1$$

$$u_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0,591}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad \text{pour } \Phi = 1$$

Lorsque le lit se soulève, c'est-à-dire lorsque le frottement du gaz sur les particules équilibre leur poids, on se situe au minimum de fluidisation. Les premières bulles peuvent apparaître à ce stade ou bien lorsque la vitesse du gaz augmente encore un peu pour atteindre la vitesse minimum de bullage. Ces subtilités de comportement sont dues aux différences entre les types des particules solides d'où l'importance d'une classification de

ceux-ci.

Geldart (37) a été le premier en 1973 à classer les poudres en groupes caractéristiques et sa classification est désormais devenue un standard. La classification est basée sur la différence de densité entre le solide et le fluide utilisé ainsi que sur le diamètre de la particule. Quatre groupes A, B, C et D se distinguent alors.

- *groupe A* : la taille de la particule va de 20 à 100  $\mu\text{m}$ ; la densité typique du solide est 1400  $\text{kg.m}^{-3}$ ; le gaz ayant atteint la vitesse minimale de fluidisation, seule l'expansion du lit de particules a lieu; les bulles n'apparaîtront qu'à la vitesse minimum de bullage; la plupart des poudres catalytiques (dont SAPO-34) sont de cette classe.

- *groupe B*: la taille de la particule va de 40 à 500  $\mu\text{m}$  et la densité de 1500 à 4500  $\text{kg.m}^{-3}$ ; les bulles de gaz apparaissent au minimum de fluidisation.

- *groupe C* : les particules de solides sont très fines (20 à 30  $\mu\text{m}$ ); elles sont cohésives et donc difficiles à fluidiser pouvant ainsi nécessiter l'intervention d'une force externe telle que l'agitation mécanique.

- *groupe D* : la taille des particules est supérieure à 600  $\mu$  mais de très haute densité; les lits utilisés sont des lits à jets.

### 3.1.2 Les régimes de fluidisation

On peut distinguer deux types de fluidisation : la fluidisation homogène et la fluidisation hétéro-gène. La première est aussi appelée fluidisation particulaire, la dispersion est alors homogène et il n'y a pas présence de bulles. La fluidisation hétérogène quant à elle laisse place aux vides ou aux bulles de gaz. Dans un réacteur à lit fluidisé classique, cinq régimes d'écoulement peuvent être observés expérimentalement (cf figure 3.1). Lorsque la vitesse du gaz dépasse la vitesse de transport des particules, une réalimentation en solide est nécessaire au maintien du lit et on parle de réacteur à lit fluidisé circulant. Des régimes hydrodynamiques additionnels apparaissent dans le cas où un flux net d'alimentation en

solide  $G_s$  (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est présent. Les chercheurs Bi et Grace (10) se sont attachés à définir les régimes possibles en lit fluidisé circulant. La réinterprétation des régimes en lit fluidisé circulant à vitesse croissante est représenté en figure 3.2. Deux particularités communes aux deux figures se dégagent. La première concerne la fluidisation particulaire qui n'a lieu que pour les particules de type A; pour les autres types de particules,  $u_{mf} = u_{mb}$ . Ensuite, un by-pass est possible pour le régime où il y a formation de slugs; en effet, il faut que la dimension du lit ( longueur / diamètre > 2 ) permette aux bulles de grandir et coalescer jusqu'à 2/3 du diamètre du lit.

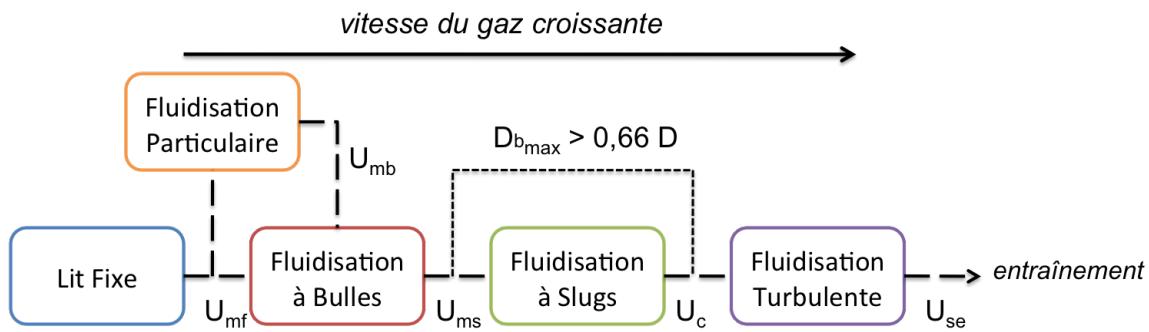


FIGURE 3.1 Enchaînement des régimes d'écoulement en réacteur à lit fluidisé, adapté de (10)

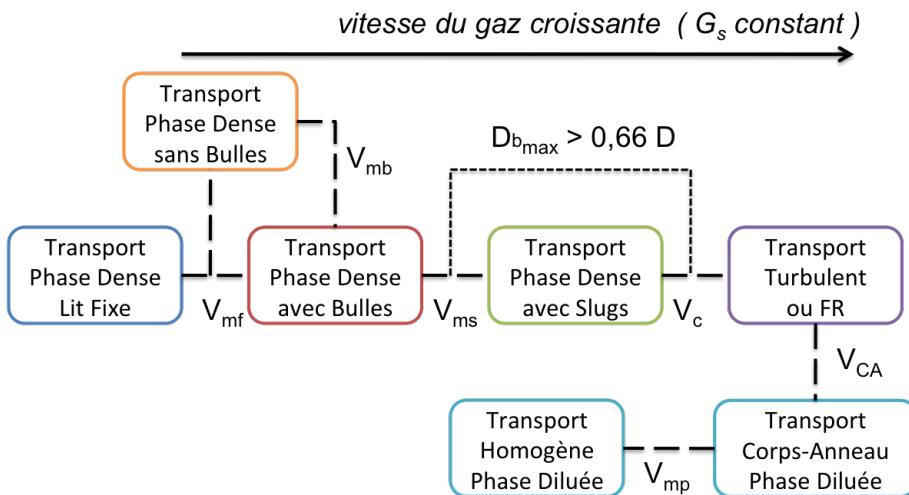


FIGURE 3.2 Enchaînement des régimes d'écoulement en réacteur à lit fluidisé circulant, adapté de (10)

La vitesse superficielle du gaz, symbolisée par  $u$  en lit fluidisé et par  $v$  en lit fluidisé

circulant ( $u^*$  et  $v^*$  en adimensionnel, équations 3.1 et 3.4), est le paramètre déterminant dans les transitions entre les différents régimes hydrodynamiques énumérés ci-dessus.

En lit fluidisé circulant, la vitesse superficielle du gaz s'exprime en fonction de flux net d'alimentation en solide  $G_s$ .

$$V = u + \frac{G_s \epsilon}{\rho_p (1 - \epsilon)} \quad (3.3)$$

$$V^* = \left[ \frac{\rho_f^2}{g \mu_f (\rho_p - \rho_f)} \right]^{1/3} \left[ V - \frac{G_s \epsilon}{\rho_p (1 - \epsilon)} \right] \quad (3.4)$$

Lorsque l'alimentation en solide est nulle,  $G_s = 0$ , les vitesses de transition en lit fluidisé et en lit fluidisé circulant sont les mêmes,  $u^* = v^*$ . La figure 3.3 constitue donc un diagramme généralisé des régimes hydrodynamiques et de leur transition en réacteur à lit fluidisé. Ce diagramme a été établi par les chercheurs Bi et Grace en 1995 (10). Les comportements des quatre classes de particules de Geldart y sont reflétés. De plus, différentes vitesses de transition  $v^*$  sont utiles à la compréhension des phénomènes de transition entre les différents régimes hydrodynamiques.

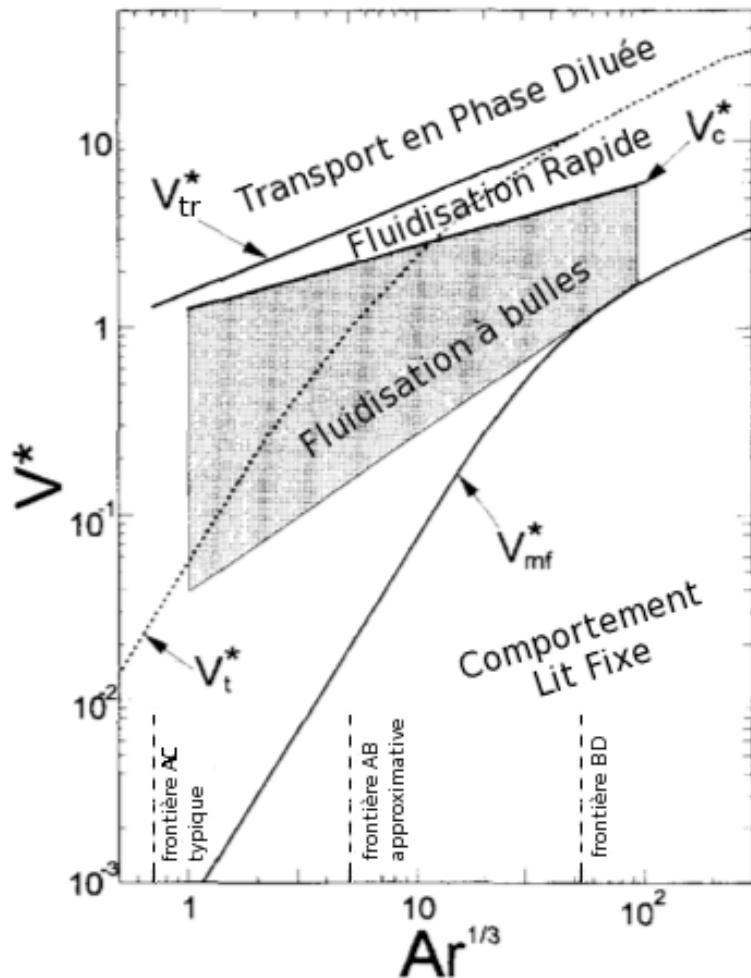


FIGURE 3.3 Diagramme idéal des régimes de fluidisation pour une alimentation en solide constante, adapté de (10)

Les particules du catalyseur SAPO-34 font partie de la classe A, c'est donc la zone comprise entre les frontières AC et AB qui fait l'objet de notre attention. Les vitesses de transition apparaissant sur la figure ci-dessus sont le résultat de nombreuses corrélations proposées dans la littérature scientifique. Une sélection succincte est ici effectuée :

#### \* *Le début de la fluidisation*

À la base, le lit de particules est au repos et le gaz passe dans les interstices. Le minimum de fluidisation marque l'équilibre entre le poids des particules et le frottement du gaz sur

celle-ci. On assiste alors à l'expansion homogène du lit avec des mouvements légers des particules. La surface du lit est alors bien définie. La vitesse en ce point est notée  $u_{mf}$ . L'équation d'Ergun (équation 3.5) permet par exemple de calculer cette vitesse  $u_{mf}$ .

### Équation d'Ergun avec grandeurs adimensionnelles

$$\frac{a}{\epsilon} \frac{u_{mf}^{*2}}{d_p^*} + \frac{b(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{u_{mf}^*}{d_p^{*2}} = 1 \quad (3.5)$$

Wen et Yu (81) ont également proposé une corrélation largement utilisée pour prédire la vitesse au minimum de fluidisation:

$$Ar = 1650 Re_{mf} + 24,5 Re_{mf}^2 \quad (3.6)$$

Pour les petites particules comme celles du catalyseur SAPO-34, cette corrélation peut se simplifier comme indiqué en équation 3.7.

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{1650 \mu^2} \quad Re_{mf} < 20 \quad (3.7)$$

Sachant que la viscosité du gaz ne change que très peu avec la variation de pression et que la masse volumique du solide est très supérieure à celle du gaz, on peut considérer que la vitesse  $u_{mf}$  ne change pas avec la pression.

Dans le cas des particules de type A selon la classification de Geldart, la vitesse au minimum de fluidisation est différente de la vitesse au minimum de bullage,  $u_{mb}$ . L'expansion douce décrite précédemment et caractérisant la fluidisation particulière, n'est possible que pour ce type de particules solides. Pour les autres,  $u_{mb} = u_{mf}$  et des bulles se forment dès

le début de la fluidisation au-dessus de la grille du distributeur. Ces bulles grandissent et favorisent le mélange du milieu réactionnel durant leur élévation. Elles éclatent ensuite à la surface du lit, produisant alors une déviation de la différence de pression.

Geldart et Abrahamsen (38) ont défini une corrélation pour calculer cette vitesse  $u_{mb}$ .

$$u_{mb} = 33 d_p \left( \frac{\rho_f}{\mu_f} \right) \quad (3.8)$$

Dans le cas où les dimensions du lit permettent aux bulles de grossir jusqu'à en approcher le dia-mètre, la vitesse  $u_{ms}$  se distingue alors. La surface du lit se soulève puis redescend régulièrement aux rythme de ces énormes bulles d'où résultent de grandes variations de pression. L'estimation de  $u_{ms}$  est rendue possible par Stewart et Davidson (75):

$$u_{ms} = u_{mf} + 0,07 \sqrt{g D} \quad (3.9)$$

### \* *La turbulence*

La turbulence commence lorsque la vitesse  $u_C$  est atteinte. Cette vitesse a été mise en évidence par Yerushlami et Cankurt (86) en 1979 en traçant la déviation standard de la fluctuation de pression en fonction de la vitesse superficielle du gaz. Le maximum de la déviation de pression correspond à la vitesse  $u_C$ . À partir de ce point, la déviation standard de la fluctuation de pression diminue car les bulles de gaz se scindent et deviennent plus petites, des paquets de particules se forment. La surface du lit devient alors diffuse et difficile à distinguer. Le lit est en fluidisation turbulente. On peut déduire cette vitesse de transition du nombre de Reynolds correspondant  $Re_C$  fourni par Bi et Grace en 1994 (9).

$$Re_C = 1,24 Ar^{0,45} \quad (2 < Ar < 1.10^8) \quad (3.10)$$

Chehbouni et al. (22) prennent en compte l'influence du diamètre de la colonne sur la vitesse  $u_C$  en une corrélation faisant intervenir le nombre de Froude Fr.

$$\text{Fr}_C = \frac{u_C}{g D}^{0,5}$$

$$\text{Fr}_C = 0,463 \text{ Ar}^{0,145} \quad (3.11)$$

La zone du régime turbulent sur le diagramme de la figure 3.3 est confondue avec celle de la fluidisation rapide du fait de l'étroitesse de cette zone en particulier pour les particules de type A.

#### \* *Après l'entraînement*

On parle de fluidisation rapide dès que la vitesse minimale de transport  $V_{CA}$  est atteinte. La suspension de particules n'est alors plus homogène. La fluidisation rapide est en effet caractérisée par l'apparition d'une phase dense à laquelle se superpose une phase diluée. Il est alors possible que le frottement du gaz sur une particule de solide isolée équilibre le poids de celle-ci et elle est alors entraînée hors du lit. S'il est voulu que le lit de particules soit maintenu, le réacteur se doit d'être un réacteur à lit fluidisé circulant. Cette vitesse  $V_{CA}$  a été notamment corrélée par Bi et Fan (8) (équation 3.12) ainsi que Yang (équation 3.13).

$$\frac{V_{CA}}{\sqrt{g d_p}} = 21,6 \text{ Ar}^{0,105} \left( \frac{G_s}{\rho_f V_{CA}} \right)^{0,542} \quad (3.12)$$

$$\frac{2 g D (\epsilon_{CA}^{-4,7} - 1)_2}{\frac{V_{CA}}{\epsilon_{CA}} - u_t} = 6,81 \cdot 10^5 \left( \frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^{2,2} \quad (3.13)$$

Les particules dans la région diluée, en étant entraînées, peuvent commencer à s'accumuler

le long des parois du réacteur. Il est alors possible qu'une structure cœur-anneau se constitue au-dessus de la phase dense. Un anneau dense de particules est formé autour du cœur du réacteur où la phase de particules reste beaucoup plus diluée. Plus de détails seront donnés sur la structure cœur-anneau dans la partie 3.2.2.

Le transport homogène en phase diluée a lieu lorsque le minimum de perte de charge est atteint et que l'entraînement devient significatif pour la vitesse superficielle  $V_{se}$ . On la considère comme la vitesse terminale de chute apparente des particules du lit. La vitesse  $V_{se}$  est égale ou supérieure à la vitesse terminale de chute des plus grosses particules de solide. Elle a été corrélée par Bi et al. (11) :

$$Re_{se} = 1,53 Ar^{0,50} \quad (2 < Ar < 4.10^6) \quad (3.14)$$

Les différents régimes de fluidisation ont été décrits à partir du minimum de fluidisation. Ceci peut être complété par quelques remarques sur le transport en phase dense où l'on retrouve le comportement en lit fixe. Opérer à ce régime est théoriquement possible mais, comme le souligne Konrad (52), la pratique est confrontée à la performance limitée des équipements. Dans le transport en phase dense, le solide voyage comme s'il était en réacteur piston. La perte de charge qui se crée est donc grande et l'alimentation nécessaire en solide est élevée. Si le distributeur de gaz n'est pas capable de fournir une tête de pression assez forte et que le solide n'est pas réalimenté à une vitesse suffisante, la stabilité de l'opération de transport en phase dense est fortement compromise. C'est pourquoi, le diagramme des régimes présenté en figure 3.3 est bien qualifié de diagramme *idéal*.

## 3.2 Équations utiles à la modélisation de l'unité MTO

### 3.2.1 Théorie du modèle "piston + dispersion axiale"

Le modèle adopté dans le cadre de ce travail de recherche est celui d'un écoulement non-ideal et plus précisément, le modèle à dispersion axiale. Celui-ci présente un faible écart à l'écoulement piston. En effet, il s'agit de la superposition d'un écoulement piston convectif et d'une dispersion aléatoire de la matière faisant intervenir notamment une composante axiale. Cette dispersion résulte de la succession d'espaces libres et de restrictions du réseau de particules solides ainsi que des contraintes géométriques du réacteur. Le nombre de Péclet a été introduit pour fournir un critère adimensionnel quantifiant l'écoulement non-ideal par la dispersion. Il est constitué du rapport entre la vitesse de transport par convection et la vitesse de transport par dispersion (Pe, équation 3.15). Il existe un nombre de Péclet lié au réacteur ( $Pe_r$ ) et un nombre de Péclet lié au fluide ( $Pe_f$ ).  $Pe_r$  est aussi rencontré sous le nom de nombre de Bodenstein; la dimension caractéristique utilisée est alors celle de la longueur du réacteur  $L$  (équation 3.16). Quant à l'autre type de nombre de Péclet  $Pe_f$ , c'est le diamètre  $d_p$  de la particule qui fait office de dimension caractéristique (équation 3.17). Dans les deux cas, le nombre de Péclet traduit la dispersion axiale par l'intermédiaire du coefficient effectif de dispersion axiale  $D_a$  ( $m^2.s^{-1}$ ). Celui-ci peut être déterminé selon des corrélations en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt.

$$Pe = \frac{\text{vitesse de transport par convection}}{\text{vitesse de transport par dispersion}} \quad (3.15)$$

$$Pe_r = \frac{u L}{D_a} \quad (3.16)$$

$$Pe_f = \frac{u d_p}{D_a} \quad (3.17)$$

La connaissance de la manière dont la dispersion axiale affecte la réaction ne doit pas être négligée, en particulier lorsque le réacteur est sensé dépasser l'échelle du laboratoire, comme c'est le cas ici avec l'usine pilote de Total Petrochemicals. On peut décrire fiablement la dispersion axiale comme la simple résultante d'un comportement piston unidimensionnel auquel se superpose une déviation liée à un unique paramètre, tel que le nombre de Péclet du réacteur  $Pe_r$  ou le coefficient de dispersion axiale  $D_a$ . Tshabalala et Squires (78) ont réalisé notamment des expériences sur les poudres de type Geldart A (SAPO-34 fait parti de cette classe) avec traceur en microréacteur, confirmant que la simple intervention du nombre de Péclet (allant de 2 à 20) permettait de prévoir l'importance du rétro-mélange au sein du réacteur. D'après les expériences de Chaouki et al. (35) avec différents types de particules en usine pilote, la performance d'un réacteur à lit fluidisé en régime turbulent répondrait bien à ce modèle de dispersion axiale en assumant ainsi que le gaz se comporte comme dans un réacteur piston. En effet, on peut constater sur la figure 3.4 après injection d'un traceur, que pour le régime turbulent, la fluctuation du coefficient de dispersion est petite et que la valeur moyenne en est faible. Les vitesses de gaz supérieures au régime turbulent pourraient également être utilisées toujours avec l'obtention de résultats fiables.

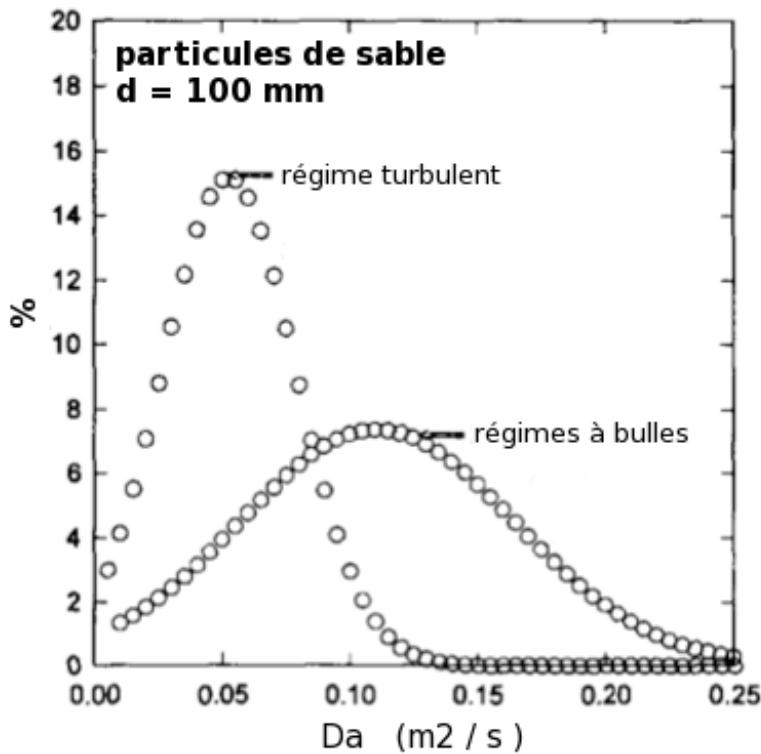


FIGURE 3.4 Variation du coefficient de dispersion selon le régime d'écoulement, adapté de (35)

La configuration choisie est ainsi celle d'un réacteur à lit fluidisé considéré isotherme, adiabatique et siège d'une réaction chimique accompagnée de dispersion axiale.

L'effet de cette dispersion sur la production en oléfines légères peut être étudié en faisant donc varier uniquement le nombre de Péclet. La figure 3.5 nous indique que le rendement massique en propylène est légèrement plus sensible aux variations du Pe que l'éthylène pour des valeurs faibles. Le rendement en propylène est renforcé lorsque Pe augmente. Cette différence de sensibilité tend à s'effacer lorsque le nombre de Péclet augmente. Globalement, la valeur du nombre de Péclet ne change que très peu le rendement massique en oléfines légères mais on veillera à se placer à un Pe élevé puisque Total Petrochemicals désire maximiser le rendement en propylène.

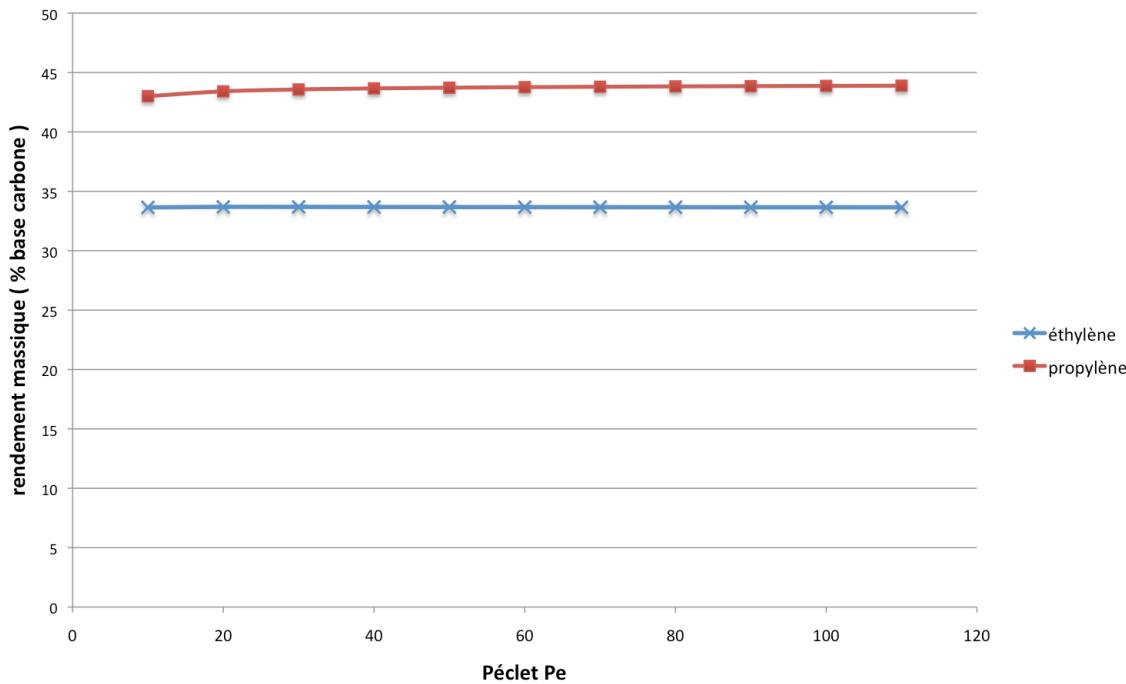


FIGURE 3.5 *Effet du nombre de Péclet sur le rendement massique en oléfines ; T = 400 °C ; WHSV = 2,23 h<sup>-1</sup>*

L'ensemble des équations régissant le modèle de la dispersion axiale est décrit ci-dessous.

#### \* Équation aux dérivées partielles du bilan de matière

L'équation unidimensionnelle du bilan molaire pour un système avec réaction et dispersion en régime transitoire est la suivante :

$$D_a \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_j}{\partial z} + \sum \nu_{ij} r_i = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (3.18)$$

À chaque composé j (j allant de 1 à nc) correspond une équation bilan reflétant la variation de concentration (en mol.m<sup>-3</sup>) selon la position spatiale z (en m) dans le réacteur de longueur L et selon le temps t (en s). La vitesse des gaz u (en m.s<sup>-1</sup>) varie également selon ces deux paramètres. Les vitesses de réactions sont symbolisées par r<sub>i</sub> (en mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>)

pour  $i$  allant de 1 à  $n_r$ . Quant à  $\nu_{ij}$ , il correspond à la valeur stoechiométrique 1 ou -1 selon que le composé  $j$  est un réactif ou un produit dans la réaction  $i$ .

On peut modifier cette équation-bilan 3.18 en introduisant le nombre caractéristique de Péclet du réacteur (équation 3.16) ainsi que le paramètre  $Z = z / L$ , ceci aboutit à l'équation 3.19.

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_j}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_j}{\partial Z} = \frac{L}{u} \left( \frac{\partial C_j}{\partial t} - \sum \nu_{ij} r_i \right) \quad (3.19)$$

### \* Conditions aux limites

La configuration du réacteur fermé à la dispersion en chacune de ses extrémités est choisie. C'est à dire que le comportement piston est respecté juste avant l'entrée du réacteur ( $z = 0^-$ ) et juste après la sortie du réacteur ( $z = L^+$ ). Cependant, entre  $z = 0^+$  et  $z = L^-$ , un phénomène de dispersion axiale s'ajoute à la réaction chimique. Ceci est schématisé en figure 3.6.

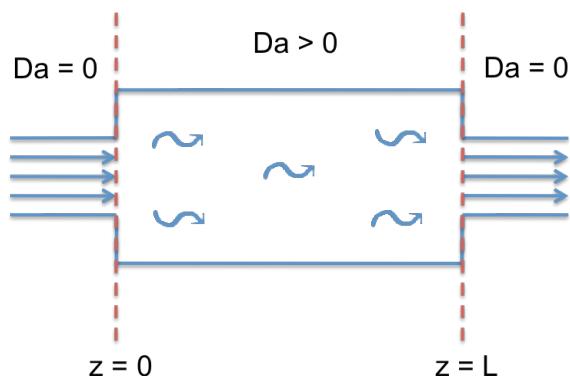


FIGURE 3.6 Schématisation des conditions fermées de dispersion

Les conditions aux limites qui conviennent à cette configuration sont celles de Danckwerts (33). Celui-ci considère l'égalité des flux molaires en  $z = 0$  et l'égalité des concentrations en  $z = L$ .

En  $z = 0$ ,  $Z = 0$  :

$$C_{j0} = -\frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial C_j}{\partial Z} \right)_{0^+} + C_j(0^+) \quad (3.20)$$

En  $z = L$ ,  $Z = 1$  :

$$C_j(L^-) = C_j(L^+) \quad (3.21)$$

#### \* Focus sur la fraction de vide $\epsilon$ :

La recirculation du solide est un paramètre très important dans le design du réacteur car elle influence directement la porosité du lit. Même si l'équation de King (équation 3.22) est reconnue pour refléter de manière correcte l'hydrodynamique d'un système gaz-solide, elle ne prend pas en compte la recirculation du solide. Celle-ci influe pourtant beaucoup sur la densité de la suspension en particulier lorsque la vitesse du gaz est élevée.

$$\epsilon = \frac{u + 1}{u + 2} \quad (3.22)$$

C'est pourquoi, la relation mise au point par Gregory S. Patience et Richard E. Bockrath (65) (équation 3.23) a été préférée à celle de King pour calculer la fraction de vide au sein du réacteur à lit fluidisé rapide et du riser. En effet, la fraction de vide  $\epsilon$  est alors considérée comme fonction de la vitesse du gaz  $u$  mais aussi de celle des particules de solide  $u_p$ .

$$\epsilon = f(u, G_s) \quad \text{et} \quad G_s = \frac{W_R}{S} \quad \text{en } \text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$\epsilon = \epsilon_{mf} + \frac{(u - u_{mf})(1 - \epsilon_{mf})}{C_0(u - u_{mf} + \frac{u_p}{1 - \epsilon_{mf}}) + V_{g,j}} \quad (3.23)$$

La vitesse des particules de catalyseur (en  $m.s^{-1}$ ) est reliée au flux massique net du solide  $G_s$  ( $kg.m^{-2}.s^{-1}$ )

$$u_p = \frac{G_s}{\rho_p(1 - \epsilon_{mf})} \quad (3.24)$$

$C_0$  est le coefficient de distribution qui caractérise la déviation par rapport aux conditions d'écoulement idéales.

$$C_0 = 1 + c u^d \frac{u_p}{1 - \epsilon_{mf}} \quad (3.25)$$

$V_{g,j}$  (en  $m.s^{-1}$ ) correspond à la vitesse terminale de Stokes des particules dans le cadre du régime de transport dilué.

$$V_{g,j} = (a d_{50}^2 (\rho_p - \rho) \frac{g}{18 \mu} \frac{1}{fines^b}) \quad (3.26)$$

TABLEAU 3.1 Valeurs des différents paramètres utiles à l'équation 3.23

$\rho_p$	$d_{50}$	$fines$	$\epsilon_{mf}$	$u_{mf}$
$1480 \text{ kg.m}^{-3}$	$53 \text{ } \mu\text{m}$	34 %	0,41	$0,002 \text{ m.s}^{-1}$
$a$	$b$	$c$	$d$	$\mu$
1	0	4,3	-1,6	$181.10^6 \text{ P}$

### 3.2.2 Théorie du modèle "coeur-anneau"

Dans un modèle coeur-anneau, la région dense formée par les particules qui s'accumulent le long des parois du réacteur de rayon interne  $R$  est traitée en tant qu'anneau où la vitesse du solide est nulle et où le gaz est au minimum de fluidisation. La phase diluée constitue ainsi le cœur du système de rayon  $R_c$  où l'on considère que l'ensemble gaz - solide se comporte comme en réacteur piston. La région du cœur tout comme celle de l'anneau peut être régie par des bilans de masse unidimensionnels. La fraction de vide dans la zone de l'anneau est notée  $\epsilon_a$  et celle dans la zone du cœur est notée  $\epsilon_c$ . La fraction de vide moyenne sur la section du réacteur est définie sous l'intitulé  $\epsilon_{avg}$ . De plus, un transfert de masse a lieu entre le cœur et l'anneau selon le coefficient  $K_g$  dont l'ordre de grandeur typique est de  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ . Ce sont les équations du modèle coeur-anneau proposées par Patience et Chaouki (66) qui sont utilisées dans cette étude.

$$R_c = \sqrt{R^2 \left( \frac{\epsilon_{avg} - \epsilon_{mf}}{\epsilon_c - \epsilon_{mf}} \right)} \quad (3.27)$$

$$\epsilon_c = 1 - \frac{G_s + \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R} \right)^2 \right] \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) u_t}{\rho_s \left( \frac{R_c}{R} \right)^2 \left[ \frac{u_0}{\epsilon_c} \left( \frac{R}{R_c} \right)^2 - u_t \right]} \quad (3.28)$$

$$\epsilon_{avg} = \frac{u_0 \rho_s}{2 G_s + u_0 \rho_s} \quad (3.29)$$

Bilan de masse sur le gaz au niveau du cœur :

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = - \frac{\partial (u_0 C_c)}{\partial z} + \rho_s (1 - \epsilon_c) \sum r_i - \frac{2 K_g}{R_c} (C_c - C_a) \quad (3.30)$$

Bilan de masse sur le gaz au niveau de l'anneau :

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{2 K_g R_c}{R^2 - R_c^2} (C_c - C_a) + \rho_s (1 - \epsilon_a) \sum r_i \quad (3.31)$$

### 3.2.3 Description du design de l'unité MTO

La simulation numérique du réacteur à lit fluidisé prend tout son sens lorsqu'elle est mise en oeuvre dans le cadre du design du procédé MTO présenté en figure 3.7. Tout d'abord, pour assurer le maintien d'une température constante dans le réacteur choisi comme adiabatique, il est nécessaire d'évacuer la chaleur produite par la réaction exothermique et calculée par le programme Fortran décrit précédemment. De plus, sachant que le catalyseur SAPO-34 se désactive par accumulation de coke dans ses pores, le maintien d'une activité constante au sein du réacteur est assuré par la régénération en continu du catalyseur grâce à un régénérateur par combustion avec de l'air. Ensuite, une simple boucle supplémentaire de recirculation du solide permet de fournir un degré de liberté pour influencer l'hydrodynamique du lit fluidisé. Enfin, une recirculation des espèces carbonées  $C_4H_8$  et  $C_4H_{10}$  est effectuée afin de maximiser le rendement en ethylène et propylène, oléfines de prédilection.

On fait l'hypothèse de l'isothermicité du lit fluidisé ainsi que du mélange idéal de catalyseur, signifiant une activité identique en tous points du réacteur. Par ailleurs, la séparation des espèces carbonées  $C_4$  du reste des produits gazeux n'est pas étudiée ici. Il est donc supposé que le butène et le butane sont parfaitement séparés pour être recyclés.

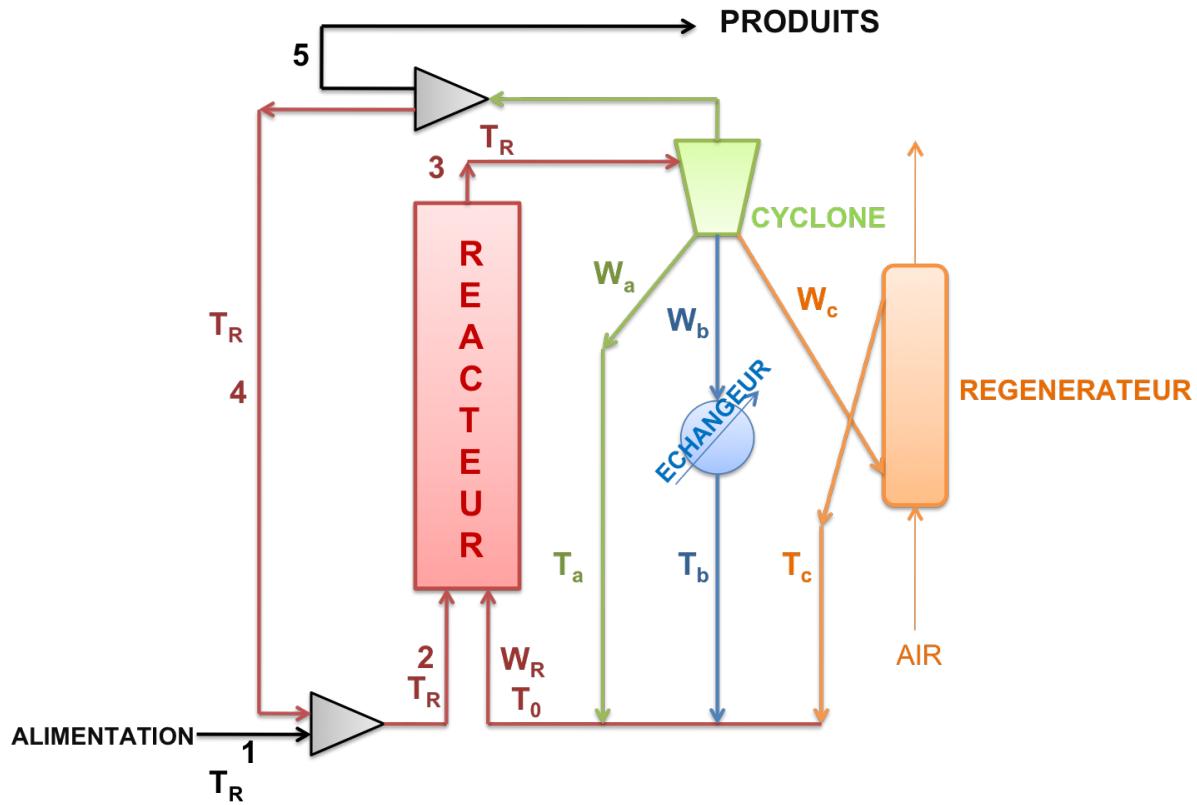


FIGURE 3.7 Schématisation des différents flux clés du réacteur MTO

\* Récapitulatif des différents flux :

- ✗ flux 1 : alimentation  $2030 \text{ mol.s}^{-1}$
- ✗ flux 2 : flux d'entrée du réacteur = alimentation + recyclage en  $C_4$
- ✗ flux 3 : flux de sortie des produits gazeux et du catalyseur SAPO-34 coké
- ✗ flux 4 : flux de recyclage des espèces carbonées  $C_4$
- ✗ flux 5 : flux gazeux des produits ( $C_1$  à  $C_5$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ )
- ✗ flux massique  $W_a$  en  $\text{kg.s}^{-1}$ : recirculation du solide
- ✗ flux massique  $W_b$  en  $\text{kg.s}^{-1}$ : évacuation de la chaleur de réaction
- ✗ flux massique  $W_c$  en  $\text{kg.s}^{-1}$ : régénération du solide
- ✗ flux massique  $W_R$  en  $\text{kg.s}^{-1}$ : recirculation totale ,  $W_R = W_a + W_b + W_c$

### \* Bilan énergétique

À chaque composé gazeux correspond une capacité calorifique fonction de la température (équation 3.32) et une enthalpie de formation à une température de référence. Ces deux paramètres permettent de calculer l'enthalpie de formation  $H_f$  des différents composés gazeux (équation 3.33).

Les coefficients A, B, C, D et E composant les capacités calorifiques, les enthalpies de formation de référence des gaz ainsi que la formule complète de calcul d'enthalpie de formation  $H_f$  se trouvent en annexe D.

Capacité calorifique, en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$C_p = A + B \left( \frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right)^2 + D \left( \frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right)^2 \quad (3.32)$$

Enthalpie de formation en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$H_f = H_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \quad (3.33)$$

Grâce à ces données, on peut alors calculer la chaleur résultant de l'ensemble des réactions du schéma cinétique. Le changement de flux molaire d'un composé s'accompagne par la production d'un flux de chaleur selon la capacité calorifique de celui-ci. On peut donc accéder à la chaleur globale produite  $Q$  (en  $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ ), qu'il faudra évacuer en conditions adiabatiques, en sommant les produits des différences de flux molaires  $F_j$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) par l'enthalpie de formation  $H_{fj}$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) des composés selon l'équation 3.33.

$$Q = \sum H_{fj} (F_j - F_{j0}) \quad (3.34)$$

\* *Équations-bilan principales et utiles :*

Bilan de matière global sur le catalyseur :

$$W_R = W_a + W_b + W_c \quad (3.35)$$

Bilans de matière sur le coke avec Ck en kg / 100 kg catalyseur :

$$W_R (Ck_R - Ck_0) = W_c (Ck_R - Ck_c) \quad (3.36)$$

$$W_R Ck_0 = (W_a + W_b) Ck_R + W_c Ck_c \quad (3.37)$$

Bilans de chaleur :

$$W_R C_{ps} (T_R - T_0) = Q \quad (3.38)$$

$$W_R C_{ps} (T_R - T_0) = W_b C_{ps} (T_R - T_b) + W_c C_{ps} (T_R - T_c) \quad (3.39)$$

Pour les différents calculs résultants de ces bilans, plusieurs paramètres seront imposés :

- ✗ régénération du catalyseur jusqu'à Ck = 0,05 %
- ✗ température de sortie du régénérateur  $T_c = 600^\circ\text{C}$
- ✗ le flux massique net de solide  $G_s$  est imposé par la nature du lit fluidisé

### 3.2.4 Récapitulatif des équations utilisées

Toutes les équations utilisées pour résoudre les modèles de réacteur "piston + dispersion axiale" et "coeur-anneau" sont tout d'abord résumées dans les trois tableaux ci-dessous et seront détaillées dans les différentes parties de l'étude. Elles sont également rappelées en annexe F.

Récapitulatif des équations utilisées pour le modèle "piston + dispersion axiale"

$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_j}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_j}{\partial Z} = \frac{L}{u} \left( \frac{\partial C_j}{\partial t} - \sum \nu_{ij} r_i \right)$	3.19
$C_{j0} = - \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial C_j}{\partial Z} \right)_{0^+} + C_j(0^+)$	3.20
$C_j(L^-) = C_j(L^+)$	3.21
$\epsilon = \epsilon_{mf} + \frac{(u - u_{mf})(1 - \epsilon_{mf})}{C_0(u - u_{mf} + \frac{u_p}{1 - \epsilon_{mf}}) + V_{g,j}}$	3.23
$u_p = \frac{G_S}{\rho_p (1 - \epsilon_{mf})}$	3.24
$C_0 = 1 + c u^d \frac{u_p}{1 - \epsilon_{mf}}$	3.25
$V_{g,j} = (a d_{50}^2 (\rho_p - \rho) \frac{g}{18 \mu} \frac{1}{fines^b})$	3.26

Récapitulatif des équations utilisées pour le modèle coeur-anneau

$\frac{\partial C_c}{\partial t} = - \frac{\partial(u_0 C_c)}{\partial z} + \rho_s (1 - \epsilon_c) \sum r_i - \frac{2K_g}{R_c} (C_c - C_a)$	3.30
$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{2K_g R_c}{R^2 - R_c^2} (C_c - C_a) + \rho_s (1 - \epsilon_a) \sum r_i$	3.31
$R_c = \sqrt{R^2 \left( \frac{\epsilon_{avg} - \epsilon_{mf}}{\epsilon_c - \epsilon_{mf}} \right)}$	3.27
$\epsilon_c = 1 - \frac{G_S + \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R} \right)^2 \right] \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) u_t}{\rho_s \left( \frac{R_c}{R} \right)^2 \left[ \frac{u_0}{\epsilon_c} \left( \frac{R}{R_c} \right)^2 - u_t \right]}$	3.28
$\epsilon_{avg} = \frac{u_0 \rho_s}{2 G_S + u_0 \rho_s}$	3.29

Récapitulatif des équations utilisées pour les deux modèles

$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{673,15} \right)\right)$	2.1
$k_{ri} = \frac{k_i}{(1 + k_m [CH_3OH] + k_w [H_2O])^2} \quad i = 1 \text{ à } 2$	2.2
$k_{ri} = \frac{k_i}{(1 + k_a [H_2O])}$	2.5
$k'_{ri} = k_{ri} \exp(-\alpha_i Ck) \quad \text{pour } i \geq 3$	2.7
$G_s = \frac{W_R}{S}$	3.23
$C_p = A + B \left( \frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right)^2 + D \left( \frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right)^2$	3.32
$H_f = H_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT$	3.33
$Q = \sum H_{fj} (F_j - F_{j0})$	3.34
$W_R = W_a + W_b + W_c$	3.35
$W_b = \frac{Q - W_c C_{ps} (T_R - T_c)}{C_{ps} (T_R - T_b)}$	3.39
$W_c = W_R \frac{Ck_R - Ck_0}{Ck_R - Ck_c}$	3.36

### 3.3 Résolution numérique

#### 3.3.1 Résolution du modèle "piston + dispersion axiale"

##### \* Méthode de résolution

La démarche globale est basée sur un développement des équations différentielles selon la méthode des différences finies. Ces équations développées sont organisées en un système matriciel comprenant principalement une matrice tridiagonale. Le système est alors

résolu selon l'algorithme de Thomas utilisant une élimination de Gauss simplifiée.

Les explications et détails matriciels sont fournis en annexe E.

Cette méthode de résolution est incluse dans une boucle de calcul comparant les concentrations à  $t$  et  $t + \Delta t$ . Le programme Fortran commence avec les valeurs initiales de pression, de vitesse ainsi que de concentrations et tourne alors jusqu'à ce qu'il soit considéré que le régime permanent est atteint. La structure finale du programme est résumée selon le schéma présenté ci-dessous :

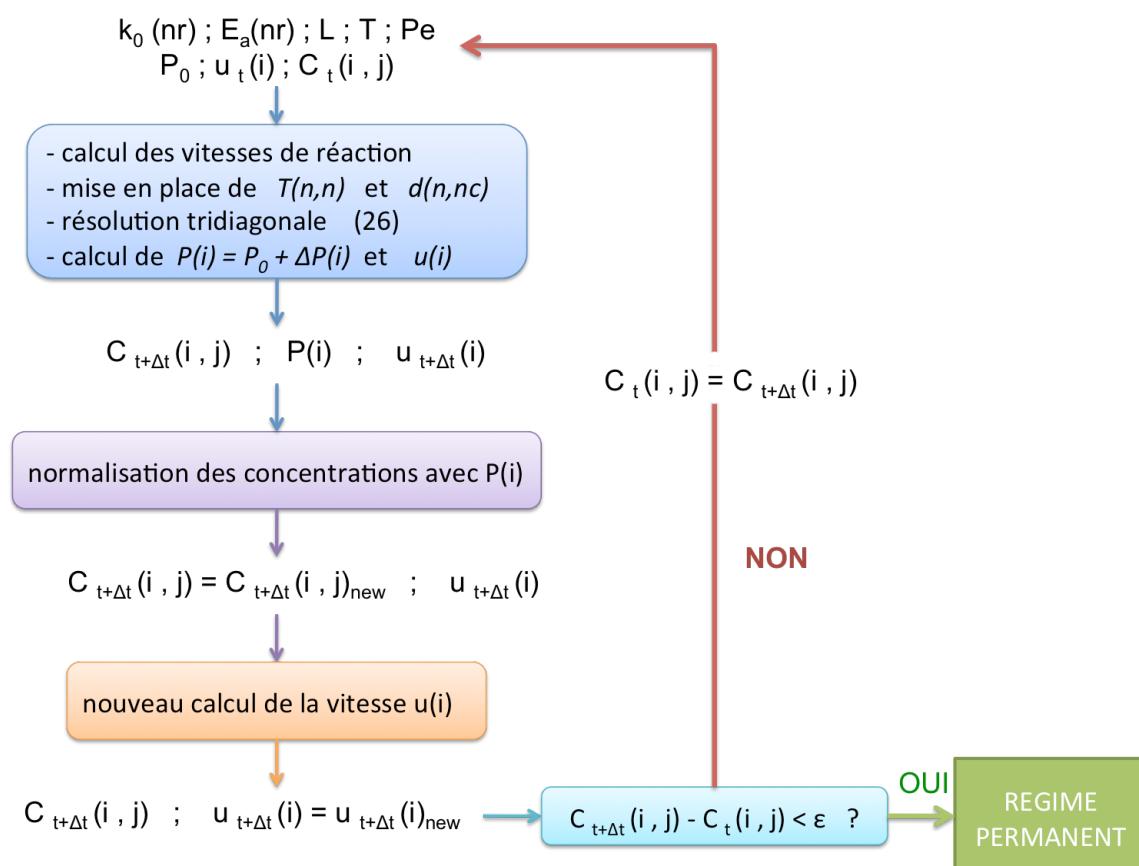


FIGURE 3.8 Schématisation de la structure globale du programme en langage Fortran

Les concentrations  $C(n, j)$  en sortie du réacteur pour les différents composés en régime

permanent résultent de cette boucle de calcul principale. On considère le régime permanent atteint lorsque  $\sum_j (C_{t+\Delta t} - C_t)^2$  est inférieur à un critère préalablement établi ( $\epsilon = 1.10^{-10}$ ).

#### \* Respect de la conservation de la masse

La principale difficulté à contourner a été le respect de la conservation de la masse. En effet, les polyméthylbenzènes inconvertis et le coke ne font pas partie de la distribution des produits en sortie du réacteur. Le coke s'accumule au sein des pores de SAPO-34 et les intermédiaires polyméthylés inconvertis sont également piégés. Afin de refléter cette différence de comportement dans le cadre du programme Fortran, les concentrations de ces deux espèces n'ont donc pas été traitées par résolution numérique d'un système tridiagonal. Elles sont plutôt calculées à chaque pas de temps en tous points  $i$  du réacteur par une différenciation simple ne prenant en compte que la vitesse de production de ces espèces au sein des pores de SAPO-34:

$$C_{t+\Delta t}(i, j) = C_t(i, j) + \sum \nu_j r \Delta t \quad (3.40)$$

Une perte de masse résulte donc de l'accumulation du coke dans les pores du catalyseur. Soit  $W$ , le débit massique de l'ensemble des produits gazeux au sein du réacteur. La variation du débit massique  $W$  le long du réacteur est calculée de la manière suivante :

$$W(i+1) = W(i) - r(i, \text{Coke}) M_{\text{Coke}} S \Delta z \quad (3.41)$$

### \* Calcul de la perte de charge

Dans un réacteur à lit fluidisé, la perte de charge est constante. La valeur au minimum de fluidisation restera la même jusqu'à l'entraînement du lit où les particules atteignent alors leur vitesse terminale de chute en permettant de regagner la pression perdue.

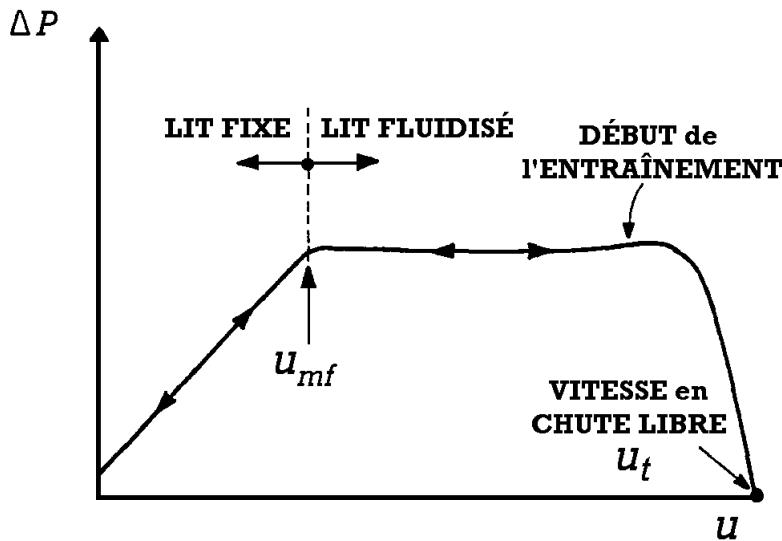


FIGURE 3.9 Graphique donnant l'allure de la perte de charge  $\Delta P$  au sein d'un empilement de particules selon la vitesse de gaz  $u$  appliquée

La perte de charge  $\Delta P$  (en Pa) au minimum de fluidisation est calculée selon l'équation d'Ergun (équation 3.42). La fraction de vide  $\epsilon$  du lit de particules, la masse volumique du grain  $\rho_p$  (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) et la masse volumique du gaz  $\rho$  (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) interviennent alors.

$$\left( \frac{\Delta P}{L} \right)_{mf} = (\rho - \rho_p) (1 - \epsilon) g \quad (3.42)$$

La pression au sein du réacteur est alors également ajustée en fonction de l'expansion molaire et de cette perte de masse par accumulation de coke. La nouvelle valeur de pression permet de normaliser les concentrations des produits gazeux en sortie du réacteur (cf

figure 3.10).

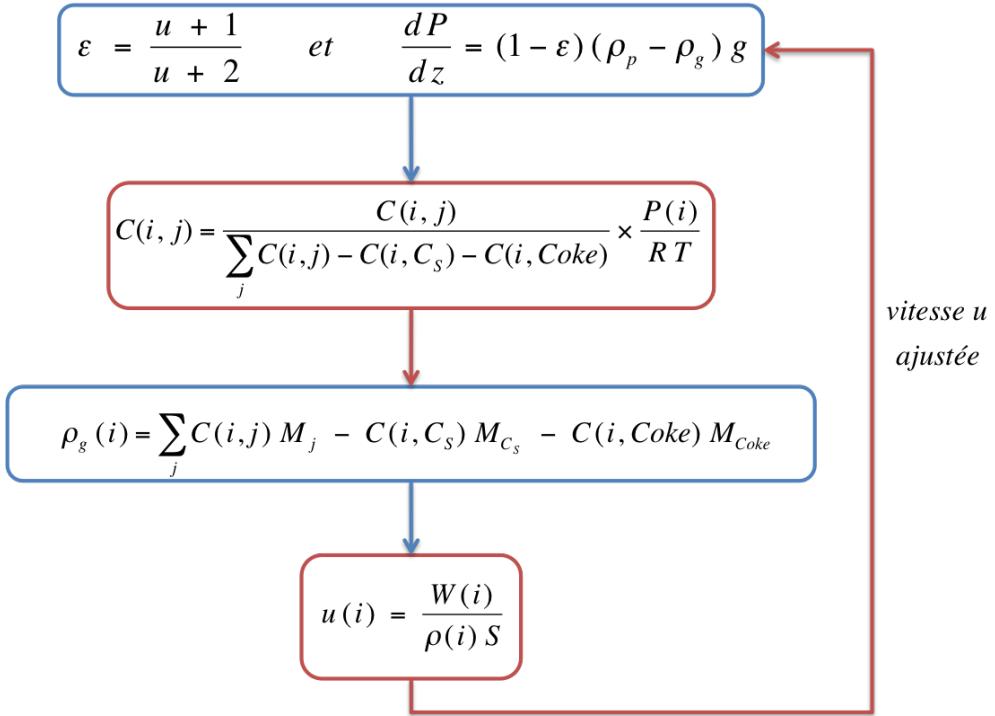


FIGURE 3.10 Ajustement des paramètres de pression, concentrations et vitesse

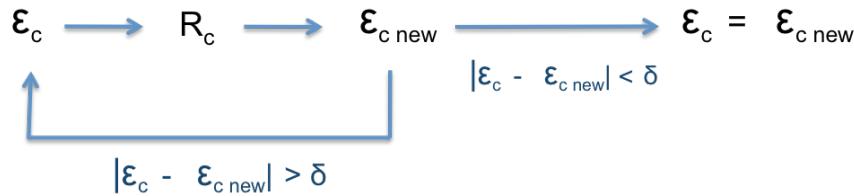
### 3.3.2 Résolution numérique du modèle "coeur-anneau"

La résolution numérique du modèle cœur-anneau est basée sur un système tridiagonal avec déve-loppement en différences finies comme décrit dans l'annexe E.

Une réadaptation du programme en langage Fortran est effectuée pour s'ajuster aux équations 3.30 et 3.31. Sachant que la zone du cœur se comporte comme un réacteur piston, le terme de dispersion axiale avec dérivée du second ordre est annulé en utilisant un nombre de Peclet Pe très grand pour l'équation 3.30. L'équation 3.31 est résolue en parallèle selon la méthode des différences finies.

Une routine est ajoutée pour obtenir les valeurs de la fraction de vide du cœur  $\epsilon_c$  et le

rayon  $R_c$  de celui-ci. Après avoir effectué une hypothèse sur la valeur de  $\epsilon_c$ , le rayon  $R_c$  est calculé grâce à l'équation 3.27. Cette même valeur est réinjectée dans l'équation 3.28 pour obtenir la nouvelle valeur de la fraction de vide  $\epsilon_c$ . Ceci est effectué en une boucle de calcul s'arrêtant lorsque la valeur de  $\epsilon_c$  se stabilise.



## 3.4 Résultats

### 3.4.1 Influence des conditions opératoires

Avant d'étudier le régime hydrodynamique du lit fluidisé le plus adéquat à la production d'oléfines légères selon le procédé MTO, l'influence des conditions opératoires se doit d'être connue dans l'optique d'une optimisation directe du lit fluidisé. Ainsi, des paramètres tels que la température, la pression, les dimensions du lit ou encore le taux de recyclage en C<sub>4</sub> sont étudiés au travers des paragraphes qui suivent. D'autres paramètres, non étudiés lors des simulations et vus dans la section "Revue de littérature", influencent la performance du catalyseur SAPO-34 lors de l'optimisation de la production de l'éthylène et du propylène. La taille des particules solides, le contenu en silice ou encore l'effet de l'exposition prolongée à la vapeur d'eau sont autant de paramètres qui ne sont pas illustrés au travers du modèle choisi et dont il n'est donc pas possible de simuler les effets. Les résultats de recherche publiés serviront alors de référence dans ce domaine.

### \* Influence de la température

Une simulation est effectuée en réacteur à lit fluidisé à pression de sortie et alimentation fixées, pour constater les effets de la température sur les rendements massiques des différents produits. Les résultats sont illustrés en figure 3.11.

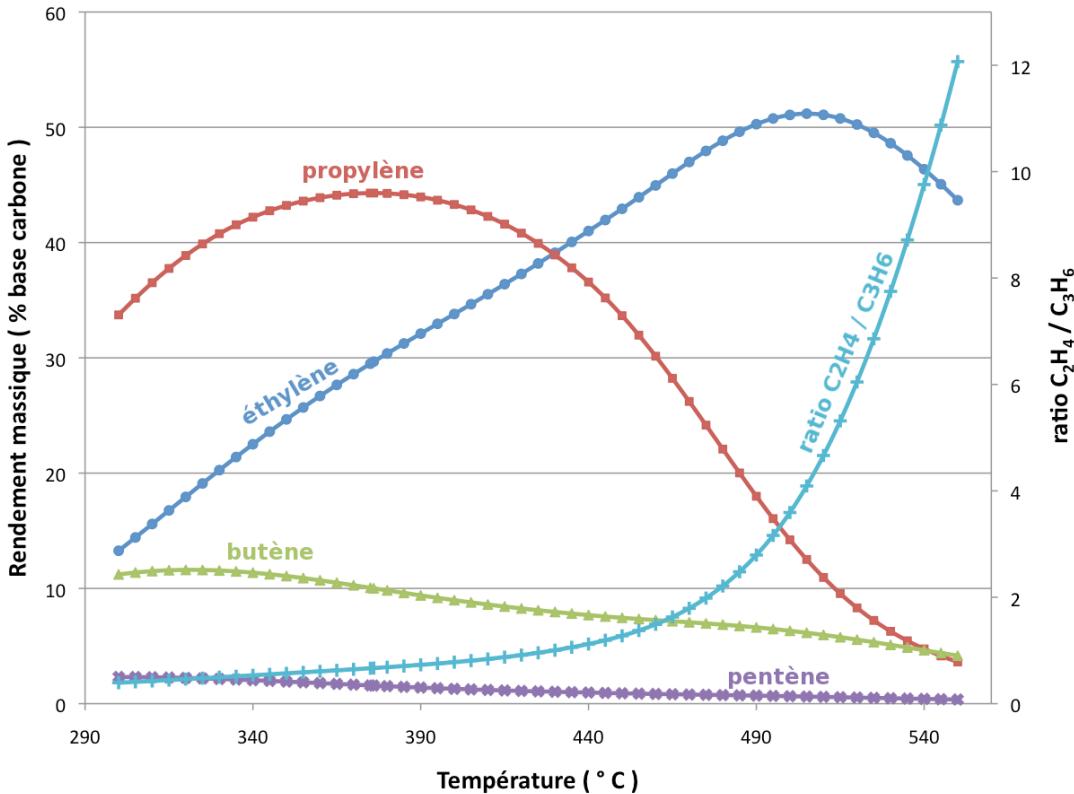


FIGURE 3.11 Évolution du rendement massique en alcènes en fonction de la température au sein du lit fluidisé ;  $P_s = 2,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6  $\text{h}^{-1}$

Le rendement en oléfines légères varie de façon importante avec la température. D'après la figure 3.11, le propylène est avantagé par les températures plus faibles que 430 °C. Pour les conditions opératoires utilisées ( $P = 2,5 \text{ atm}$ , WHSV = 2 - 2,6  $\text{h}^{-1}$ ), le rendement massique en propylène est maximum pour une température de 376 °C. En poursuivant l'augmentation de la température, on favorise la formation de l'éthylène comme on peut le constater avec l'accroissement significatif du ratio éthylène / propylène. Ceci peut se

comparer aux expériences de Wu et al. (83) en réacteur micropulsé. On retrouve le fait que le rendement massique de propylène passe par un maximum avant de décroître pendant que le rendement massique d'éthylène augmente jusqu'à dépasser ce dernier. L'optimum de propylène tout comme l'égalité des deux rendements massiques se fait pour des températures un peu inférieures à celles obtenues par la simulation Fortran (respectivement 360 °C et 410 °C au lieu de 376 °C et 420 °C). Cependant, la relative proximité entre ces valeurs de températures permet de conforter le choix des énergies d'activation obtenues avec les quelques points expérimentaux présentés précédemment.

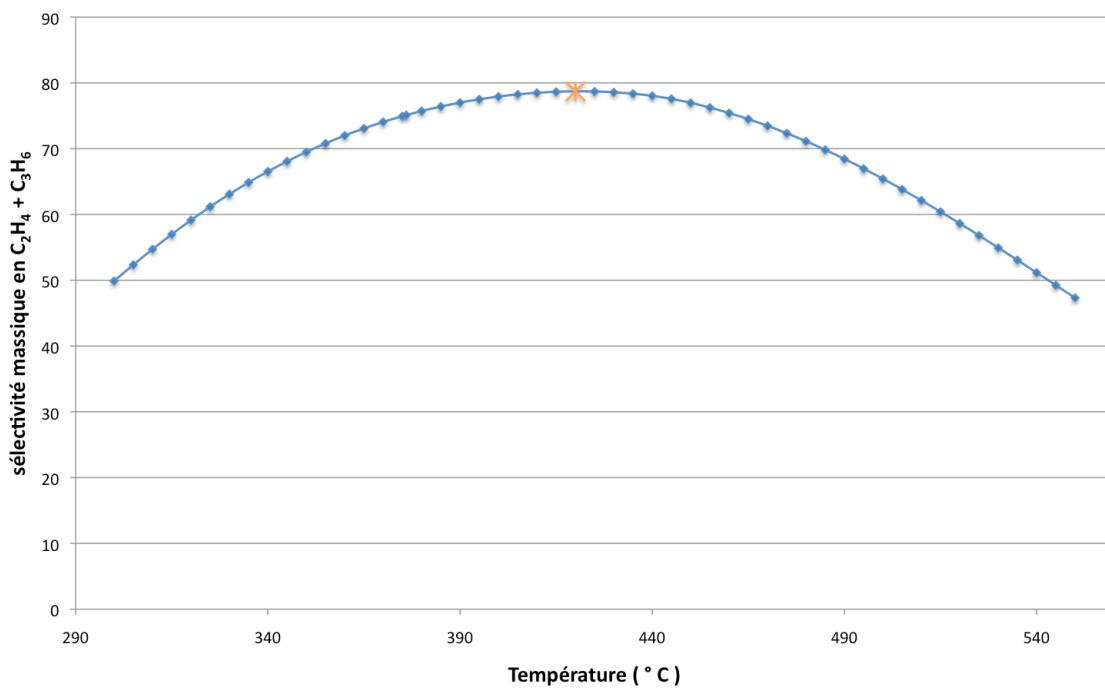


FIGURE 3.12 Évolution de la sélectivité en oléfines légères en fonction de la température au sein du lit fluidisé ;  $P_s = 2,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol ;  $\text{WHSV} = 2 - 2,6 \text{ h}^{-1}$

La figure 3.12 présente l'évolution de la sélectivité en éthylène + propylène selon la température du lit fluidisé. La sélectivité en oléfines légères présente également un maximum lorsque l'on fait varier la température. Celui-ci est atteint lorsque la température du lit est de 420 °C.

Le rendement massique maximum de propylène et la sélectivité maximum en oléfines

légères sont obtenus pour deux températures stratégiques à étudier lors du choix du design du lit fluidisé selon le régime hydrodynamique.

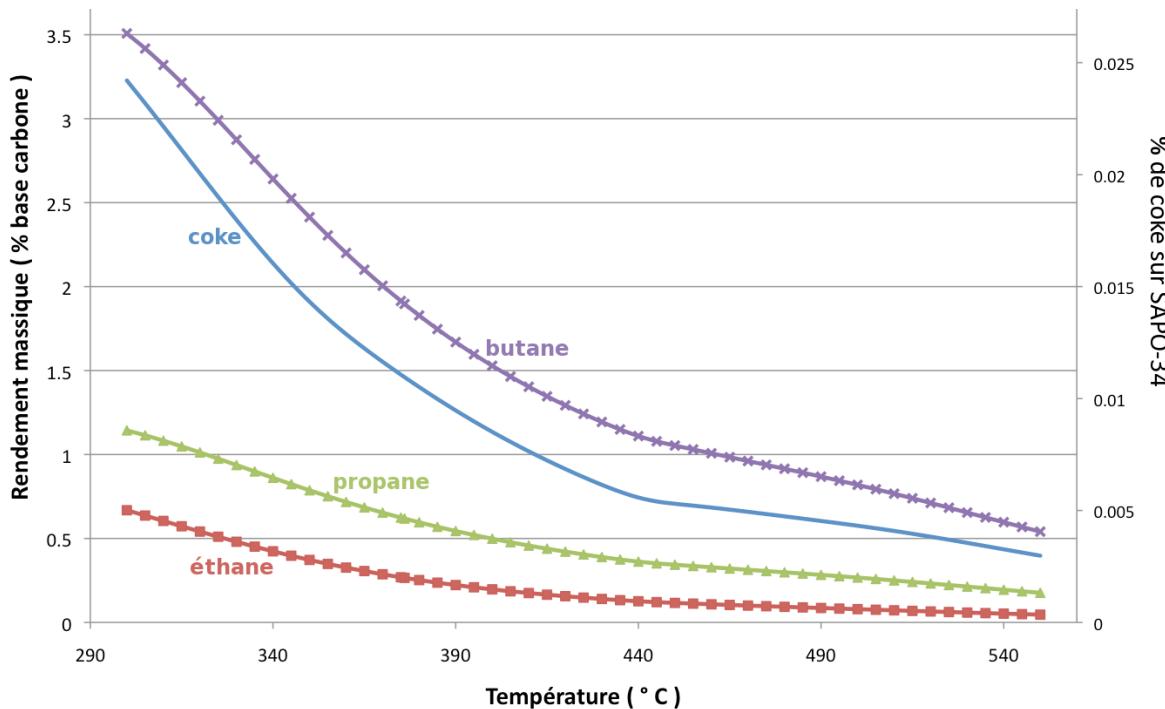


FIGURE 3.13 Évolution du rendement massique en alcanes et du contenu en coke en fonction de la température au sein du lit fluidisé ;  $P_s = 2,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6  $\text{h}^{-1}$

On constate sur la figure 3.13 la décroissance des rendements massiques des alcanes produits. L'écart entre le rendement massique en butane et les rendements en alcanes plus légers s'amenuise avec l'augmentation de la température. D'après le schéma réactionnel utilisé (cf annexe A), le coke est formé en même temps que les alcanes. C'est pourquoi, le pourcentage de coke formé sur le catalyseur suit la même tendance et décroît avec la température. Il en résulte une décroissance globale de la production en alcanes et en coke. Ces observations sont en contradiction avec les informations de la littérature scientifique qui affirment que la formation de coke croît avec la température. Cependant, elles sont cohérentes avec le schéma réactionnel et la cinétique qui lui est associée. Bien

que l'énergie d'activation des réactions de formation des alcanes est positive, elle n'est pas suffisante pour contrebalancer la consommation de l'intermédiaire réactionnel C<sub>S</sub> dans les autres réactions d'énergie d'activation plus forte (cf annexe C pour les valeurs d'énergie d'activation E<sub>a</sub>). Par ailleurs, c'est le méthane et le dioxyde de carbone qui augmentent sensiblement lors de l'acroissement de la température. La décomposition du DME en méthane et dioxyde de carbone se fait sur les sites basiques de SAPO-34 ou encore les parois du réacteur. Ceci serait donc favorisé à haute température.

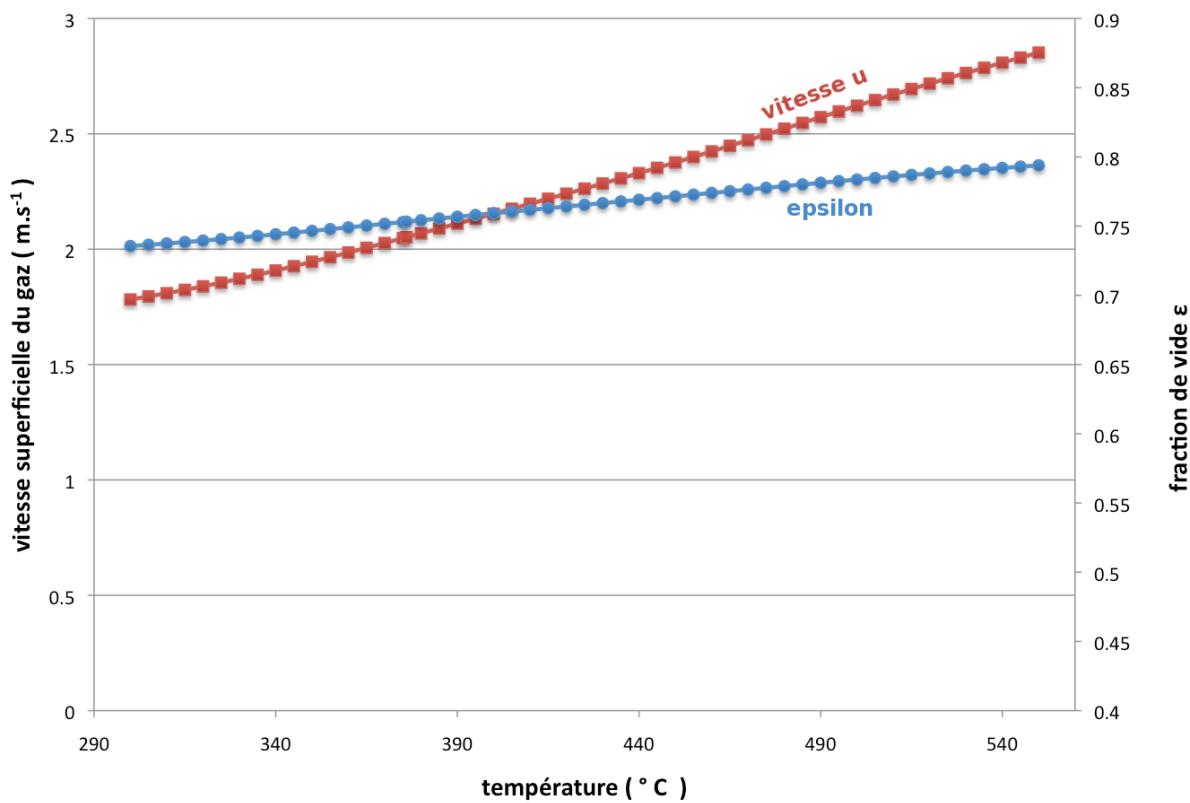


FIGURE 3.14 Évolution de  $\epsilon$  et de la vitesse superficielle  $u$  en fonction de la température au sein du lit fluidisé ;  $P = 2,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6  $\text{h}^{-1}$

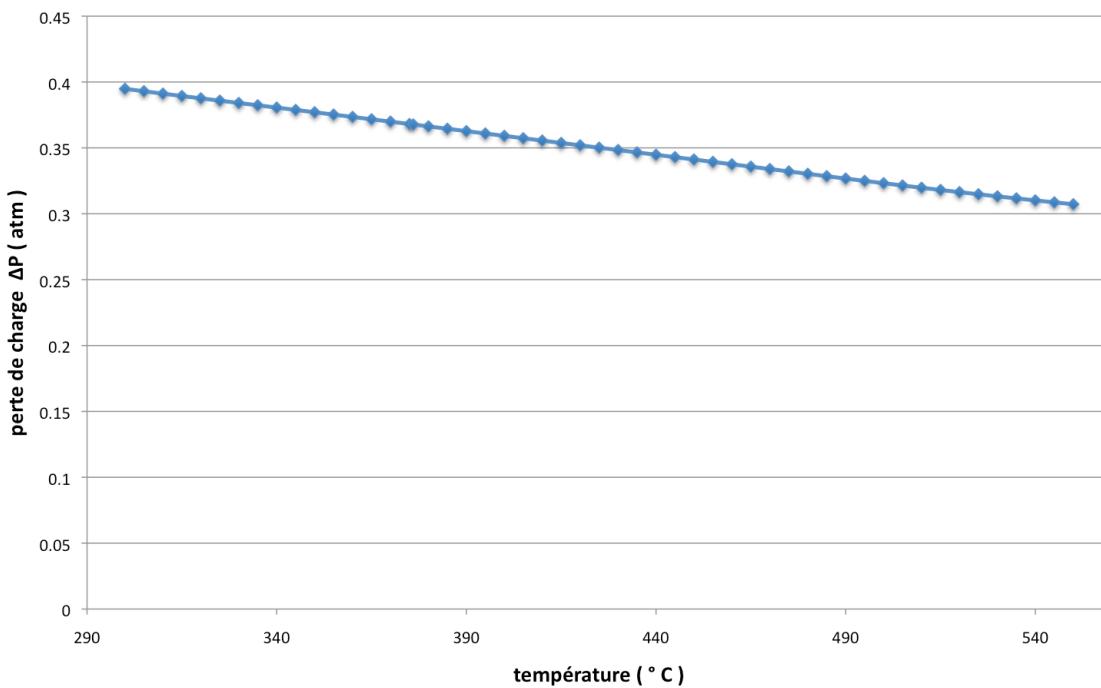


FIGURE 3.15 Évolution de la perte de charge en fonction de la température au sein du lit fluidisé ;  
 $P = 2,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2 - 2,6  $\text{h}^{-1}$

Par ailleurs, l'accroissement de la température s'accompagne de l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz. Avec tous les autres paramètres opératoires fixés, un changement de 250 °C entraîne une élévation de la vitesse de 1 m.s<sup>-1</sup> comme le montre la figure 3.14. La fraction de vide  $\epsilon$  est également alors un peu modifiée et il y a moins de solide au sein du réacteur. La figure 3.15 témoigne de l'influence directe que cela peut avoir sur la perte de charge qui diminue alors aussi.

#### \* Influence du recyclage des espèces C<sub>4</sub>

Les deux oléfines de prédilection sont l'éthylène et le propylène. Sachant que le butène est produit en quantité significative, il est utile de le recycler afin de maximiser la sélectivité en oléfines les plus légères. En effet, d'après le mécanisme HP, les réactions de conversion de l'intermédiaire C<sub>S</sub> en alcènes sont réversibles. Kaiser et al. (50) ont confirmé l'existence de cette interconversion possible entre les oléfines lorsque celles-ci sont réutilisées en tant

que réactifs.

La simulation de l'effet du recyclage des espèces carbonées C<sub>4</sub> en réacteur à lit fluidisé avec une alimentation pure en méthanol est présentée en figure 3.16. Le butane est recyclé en même temps que le butène pour éviter la difficulté de séparer ces deux espèces.

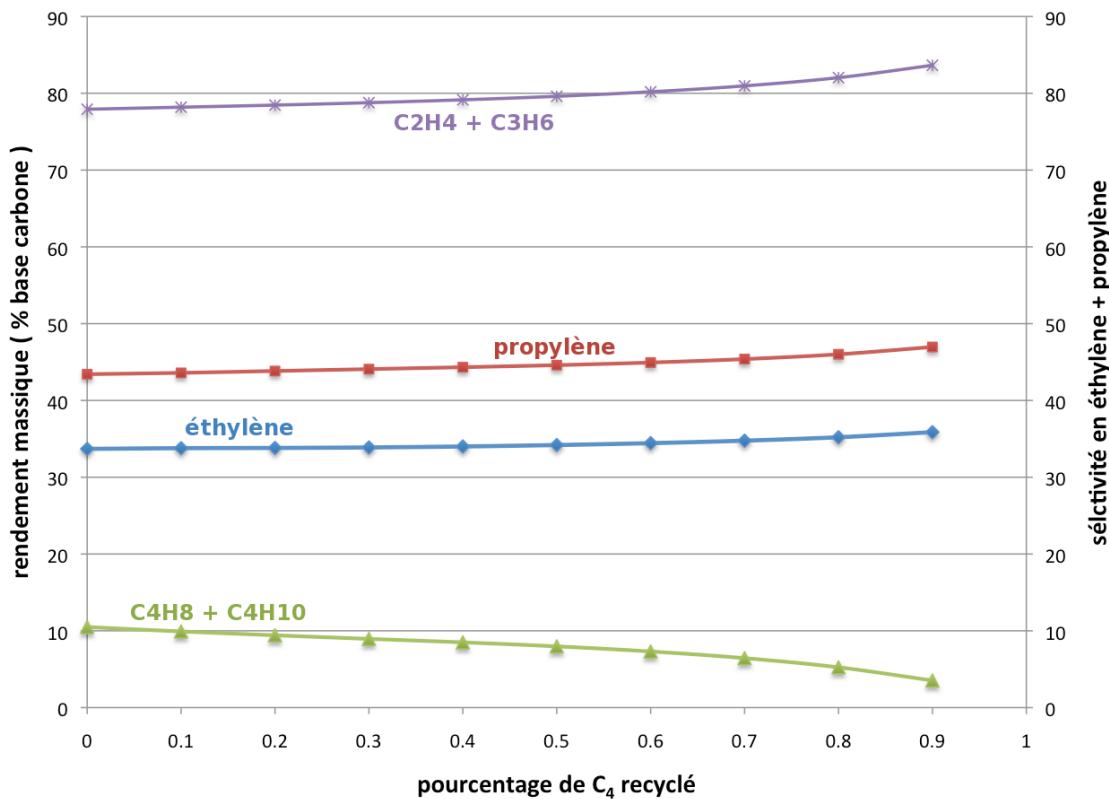


FIGURE 3.16 Évolution du rendement massique en oléfines légères en fonction du recyclage au sein du lit fluidisé ;  $P_S = 2,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 2,2 - 2,3  $\text{h}^{-1}$

En alimentant ainsi en butène, on observe une décroissance de la sélectivité en butène et un renforcement de la sélectivité en éthylène et en propylène. Ceci est similaire aux résultats de Wu et al. (84) ayant observé une décroissance de la sélectivité en l'espèce co-alimentée avec le méthanol (expérience avec éthylène et propylène) en faveur des autres oléfines. Ceci s'expliquerait par une occupation des sites acides forts par le butène alimenté. Ceux-ci seraient alors moins disponibles pour les réactions de conversion des

autres oléfines légères dont la sélectivité augmente alors.

Ainsi, afin de maximiser la productivité quelque soient les conditions opératoires, on veillera à recycler 90 % des espèces carbonées C<sub>4</sub>.

### \* *Influence du flux net d'alimentation en solide G<sub>s</sub>*

Les changements de G<sub>s</sub> (kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), c'est-à-dire les changements de l'alimentation nette en cata-lyseur SAPO-34, sont simulés en lit fluidisé selon le modèle "piston + dispersion axiale" pour un réacteur de dimensions fixes.

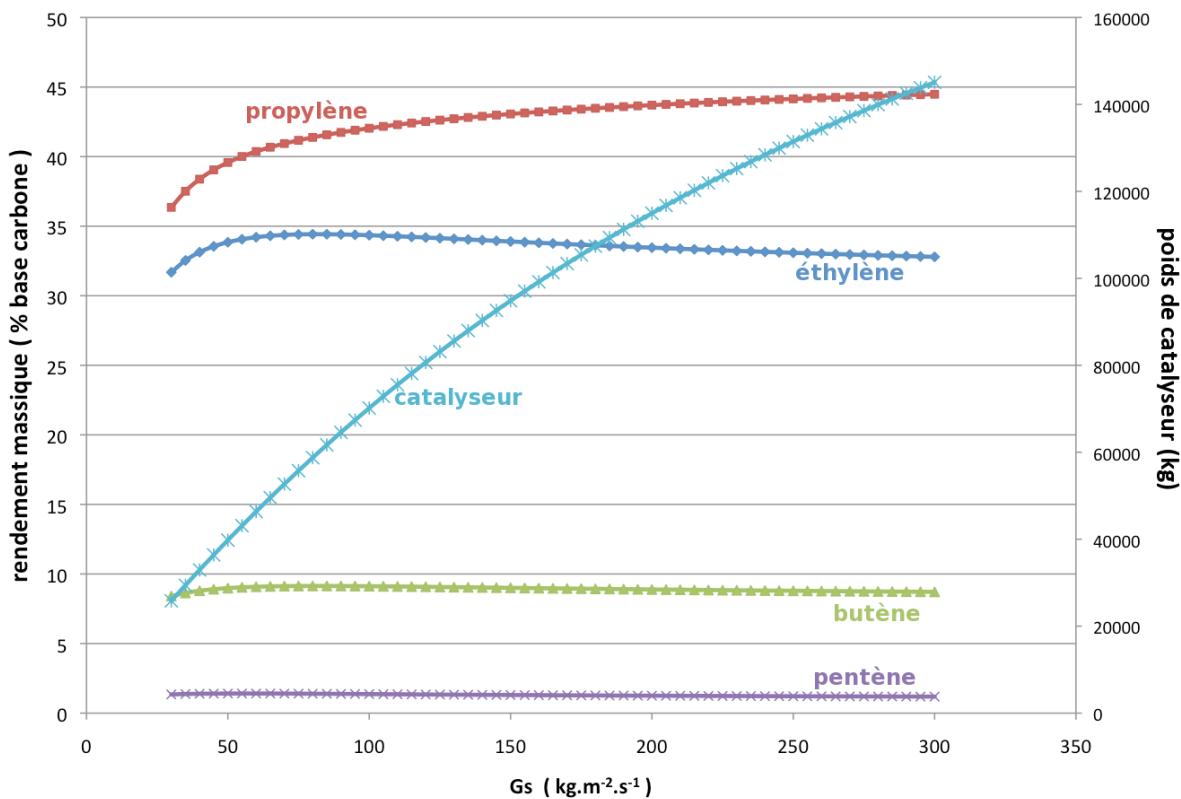


FIGURE 3.17 Évolution du rendement massique en alcènes en fonction de G<sub>s</sub> ; P<sub>S</sub> = 2,5 atm ; T = 400 °C ; WHSV = 1,6 - 9 h<sup>-1</sup>

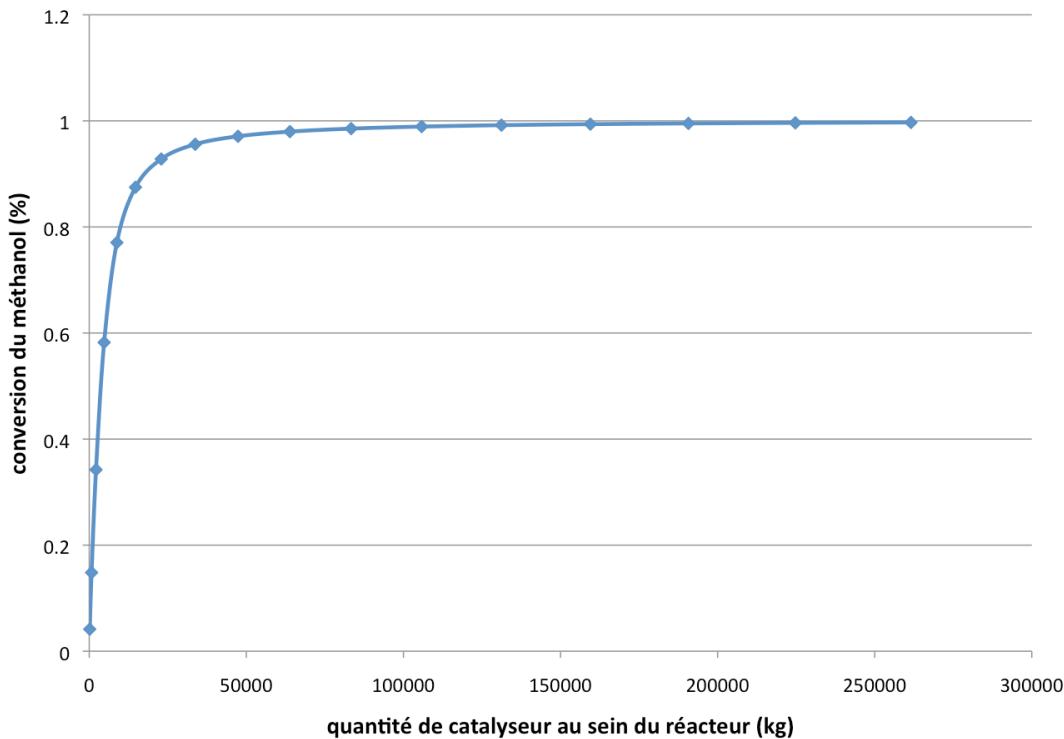


FIGURE 3.18 Évolution de la conversion en méthanol en fonction de la quantité de catalyseur SAPO-34 ;  $P_S = 2,5 \text{ atm}$  ;  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

En multipliant par 10 le flux d'alimentation nette en solide  $G_s$  ( de 30 à 300  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , cf figure 3.17), la quantité de catalyseur au sein du réacteur est multipliée par six. La conversion du méthanol ainsi que la productivité en oléfines légères en sont également modifiées et la conversion du méthanol s'améliore de 94 à 99 %. Le rendement massique en propylène continue de croître alors que celui de l'éthylène ainsi que des autres alcènes passe par un maximum puis diminue légèrement. Il existe donc un flux d'alimentation optimal selon que l'on veuille maximiser la production d'éthylène ou de propylène par exemple. Sachant que les dimensions du réacteur sont fixées pour la simulation et que le flux d'alimentation nette en solide est directement relié au flux de solide  $W_R$  ( $G_s = W_R / S$ ), la fraction de vide  $\epsilon$  diminue alors aussi de 0,94 à 0,67. Dans ces conditions, cela revient à observer la variation de conversion lorsque le réacteur est plus ou moins

court. Ce graphique nous apprend donc qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une quantité de catalyseur très importante pour atteindre une conversion élevée. Lorsque  $G_S$  est de  $30 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , la quantité de catalyseur au sein du réacteur est de 25816 kg et la conversion est de 94 %. Ce sont les quelques unités de plus pour atteindre une conversion totale qui sont demandeuses de beaucoup plus de catalyseur. Ceci est confirmé par la figure 3.18 où l'on peut constater qu'il faut 33 tonnes de catalyseur pour atteindre 95 % de conversion mais aussi qu'il faut rajouter le triple de cette quantité de solide pour gagner les 5 % amenant à la conversion totale. Par ailleurs, la simulation Fortran d'un changement d'alimentation en catalyseur n'aboutit pas à une variation significative de la vitesse superficielle du gaz (de  $2,16$  à  $2,14 \text{ m.s}^{-1}$ ). Par contre, la variation de l'alimentation en solide a diminué la fraction de vide  $\epsilon$  de 29 % et ainsi la vitesse de passage WHSV de  $9$  à  $1,6 \text{ h}^{-1}$  à flux molaire d'entrée fixé. Ceci est à retenir pour maîtriser l'influence de  $G_S$  sur le régime de fluidisation au travers de la fraction de vide  $\epsilon$  et de la vitesse superficielle  $u$  du gaz en sortie du réacteur. La modification de  $G_S$  influencera donc très peu la vitesse  $u$  mais sera d'une grande aide afin d'obtenir la fraction de vide  $\epsilon$  désirée selon le régime hydrodynamique à simuler.

#### \* *Influence des dimensions du réacteur*

Pour étudier l'influence des dimensions du lit fluidisé, différentes simulations sont effectuées à l'aide du programme Fortran décrit précédemment. Les figures 3.19 et 3.20 décrivent ce qui se passe au sein du réacteur alors que les figures 3.21 et 3.22 présentent l'évolution des rendements en sortie de réacteur lorsque sa longueur et son diamètre varient.

Commençons par décrire ce qui se passe au sein du lit fluidisé. Tout d'abord, la conversion du méthanol y atteint rapidement des valeurs supérieures à 99 % et les rendements

massiques en alcènes et alcanes continuent de changer avec l'augmentation de la longueur de réacteur. C'est au début du réacteur que le rendement massique en éthylène, butène et pentène est le plus grand. Il faut quelques mètres de plus de réacteur pour atteindre l'optimum de propylène, ce qui a lieu presque en sortie de réacteur comme on le constate sur la figure 3.19 pour la configuration choisie lors de la simulation (  $L = 10 \text{ m}$  et  $D = 6 \text{ m}$  ). Les conclusions tirées de ces simulations sont en accord avec les expériences de Shahda et al. (70) sur SAPO-34. L'augmentation de la quantité de catalyseur réduit la sélectivité en oléfines légères et augmentent par la même manière le rendement massique en paraffines comme le montre la figure 3.20. L'augmentation du nombre de sites acides avec la quantité de catalyseur renforcerait la possibilité d'oligomérisation des oléfines pour alors former des paraffines et du coke.

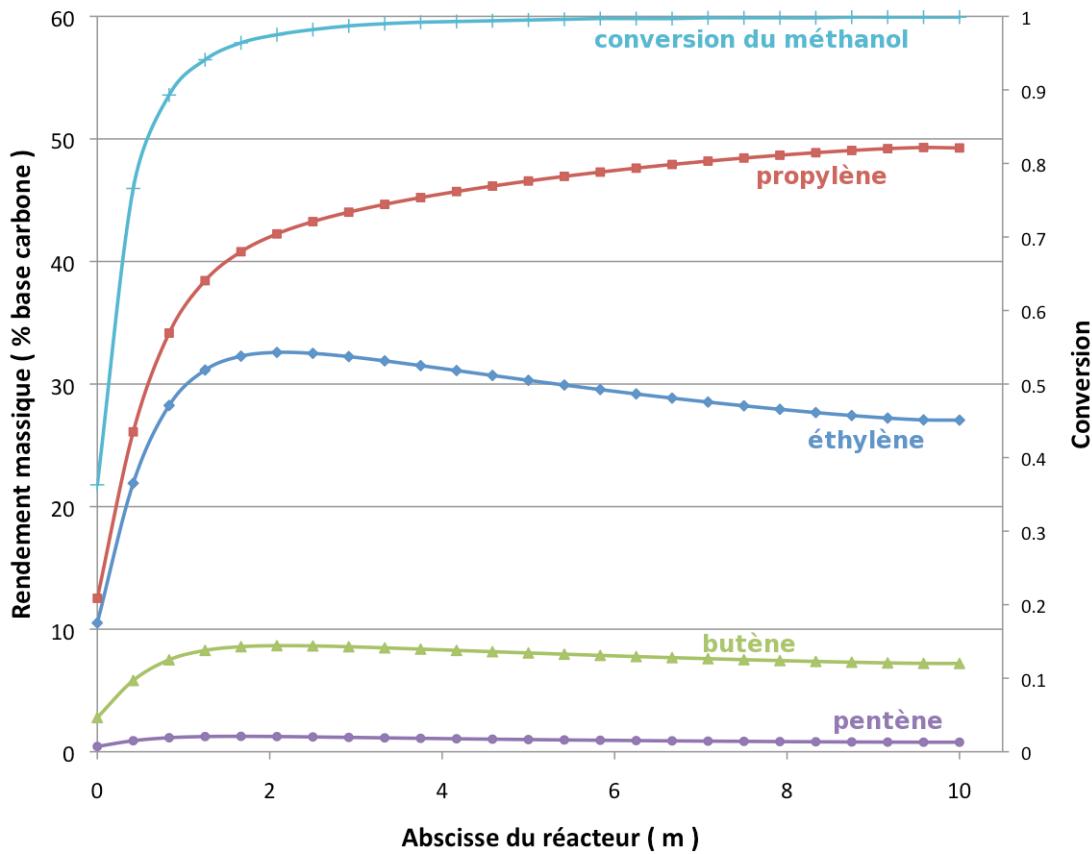


FIGURE 3.19 Évolution du rendement massique en alcènes le long du lit fluidisé ;  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $P_s = 1,5 \text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol

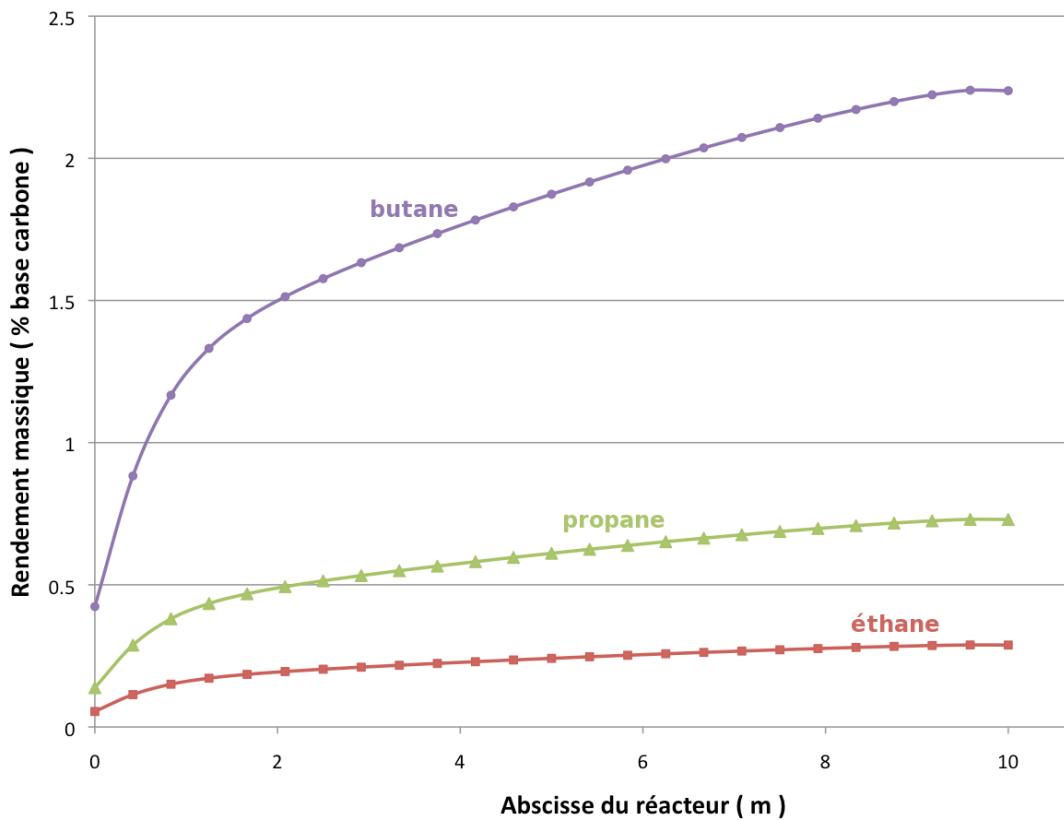


FIGURE 3.20 Évolution du rendement massique en alcanes le long du lit fluidisé ;  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $P_s=1,5\text{ atm}$  ; alimentation pure en méthanol

Ensuite, pour approfondir l'étude de l'influence des dimensions du réacteur, la variation de la longueur ou encore du diamètre de celui-ci apporte des informations supplémentaires. De plus, faire varier le diamètre du réacteur revient à modifier la vitesse superficielle du gaz. Les figures 3.21 et 3.22 représentent les résultats des variations de ces deux paramètres lors de simulations à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une alimentation pure en méthanol.

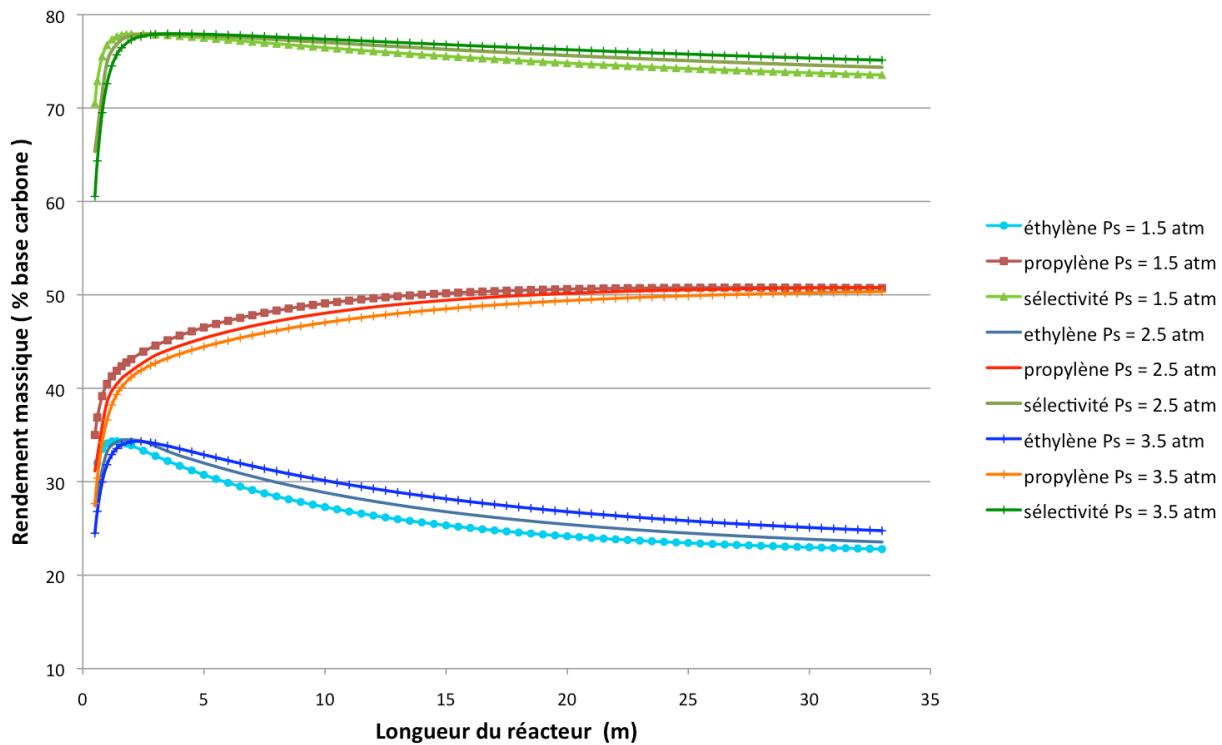


FIGURE 3.21 Évolution du rendement massique pour différentes pressions de sortie en fonction de la longueur du lit fluidisé ;  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; alimentation pure en méthanol ; WHSV = 3 - 7  $\text{h}^{-1}$

Le graphe ci-dessus est à interpréter sous deux angles car on peut y observer l'influence de la longueur du réacteur et de la pression. En effet, la simulation selon la longueur du réacteur a été répétée pour trois pressions différentes fixées en sortie du réacteur 1,5 atm, 2,5 atm et 3,5 atm. Le diamètre du réacteur est de 9 m pour cette simulation. Il est alors observé que la sélectivité en oléfines légères ainsi que les rendements massiques en éthylène et propylène passent par des valeurs optimales selon la vitesse de passage du gaz WHSV. Le rendement massique en éthylène tout comme la sélectivité est à son optimum pour un réacteur relativement court. Quant au rendement massique de propylène, il est à son optimum pour une plus grande longueur de réacteur et donc une plus petite vitesse de passage WHSV. Les dimensions du réacteur seront donc très différentes selon que le choix d'optimisation se porte sur le propylène ou sur l'ensemble éthylène + propylène.

De plus, en fonction de la longueur du réacteur, la pression imposée n'a pas les mêmes conséquences. Lorsque l'on se place à une vitesse de passage WHSV correspondant à un optimum de rendement, la sensibilité au changement de pression est minime et les courbes selon les différentes pressions ont tendance à se confondre. C'est en s'éloignant des valeurs optimales que les écarts se creusent selon la pression. Pour une longueur de réacteur plus courte que celle cor-respondant à la valeur optimale de rendement (ou sélec-tivité), les pressions supérieures à 1,5 atm minimisent la productivité alors qu'en choisis-sant un réacteur plus long, celles-ci améliore la productivité. Lors du design du lit fluidisé, le choix de la longueur du réacteur est donc un élément clé afin d'atteindre l'optimum désiré. Quant au choix de la pression opératoire, une valeur de 1,5 atm en sortie serait préférable pour atteindre l'optimum avec une longueur de réacteur minimisée. En effet, même si une pression inférieure à 1,5 atm réduirait encore la longueur optimale, la bar-rière de la valeur de 1 atm ne doit pas être approchée sachant qu'il y aura une perte de charge supplémentaire avec les équipements qui suivent le réacteur MTO. La réduction de longueur du réacteur, permise par un abaissement additionnel de la pression, est trop faible pour justifier un investissement dans un compresseur par exemple.

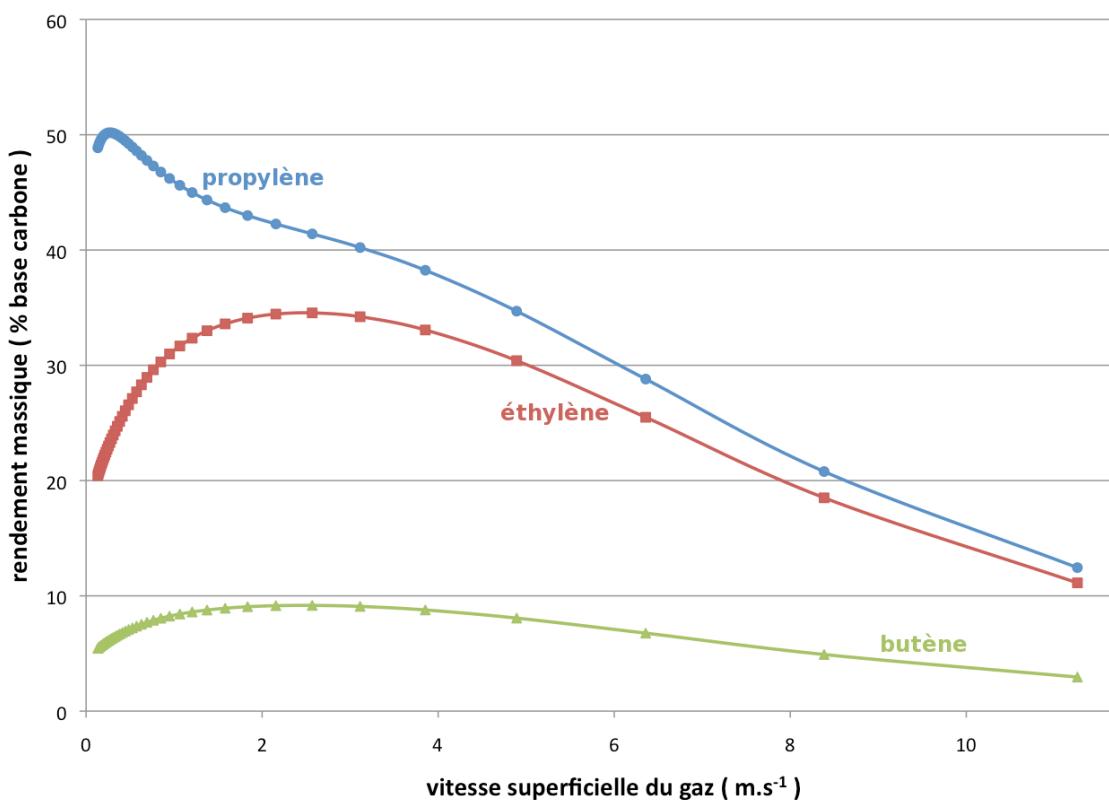


FIGURE 3.22 Évolution du rendement massique en oléfines légères en fonction de la vitesse superficielle du gaz  $u$  ;  $P_S = 2,5 \text{ atm}$  ;  $T = 400^\circ\text{C}$  ; alimentation pure en méthanol

La figure 3.22 témoigne de l'évolution des rendements massiques en alcènes légers selon la vitesse superficielle du gaz en sortie du réacteur. La variation de cette vitesse a été obtenue en faisant varier le diamètre du lit fluidisé. Les tendances observées lors de la variation de la longueur du réacteur sont ici confirmées.

Tout comme pour la figure 3.19, on retrouve le fait que le propylène est avantagé par un fort diamètre, soit une faible vitesse  $u$  ( $0,27 \text{ m.s}^{-1}$  pour l'optimum) et une faible vitesse de passage WHSV (correspondant à  $0,2 \text{ h}^{-1}$ ). Le rendement massique en éthylène quant à lui est rencontré pour une plus forte valeur de vitesse ( $2,56 \text{ m.s}^{-1}$ ) et donc un plus petit diamètre ( $5,5 \text{ m}$  pour une longueur fixée à  $13 \text{ m}$ ). Un optimum apparaît également pour le rendement du butène. Celui-ci se situe entre la valeur optimale pour le propylène et celle pour l'éthylène, ce qui peut être très intéressant en vue d'un recyclage efficace du butène.

(cf "Influence du recyclage des espèces C<sub>4</sub>").

Il est donc important de faire un choix dans le produit à optimiser. Pour obtenir un rendement massique optimal en propylène, le réacteur devra être plus long à diamètre fixé et plus large à longueur fixée que pour obtenir une production optimale en éthylène ou une sélectivité optimale en éthylène + propylène.

### 3.4.2 Design du réacteur selon le régime de fluidisation

Après l'étude des conditions opératoires maximisant les rendements en éthylène et propylène, c'est la performance du réacteur qui est analysée. L'objectif est de simuler différents régimes hydrodynamiques en réacteur à lit fluidisé et de placer celui-ci dans les conditions opératoires optimales trouvées précédemment tout en gardant un design réaliste.

Trois régimes hydrodynamiques sont considérés dans le cadre de ce travail de recherche : le régime turbulent, le régime de fluidisation rapide et le régime de transport homogène. Le régime turbulent est théoriquement possible en lit fluidisé classique tout comme en lit fluidisé circulant bien que cette dernière possibilité rencontre des problèmes de faisabilité technique vus en section 3.1.2, "Les régimes de fluidisation". Les deux autres régimes énoncés prennent place en lit fluidisé circulant car la recirculation du solide est nécessaire au maintien du lit pour les vitesses de gaz alors atteintes.

TABLEAU 3.2 Valeurs des différentes conditions à respecter pour un design réaliste

	<i>turbulence</i>	<i>fluidisation rapide</i>	<i>entraînement homogène</i>
u (en $\text{m.s}^{-1}$ )	< 0,8	< 2	*
D (en m )	< 10	< 10	< 4
L / D	1 - 1,5	1 - 1,5	1 - 1,5
$\epsilon$	0,6 - 0,8	0,8 - 0,99	> 0,99
CFR	< 3	< 3	< 3
$\Delta P$ (en atm )	< 1	< 1	< 1

Les contraintes communes aux réacteurs quelque soit le régime hydrodynamique appliquée concernent la perte de charge  $\Delta P$ , le ratio de recirculation du butène CFR et le ratio entre la longueur et le diamètre L / D. La fraction de vide  $\epsilon$  et la vitesse superficielle du gaz sont imposées par le régime hydrodynamique alors que les dimensions du réacteur sont guidées par le souci du respect d'une dimension raisonnable. Cependant, le diamètre du réacteur est directement lié à la vitesse superficielle d'entrée des gaz. Ainsi, lorsque la limite sur le diamètre est atteinte, il est possible de varier la longueur du réacteur afin d'atteindre la vitesse superficielle de gaz désirée. La vitesse relative gaz-solide pour les trois régimes étudiés est différente : elle évolue de manière croissante jusqu'à atteindre  $u_t$ . Le régime turbulent est caractérisé par une vitesse relative faible et une fraction de vide  $\epsilon$  inférieure à 0,8; la vitesse superficielle du gaz clé à ne pas dépasser est la vitesse de transport qui est fixée dans cette étude à  $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ . Pour ce qui est du régime de fluidisation rapide, la vitesse relative gaz-solide devient élevée tout comme la fraction de vide qui peut atteindre 0,99. La vitesse superficielle du gaz , alors reliée à la recirculation du solide (cf équation 3.12), est limitée par la valeur de  $2 \text{ m.s}^{-1}$ . Dès que cette dernière vitesse est dépassée, le lit est en régime de transport homogène dilué, le solide est alors en vitesse terminale de chute relativement au fluide.

Un choix est également effectué pour l'intervalle de valeur de la vitesse de passage WHSV du méthanol. Des valeurs de  $1,6 \text{ h}^{-1}$  à  $3,6 \text{ h}^{-1}$  permettent d'atteindre les optimums en éthylène et propylène selon Wu et al. (83). Elles sont également en accord avec les exigences de Total Petrochemicals. Il est donc accordé à cet intervalle une attention particulière.

L'analyse de sensibilité vis à vis des conditions opératoires a révélé l'existence de deux points stratégiques : maximisation du rendement massique en propylène et maximisation de la sélectivité en oléfines légères. Les deux ensembles de conditions opératoires correspondants seront donc testés pour les trois régimes hydrodynamiques décrits précédemment. Ceci aboutit ainsi à trois configurations de réacteur par point stratégique, soit six configurations de réacteur.

#### \* *Présentation du type de résultats obtenus*

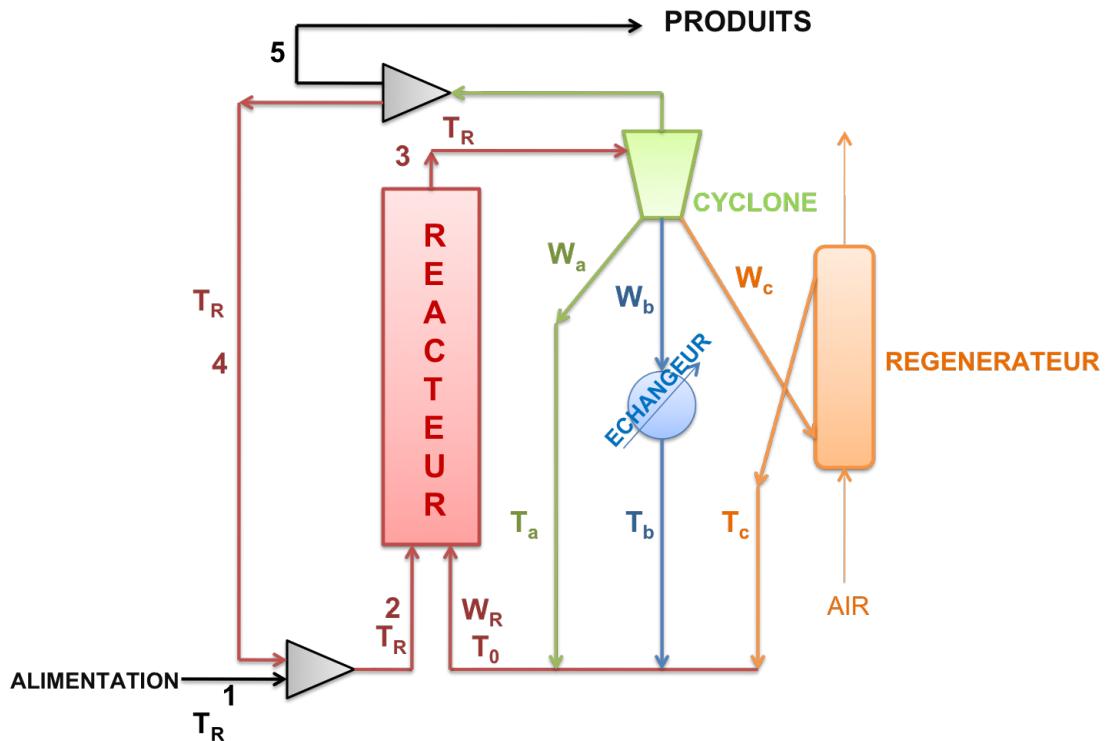
Les flux gazeux sont traités séparément des flux de solide comme le rappelle le schéma ci-dessous. Plus précisément, les flux 1, 2, 4 et 5 sont des flux gazeux et le flux 3 est un mélange gaz-solide. Le tableau 3.3 présente l'ensemble des résultats générés par le programme Fortran pour les flux 1, 2, 3, 4 et 5. À l'échelle industrielle, le temps d'opération classique pour Total Petrochemicals est de 8000 h par an; si l'on traite environ 1870 kton de méthanol par an, cela représente un flux molaire d'alimentation (flux 1) de  $2030 \text{ mol.s}^{-1}$ . De plus, une alimentation pure en méthanol est choisie pour l'étude du design du réacteur fluidisé. Dans l'exemple du tableau 3.3, une pression de 1,5 atm est fixée en sortie du réacteur avec un recyclage de 90 % des espèces C<sub>4</sub> produites (flux 5 = 10 % du flux 3). La séparation des espèces carbonées C<sub>4</sub> du reste des produits dans le but d'un recyclage (flux 4) est supposée idéale.

Afin d'établir les différents flux massiques de catalyseur nécessaires au maintien du réac-

teur, d'autres hypothèses ont été formulées. En voici un rappel avec la figure 3.7 représentée à nouveau ci-dessous. Tout d'abord, on assume l'isothermicité parfaite du lit fluidisé ainsi que le mélange idéal du catalyseur pour une activité bien distribuée. Deux températures stratégiques sont maintenues selon que l'on veuille optimiser la sélectivité en oléfines légères ou seulement la sélectivité en propylène, respectivement 406 °C et 376 °C. Le réacteur étant aussi adiabatique, la chaleur produite  $Q$  et devant être évacuée, est calculée par le programme Fortran (cf équation 3.24). Par ailleurs, le refroidissement du milieu réactionnel se fait par l'intermédiaire du refroidissement d'une partie du catalyseur (flux massique  $W_b$ ) à l'aide d'un échangeur de chaleur pouvant enlever les calories de manière à atteindre en sortie 200 °C ( $T_b$ ). De plus, le catalyseur au sein du réacteur est coké à hauteur de 0,25 %<sub>massique</sub> ( $Ck_R$ ), ce qui correspond à une activité de 94 %. Enfin, le régénérateur brûle le coke jusqu'à 0,05 %<sub>massique</sub> de la masse de catalyseur traitée ( $Ck_c$ ). Cette combustion amène le catalyseur traité (flux massique  $W_c$ ) à une température  $T_c$  de 600 °C. Les flux de catalyseur SAPO-34 sont donc les flux 0, a, b et c également représentés sur le schéma ci-dessous. Les flux massiques correspondants sont calculés selon l'exemple donné par la suite.

Résumons la situation :

- ce qui est calculé avec le programme Fortran :  $Q$ ,  $Ck_0$ ,  $W_R$ ,
- ce qui est choisi et/ou supposé :  $Ck_c$ ,  $Ck_R$ ,  $T_R$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,
- ce qui est calculé par la suite:  $W_a$ ,  $W_b$  et  $W_c$ .



Schématisation des différents flux clés du réacteur MTO, rappel de la figure 3.7

TABLEAU 3.3 Tableau des différents flux molaires , WHSV = 0,92 h<sup>-1</sup>,  $\epsilon_{moyen} = 0.71$  , u<sub>s</sub> = 1,5 m.s<sup>-1</sup>, conversion de 99.7 %

Paramètres	Flux 1	Flux 2	Flux 3	Flux 4	Flux 5
F <sub>tot</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	2030	2126.85	2802.70	96.85	2727.14
P (atm)	1.88	1.88	1.50	1.50	1.50
T (°C)	376	376	376	376	376
F <sub>MeOH</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	2030	2030	4.33	0	4.33
F <sub>DME</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	0.01	0	0.01
F <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	256.07	0	256.07
F <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	377.24	0	377.24
F <sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	57.30	63.66	57.30	6.37
F <sub>C<sub>5</sub>H<sub>10</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	4.04	0	4.04
F <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	15.42	0	15.42
F <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	3.84	0	3.84
F <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	5.97	0	5.97
F <sub>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	39.55	43.94	39.55	4.39
F <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	2020.24	0	2020.24
F <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	0	0	5.14	0	5.14

TABLEAU 3.4 Ensemble des flux massiques de catalyseur ,  $Q = 71 \text{ MW}$ ,  $u_s = 1,5 \text{ m.s}^{-1}$ , conversion de 99.7 %

Paramètres	Flux 0	Flux 3	Flux a	Flux b	Flux c
T (K)	-	376	376	200	600
$W_{\text{catalyseur}} (\text{kg.s}^{-1})$	6358.5	6358.5	4727.83	1090.20	540.47
Ck (%)	0.23	0.25	0.25	0.25	0.05
Activité (%)	95	94	94	94	99

Exemple de calcul de  $W_a$ ,  $W_b$  et  $W_c$  pour le réacteur à lit fluidisé rapide :

Les équations 3.35 à 3.39 sont utilisées afin d'obtenir les flux massiques de catalyseur  $W_a$ ,  $W_b$  et  $W_c$  nécessaires au maintien de l'activité et de la température du lit fluidisé.

Le flux massique  $W_c$  de catalyseur à régénérer est tout d'abord calculé à l'aide de  $W_R$ ,  $Ck_0$ ,  $Ck_R$  et  $Ck_c$ :

$$W_c = W_R \frac{Ck_R - Ck_0}{Ck_R - Ck_c} \quad (3.43)$$

A.N :

$$W_c = 6358,5 \frac{0,250 - 0,233}{0,250 - 0,05}$$

$$W_c = 540,47 \text{ kg.s}^{-1}$$

Ensuite, le flux massique  $W_b$  de catalyseur à refroidir pour maintenir une température  $T_R$  constante au sein du lit est calculé à partir de la chaleur produite  $Q$  et du flux massique  $W_c$  précédemment calculé :

$$W_b = \frac{Q - W_c Cps (T_R - T_c)}{Cps (T_R - T_b)} \quad (3.44)$$

A.N :

$$W_b = \frac{71.10^6 - 540,47 \times 1,003.10^3 (376 - 600)}{1,003.10^3 (376 - 200)}$$

$$W_b = 1090,20 \text{ kg.s}^{-1}$$

Enfin, le flux massique  $W_a$  de catalyseur pour la recirculation simple est issu du simple bilan de masse suivant:

$$W_a = W_R - (W_b + W_c) \quad (3.45)$$

A.N :

$$W_a = 6358,5 - (1090,20 + 540,47)$$

$$W_a = 4727,83 \text{ kg.s}^{-1}$$

Ainsi les tableaux de comparaison établis dans l'étude de design qui suit ont été construits à partir de toutes les informations des différents flux molaires et massiques venant d'être présentées. Le but est désormais d'atteindre, non pas le maximum de rendement mais l'optimum produit par un réacteur au design réaliste, c'est à dire remplitant les conditions du tableau 3.2, sous les conditions opératoires favorables déterminées dans la section "3.4.1 Influence des conditions opératoires".

#### \* *Éléments de design pour une sélectivité en éthylène + propylène optimale*

La maximisation de la sélectivité en éthylène + propylène est ici étudiée sous la base d'une comparaison entre les trois types de lit fluidisés décrits précédemment. Dans le tableau 3.5, le design du réacteur est évalué plus précisément alors que le tableau 3.6 permet d'avoir une vision plus globale des flux massiques nécessaires au maintien de la performance et de l'activité du réacteur (échangeur de chaleur et régénérateur).

TABLEAU 3.5 Éléments de design, optimisation de la sélectivité en  $C_2H_4 + C_3H_6$ ,  $T = 420^{\circ}C$

Paramètres	Lit turbulent	Lit fluidisé rapide	Transport homogène
longueur L (m)	0.90	4.40	37.80
diamètre D (m)	4.17	4.20	4.00
nombre de réacteur	10	4	1
$L / D$	0.21	1.05	-
WHSV ( $h^{-1}$ )	3.6	3.6	3.6
$u$ ( $m.s^{-1}$ )	0.8	2.0	8.9
$\epsilon$	0.65	0.83	0.92
$\Delta P$ (atm)	0.05	0.12	0.5
sélectivité * (%)	<b>84.00</b>	<b>84.12</b>	<b>83.99</b>
conversion (%)	99.5	99.6	99.4
catalyseur (kg)	65187	64825	64939
$G_s$ ( $kg.m^{-2}.^{-1}$ )	-	100	300
$W_R$ ( $kg.s^{-1}$ )	371	5552	3768
coke formé (%)	0.024	0.023	0.030
$C_2H_4$ (% <sub>m</sub> )	39.04	39.24	39.64
$C_3H_6$ (% <sub>m</sub> )	44.49	44.35	43.51
ratio en $C_3H_6 / C_2H_4$	1.14	1.13	1.10
$C_4H_8$ à $C_5H_{10}$ (% <sub>m</sub> )	2.98	3.06	3.29
$CH_4$ (% <sub>m</sub> )	2.79	2.80	2.81
$C_2H_6$ à $C_4H_{10}$ (% <sub>m</sub> )	2.01	1.54	1.23
*en $C_2H_4 + C_3H_6$			

Tout d'abord, afin de respecter les conditions de design fixées dans le tableau 3.2, il a été nécessaire de diviser les surfaces d'entrée obtenues pour atteindre la sélectivité optimale. Le diamètre D indiqué dans le tableau 3.5 correspond au diamètre de la surface d'entrée après division en plusieurs réacteurs dont le nombre est indiqué en première ligne du tableau. On se retrouve ainsi avec 4 réacteurs pour le lit fluidisé rapide et un seul réacteur pour le lit entraîné. Dans le cas du lit fluidisé turbulent, le nombre de réacteur à utiliser afin de respecter le ratio  $L / D$  minimum de 1 n'est pas précisé tellement sa valeur excessive le rend non pertinent. Avec 10 réacteurs en régime turbulent, on n'atteint qu'un ratio  $L/D$  de 0,21. Une préférence se distingue donc déjà pour les lits fluidisés rapide et transporté en ce qui concerne le nombre de réacteurs sur la base du respect du ratio  $L/D$  fixé dans les conditions du tableau 3.2. En effet, multiplier le nombre de réacteurs augmente la quantité d'équipements secondaires mais la conservation d'une grande surface d'entrée peut représenter des complications, notamment pour la distribution du solide dans le réacteur. Un nombre de réacteur trop élevé n'est surtout pas envisageable du moment où la sélectivité atteinte est sensiblement la même entre les trois régimes de fluidisation étudiés. Quatre réacteurs fluidisés rapide permettent d'obtenir une sélectivité en éthylène + propylène de 84,12 % légèrement supérieure à celle obtenue avec un seul riser aux dimensions acceptables. Globalement, plus la vitesse superficielle du gaz augmente (selon le régime), plus il est possible de réduire la surface d'entrée. Il faut alors cependant rallonger la longueur du réacteur afin de conserver une performance analogue.

La fraction de vide augmente de la turbulence à l'entraînement homogène et correspond bien aux intervalles fixés par les trois régimes. La perte de charge croît également car l'augmentation de la fraction de vide ne suffit pas à contrebalancer la forte croissance de la longueur de réacteur entre les trois régimes hydrodynamiques. Par ailleurs, le flux net d'alimentation en solide  $G_s$  augmente pour maintenir le lit au fur et à mesure que la vitesse superficielle du gaz se renforce. La fraction de vide  $\epsilon$  est fonction de cette recirculation en solide et de la vitesse superficielle du gaz selon la formule de Patience (65).

L'augmentation de  $G_s$  ne se retranscrit pas par une croissance similaire de la quantité de catalyseur à recirculer. Ceci est dû aux surfaces totales d'entrée très différentes entre le lit fluidisé turbulent ( $55,4 \text{ m}^2$ ) et le lit entraîné ( $12,6 \text{ m}^2$ ).

Sur l'intervalle de vitesse de passage WHSV de  $1,6 \text{ h}^{-1}$  à  $3,6 \text{ h}^{-1}$ , c'est un optimum de sélectivité qui a été atteint et non un maximum. On se situe sur la pente croissante de l'évolution de la sélectivité en fonction de WHSV selon la figure 3.21, tout proche du maximum. La sélectivité massique entre la fluidisation rapide et le transport homogène est sensiblement la même, mais ce qui change par contre concerne la proportion entre l'éthylène et le propylène. La configuration du lit fluidisé circulant en régime de fluidisation rapide favorise plus fortement le propylène. Ceci se reflète dans la valeur du ratio propylène / éthylène qui est alors de 1,13. La configuration en lit fluidisé circulant rapide semble présenter une bonne solution à la maximisation de la sélectivité en éthylène + propylène tout en gardant une production forte en propylène.

TABLEAU 3.6 Tableau des différents flux massiques de catalyseur à traiter, cas optimum sélectivité en  $C_2H_4 + C_3H_6$ ,  $T = 420 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Paramètres	Turbulence	Fluidisation rapide	Transport homogène
$Q (\text{MJ.s}^{-1})$	79	68	65
$Ck_0 (\%)$	0.226	0.227	0.220
$Ck_c (\%)$	0.05	0.05	0.05
$W_R (\text{kg.s}^{-1})$	371	5552	3768
$Ck_R (\%)$	0.25	0.25	0.25
$T_R (\text{ }^{\circ}\text{C})$	420	420	420
$T_b (\text{ }^{\circ}\text{C})$	200	200	200
$T_c (\text{ }^{\circ}\text{C})$	600	600	600
$W_c (\text{kg.s}^{-1})$	7 (2 %)	639 (12 %)	565 (15 %)
$W_b (\text{kg.s}^{-1})$	364 (98 %)	830 (15 %)	757 (20 %)
$W_a (\text{kg.s}^{-1})$	-	4083 (73 %)	2446 (35 %)

En se situant à  $420 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour se placer à l'optimum de sélectivité en éthylène + propylène, on obtient les résultats présentés dans le tableau 3.6 précisant les différents flux massiques calculés pour chaque configuration de réacteur. Dans le cas du lit fluidisé turbulent, la boucle de recirculation simple (flux a) n'est pas active. En effet, en régime turbulent, la fraction de vide  $\epsilon$  est calculée sur la base de l'équation de King et ne dépend pas du flux de recirculation net en solide  $G_s$ . La turbulence est un état où le solide n'est pas entraîné de manière à constituer un lit circulant. Une certaine quantité de catalyseur doit tout de même être évacuée aux vues du refroidissement de celui-ci et de sa régénération. Les quantités de solide à traiter dans le cas du lit fluidisé turbulent sont donc bien inférieures à celles des deux autres régimes. Ensuite, on constate que la quantité de catalyseur à simplement recirculer, pour les lit fluidisé rapide et en transport homogène dilué, est d'un

ordre de grandeur dix fois plus grand que la quantité de catalyseur à traiter. Ce flux massique important de solide est nécessaire au maintien du régime hydrodynamique dans le lit. Globalement, on peut voir que les mêmes flux massiques diminuent entre le régime de fluidisation rapide et le régime de transport homogène dilué mais les quantités de catalyseur à traiter restent tout de même proches. C'est la valeur du flux massique de recirculation simple (flux a) qui diminue vraiment. En effet, la fraction de vide  $\epsilon$  augmentant de 0,7 à 0,91 et le diamètre du réacteur diminuant également, la quantité de catalyseur à traiter par seconde est plus faible bien que la recirculation nette de solide  $G_S$  augmente. Finalement, dans chaque cas, la quantité de catalyseur à recirculer  $W_a$  est plus forte que la quantité de catalyseur à refroidir  $W_b$  qui est elle-même plus forte que la quantité de catalyseur à régénérer  $W_c$ .

Après étude des deux tableaux ci-dessus, il est conclu que le lit fluidisé turbulent offre la meilleure sélectivité en oléfines légères mais il est exclu car son ratio L/D reste trop faible même en multipliant considérablement le nombre de réacteurs, ce qui n'est pas souhaité. Le lit fluidisé en régime de fluidisation rapide présente une sélectivité en oléfines légères supérieure à celle obtenue avec le lit en transport homogène dilué. Cependant, ceci se fait avec un plus grand nombre de réacteurs (4) pour respecter le ratio L/D entre 1 et 1,5 désiré par Total Petrochemicals. Ainsi, vu la petite différence de performance entre les deux derniers régimes, décider du réacteur le plus adéquat revient à choisir ce qui est le mieux entre quatre petits réacteurs en parallèle ou bien un long réacteur avec une perte de charge plus importante.

#### \* *Éléments de design pour un rendement massique en propylène optimal*

En se plaçant à la température stratégique de 376 °C, on se situe à l'optimum de température pour le rendement en propylène. Tout comme précédemment, trois régimes de

fluidisation sont comparés et les résultats sont regroupés en deux tableaux. Le tableau 3.7 décrit les éléments de design du lit fluidisé ainsi que la performance associée. Le tableau 3.8 quant à lui présente les différents flux massiques de catalyseur à traiter associés à ces mêmes réacteurs.

TABLEAU 3.7 Éléments de design, optimisation du rendement massique en propylène, T = 376 °C

Paramètres	Turbulence	Fluidisation rapide	Transport homogène
longueur L (m)	2.16	9.8	66
diamètre D (m)	4.02	8.04	4.00
nombre de réacteur	10	1	1
L / D	0.54	1.22	-
WHSV (h <sup>-1</sup> )	1.6	1.6	1.6
u (m.s <sup>-1</sup> )	0.8	2.0	8.2
ε	0.65	0.82	0.91
ΔP (atm)	0.11	0.28	1.12
sélectivité * (%)	81.58	81.69	81.13
conversion (%)	99.8	99.7	99.3
catalyseur (kg)	145852	147879	145872
G <sub>s</sub> (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	-	100	300
W <sub>R</sub> (kg.s <sup>-1</sup> )	510	5582	3768
coke formé (%)	0.028	0.027	0.04
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (% <sub>m</sub> )	27.83	28.53	30.41
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (% <sub>m</sub> )	<b>53.43</b>	<b>52.80</b>	<b>50.01</b>
ratio en C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.92	1.85	1.64
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> à C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (% <sub>m</sub> )	2.89	3.09	3.82
CH <sub>4</sub> (% <sub>m</sub> )	0.75	0.76	0.76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> à C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (% <sub>m</sub> )	2.95	2.25	1.89
*en C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			

D'après le tableau 3.7, comme prévu lors de l'étude de l'influence des conditions opéra-

toires, l'atteinte de l'optimum de rendement massique en propylène nécessite une quantité supérieure au cas précédent de catalyseur pour respecter les critères limites de design (L/D, WHSV, ...) et les conditions liées au régime hydrodynamique ( $\epsilon$ ,  $u$ ). De la même manière que pour la maximisation de la sélectivité, l'optimum atteint n'est pas un maximum. En effet, l'atteinte du maximum de rendement massique en propylène n'est possible que pour une vitesse de passage WHSV inférieure à  $1,6 \text{ h}^{-1}$ , ce qui sort du domaine qui a été fixé. On parle donc d'optimum pour les conditions opératoires désirées.

Afin de respecter le ratio L / D entre 1 et 1,5, la surface d'entrée est à nouveau à diviser en plusieurs réacteurs dans le cas du régime turbulent. Avec 10 réacteurs de 4,02 m de diamètre et 2,16 m de longueur, on n'obtient qu'un rapport L/D trop faible de 0,54. Il faudrait ainsi 30 réacteurs pour espérer rencontrer le critère  $L/D = 1$ . Bien que le rendement massique en propylène obtenu avec le lit fluidisé turbulent soit le plus élevé (53,43 %), le trop grand nombre de réacteurs nécessaire à son obtention en fait un critère éliminatoire. Pour les deux autres types de réacteur, un seul lit suffit à atteindre la valeur optimale tout en respectant les conditions imposées. C'est cependant le réacteur à lit fluidisé rapide qui retient à nouveau l'attention avec le rendement massique en propylène le plus élevé (52,80 %) avec un réacteur plus court. Le ratio des rendements massiques propylène / éthylène est alors de 1,85. Il faut tout de même noter que la quantité totale de catalyseur à recycler est nettement supérieure même si le flux net de recirculation de solide G<sub>s</sub> est de  $100 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Malgré cela, le lit fluidisé rapide est le plus indiqué selon l'étude qui est faite ici, respectant toutes les conditions de design réaliste décidées auparavant. Dans ce cas du régime de fluidisation rapide, en se détachant des contraintes fixées sur la vitesse de passage WHSV, on peut accéder à une valeur de rendement massique encore supérieure en propylène. Le maximum de rendement massique en propylène pouvant être atteint, tout en respectant une perte de charge de moins de 1 atm pour éviter l'achat d'un compresseur et une vitesse superficielle de sortie du gaz de  $2 \text{ m.s}^{-1}$ , est de 57,55 % (base carbone) pour un WHSV de  $0,47 \text{ h}^{-1}$ . Si l'on décide de recycler l'éthylène en plus

du butène, le rendement massique en propylène atteint **72,2 %** en respectant les mêmes conditions.

Enfin, en comparant les deux tableaux dans le cas du réacteur à lit fluidisé rapide, il faut considérer que 83 054 kg (147879 - 64 825) de catalyseur supplémentaire sont nécessaires afin de réaliser 8,35 % en plus sur le rendement massique en propylène par rapport au cas où c'était la sélectivité en éthylène + propylène qui était optimisée. La question alors à se poser est celle du compromis entre productivité, taille du réacteur et nombre de réacteurs : l'investissement additionnel est-il contrebalancé par la marge additionnelle ? Une étude économique est ainsi nécessaire à la réelle prise de décision quant au type de réacteur ainsi qu'aux conditions opératoires à choisir.

TABLEAU 3.8 Tableau des différents flux massiques de catalyseur à traiter, cas optimum propylène

Paramètres	Lit turbulent	Lit fluidisé rapide	Transport homogène
$Q (\text{MJ.s}^{-1})$	85	74	73
$Ck_0 (\%)$	0.222	0.223	0.210
$Ck_c (\%)$	0.05	0.05	0.05
$W_R (\text{kg.s}^{-1})$	510.42	5582	3768
$Ck_R (\%)$	0.25	0.25	0.25
$T_R (\text{° C})$	376	376	376
$T_b (\text{° C})$	200	200	200
$T_c (\text{° C})$	600	600	600
$W_c (\text{kg.s}^{-1})$	13 (3 %)	781 (14 %)	753 (21 %)
$W_b (\text{kg.s}^{-1})$	497 (97 %)	1414 (25 %)	1373 (36 %)
$W_a (\text{kg.s}^{-1})$	-	3387 (61 %)	1642 (43 %)

En ce qui concerne les résultats du tableau 3.8, les mêmes hypothèses que celles formulées dans le cas de l'optimisation de la sélectivité en éthylène + propylène sont appliquées. Par des calculs analogues à celui présenté au travers des équations 3.43 à 3.45, les flux massiques  $W_a$ ,  $W_b$  et  $W_c$  sont obtenus. Les mêmes tendances ressortent pour ce qui est de la comparaison entre les différents régimes. L'intérêt se porte donc plutôt sur une comparaison entre les deux cas d'optimisation.

Tout d'abord, on remarque que la quantité de catalyseur SAPO-34 à mobiliser pour l'obtention d'un rendement optimal en propylène est supérieure comme le laissait supposer l'utilisation d'une vitesse de passage plus faible ( $1,6 \text{ h}^{-1}$  contre  $3,6 \text{ h}^{-1}$ ). Par ailleurs, la chaleur produite  $Q$  constitue un paramètre sensiblement supérieur au premier cas d'optimisation ; Il en découle un flux massique de catalyseur à refroidir  $W_b$  également plus élevé.

Pour ce qui est du choix du réacteur, si l'on considère le lit fluidisé rapide pour lequel une préférence est donnée, les quantités de catalyseur à régénérer  $W_c$  présentent une faible différence entre les deux cas d'optimisation. De plus, avec une quantité supérieure en catalyseur à refroidir et une quantité inférieure de catalyseur à simplement recirculer, les résultats des flux massiques dans le cas de l'optimisation du rendement en propylène n'offrent aucun critère décisif dans l'optique d'un choix de conditions opératoires. Cependant, rien ne vient contredire le fait que le réacteur à lit fluidisé en régime de fluidisation rapide semble être le mieux indiqué pour le procédé MTO sur SAPO-34.

Par ailleurs, le design proposé, en faisant intervenir trois boucles de circulation de catalyseur, offre une flexibilité précieuse lors d'études comme celle-ci où les données expérimentales sont rares. Si la performance du réacteur attendue n'est pas rencontrée, les hypothèses émises peuvent être erronées mais facilement réadaptées. Dans le cas d'une revue à la baisse de la capacité du régénérateur, il faudra traiter plus de catalyseur pour obtenir la même activité, soit une augmentation du flux massique  $W_c$ . De plus, si la température de sortie du catalyseur après passage dans l'échangeur de chaleur est supérieure

à 200 °C, il faudra refroidir plus de catalyseur pour évacuer les calories générées par le milieu réactionnel, soit une augmentation du flux massique  $W_b$ . Enfin, si l'on constate une différence dans la fraction de vide  $\epsilon$ , paramètre important dans la définition du régime hydrodynamique, il suffira de recirculer plus de solide sans avoir à le traiter, soit une augmentation du flux massique  $W_a$ .

#### \* *Cas particulier du régime de transport homogène en phase diluée*

Dans le cas du réacteur en régime de transport homogène en phase diluée, le modèle "piston + dispersion axiale" a été utilisé pour générer les résultats des tableaux précédents. Cette hypothèse est remise en question en simulant l'optimisation de la sélectivité et du rendement en propylène pour ce même régime hydrodynamique en utilisant un modèle piston simple. Les résultats pour les deux optimisations sont mis en comparaison dans les tableaux 3.9 et 3.10.

On remarque que dans les deux cas, qu'entre le cas "piston + dispersion axiale" et le cas "piston", la longueur de réacteur pour obtenir la même vitesse de passage WHSV nécessite d'être un peu plus grande. La fraction de vide augmente légèrement ce qui fait que la perte de charge reste la même. En éliminant le phénomène de dispersion axiale, la conversion s'améliore et la sélectivité en oléfines légères se renforce avec l'augmentation du rendement en éthylène tout comme du rendement en propylène.

TABLEAU 3.9 Optimisation du rendement massique en sélectivité en oléfines légères pour deux hypothèses concernant le régime de transport homogène en phase diluée

Paramètres	Dispersion axiale	Piston classique
longueur L (m)	37.80	38.1
diamètre D (m)	4.00	4.00
nombre de réacteur	1	1
WHSV (h <sup>-1</sup> )	3.6	3.6
u (m.s <sup>-1</sup> )	8.90	8.93
ε	0.92	0.93
ΔP (atm)	0.5	0.5
sélectivité * (%)	<b>83.99</b>	<b>84.75</b>
conversion (%)	99.4	99.4
catalyseur (kg)	64939	64842
G <sub>s</sub> (kg.m <sup>-2</sup> . <sup>-1</sup> )	300	300
W <sub>R</sub> (kg.s <sup>-1</sup> )	3768	3768
coke formé (%)	0.030	0.028
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (% <sub>m</sub> )	39.64	40.02
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (% <sub>m</sub> )	43.51	44.26
ratio en C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.10	1.11
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> à C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (% <sub>m</sub> )	3.29	3.28
CH <sub>4</sub> (% <sub>m</sub> )	2.81	2.83
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> à C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (% <sub>m</sub> )	1.23	1.32
*en C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		

TABLEAU 3.10 Optimisation du rendement massique en propylène en régime de transport homogène en phase diluée

Paramètres	Dispersion axiale	Piston classique
longueur L (m)	66	67
diamètre D (m)	4.00	4.00
nombre de réacteur	1	1
WHSV (h <sup>-1</sup> )	1.6	1.6
u (m.s <sup>-1</sup> )	8.20	8.26
ε	0.91	0.92
ΔP (atm)	1.12	1.12
sélectivité * (%)	81.13	82.63
conversion (%)	99.3	99.5
catalyseur (kg)	145872	146151
G <sub>s</sub> (kg.m <sup>-2</sup> . <sup>-1</sup> )	300	300
W <sub>R</sub> (kg.s <sup>-1</sup> )	3768	3768
coke formé (%)	0.04	0.038
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (% <sub>m</sub> )	30.41	30.69
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (% <sub>m</sub> )	<b>50.01</b>	<b>51.49</b>
ratio en C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.64	1.68
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> à C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (% <sub>m</sub> )	3.82	3.77
CH <sub>4</sub> (% <sub>m</sub> )	0.76	0.78
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> à C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (% <sub>m</sub> )	1.89	2.02
*en C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		

### \* Résultats de la simulation avec structure coeur-anneau

Le tableau 3.11 résume les résultats importants de la simulation du cas d'optimisation de la sélectivité en propylène en conservant les dimensions de réacteur trouvées en régime de fluidisation rapide (cf tableau 3.7) mais cette fois-ci pour le modèle coeur-anneau.

TABLEAU 3.11 Résultats de simulation pour la structure coeur-anneau en fluidisation rapide,  $T = 376 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $K_g = 1.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$

Caractéristiques coeur-anneau (CA)		
	LFR	CA
$\epsilon_{\text{avg}}$	0,69 - 0,75	
$\epsilon_c$	0,92 - 0,95	
$R / R_c$	0,76 - 0,82	
Comparaison	LFR	CA
conversion (%)	99.7	97.2
WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	1.6	1.1
catalyseur (tonnes)	148	193
propylène (% <sub>mas</sub> )	52.8	46.3
éthylène (% <sub>mas</sub> )	28.5	31.9
sélectivité (% <sub>mas</sub> )	81.7	80.4

Comme on peut le constater dans le tableau 3.11, il y a une diminution de conversion entre les deux modèles de fluidisation rapide ainsi qu'une diminution du rendement massique en propylène par rapport à l'optimisation faite dans le tableau 3.7. La masse de catalyseur nécessaire augmente et fait ainsi décroître la vitesse de passage WHSV. En effet, l'hydrodynamique du réacteur change entre le modèle simple "piston + dispersion axiale" et le modèle coeur-anneau. Avec le modèle "coeur-anneau", pour obtenir la même conversion de 99,7 % qu'en lit fluidisé rapide classique, il est nécessaire d'augmenter la longueur

du réacteur de plus de 50 %. Ainsi une différence de conversion d'environ 2% entraîne des changements considérables quant à la quantité de catalyseur nécessaire à son achèvement. Ce fait se recoupe avec ce qui a été établi en figure 3.18 en observant la variation de la conversion en méthanol avec la quantité de catalyseur. Il faut donc un réacteur plus grand et plus de catalyseur avec le modèle cœur-anneau pour atteindre la même conversion. Ceci est dû au fait que la région du cœur est très diluée par rapport à l'anneau où la fraction de vide est celle au minimum de fluidisation et où la productivité est très faible malgré la grande quantité de catalyseur.

Les valeurs du tableau 3.11 ont été calculées pour une simulation du modèle cœur-anneau avec un coefficient de transfert de masse  $K_g$  de  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ . Sachant que cette valeur constitue une hypothèse, une étude sur l'influence de ce paramètre est présentée en tableau 3.12.

TABLEAU 3.12 simulation des résultats de la structure cœur-anneau pour différents coefficients de transfert de masse  $K_g$ ,  $T = 376^\circ\text{C}$

	$K_g = 0.2 \text{ m.s}^{-1}$	$K_g = 0.1 \text{ m.s}^{-1}$	$K_g = 0.05 \text{ m.s}^{-1}$	$K_g = 0.001 \text{ m.s}^{-1}$
$\epsilon_{avg}$	0.73	0.73	0.74	0.75
conversion (%)	97.7	97.5	97.4	97.2
catalyseur (tonnes)	195.7	195.4	194.5	192.5
propylène (% <sub>mas</sub> )	51.2	49.3	47.7	46.2

Lorsque  $K_g$  diminue, cela signifie qu'on limite de plus en plus le transfert de réactifs vers l'anneau où le catalyseur est présent avec une fraction de vide de 0,41 (correspondant au minimum de fluidisation). L'anneau constitue ainsi une grande quantité de catalyseur. Plus le coefficient de transfert de masse diminue, plus l'on prive le méthanol de la ma-

jeure partie du catalyseur, plus sa conversion décroît donc. Cela revient à ne considérer que le coeur de la structure comme milieu réactionnel. Par ailleurs, en faisant tendre  $K_g$  vers les plus petites valeurs comme  $1.10^{-3}$ , les changements sur la conversion et le reste des paramètres deviennent à peine perceptibles. Une valeur limite est atteinte correspondant à productivité du coeur seul.

Il est ainsi préférable d'éviter la formation d'une structure cœur-anneau dans le cas du régime de fluidisation rapide. Ceci peut être effectué en recirculant plus de particules solide, c'est à dire en augmentant le flux net de recirculation  $G_S$  autant que permis, afin de conserver un lit stable.

### 3.5 Alternative pour le schéma réactionnel

L'étude de l'influence des conditions opératoires a révélé certains manques d'adéquation entre les résultats selon le modèle cinétique proposé et les résultats relatés dans la littérature scientifique. Dans le souci d'un meilleur reflet de l'influence d'un changement dans l'alimentation en eau ou encore dans la pression partielle en méthanol, un nouveau schéma cinétique est proposé. Dans cette nouvelle configuration, l'intermédiaire  $C_S$  produit une molécule d'oléfine et un autre intermédiaire noté  $C_S^*$ .

**Proposition additionnelle :**  $C_S \longrightarrow$  oléfine +  $C_S^*$  :

Comme on peut le constater sur la figure 3.23 illustrant la formation de l'éthylène, la réaction fait intervenir deux intermédiaires,  $C_S$  et  $C_S^*$ . L'intermédiaire  $C_S^*$  résulte de la perte d'un groupement méthyl de l'intermédiaire  $C_S$  après génération d'une molécule d'oléfine.  $C_S$  peut être produit à nouveau à partir de  $C_S^*$ . Ceci est possible par une reméthylation grâce au méthanol ou au DME ayant diffusé au sein des pores de SAPO-34. Cette propo-

sition de mécanisme est inspirée de la méthylation exocyclique décrite par Haw et al. (45). Les échanges d'ions  $\text{CH}_3^+$  et  $\text{H}^+$  adsorbés à la surface du catalyseur (68) rendraient possible ce mécanisme.

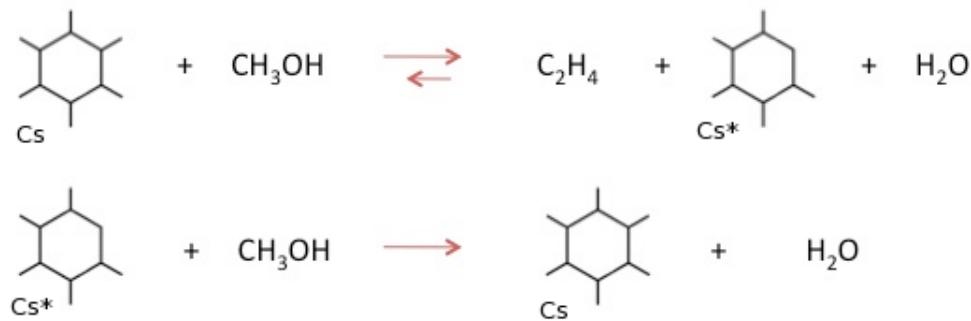
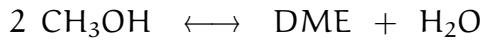


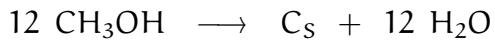
FIGURE 3.23 Alternative proposée pour la formation de l'éthylène à partir de Cs

Les étapes de déshydratation du méthanol et de formation du coke n'ont pas été révisées. C'est la formation des oléfines qui est donc modifiée. Cette proposition alternative est donc plus complexe et englobe 18 réactions faisant intervenir 15 espèces :

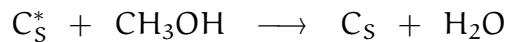
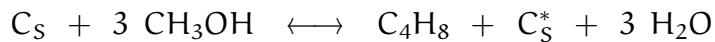
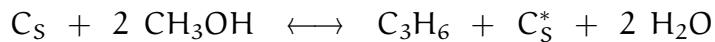
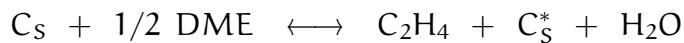
Déshydratation du méthanol :



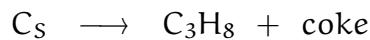
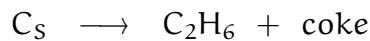
Formation de l'intermédiaire "hydrocarbon pool" :



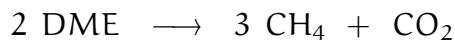
Formation des oléfines :



Formation des alcanes et du coke :



Décomposition du méthanol :



Toutes les réactions sont regroupées en annexe B où les réactions réversibles ont été dé-doublées comme pour le premier schéma cinétique proposé. Cette proposition alternative comptabilise ainsi 26 réactions.

Cette proposition diffère par le fait que l'intermédiaire  $C_S$  ne se craque pas en alcènes comme dans le précédent schéma mais c'est par la perte de groupement méthyl et la production d'un nouvel intermédiaire  $C_S^*$  que les composés sont produits. En plus de ce second intermédiaire, de l'eau est produite. Ceci permet d'espérer observer un effet sur la productivité lors du changement en alimentation en eau.

## CONCLUSION

Ce projet de recherche a débuté par l'étude des phénomènes se déroulant à l'échelle moléculaire en modélisant la cinétique de conversion du méthanol en oléfines. Mais il a également permis d'évoluer jusqu'à l'échelle industrielle lors du choix d'un design de réacteur à lit fluidisé répondant à des performances précises concernant les oléfines légères, c'est-à-dire l'éthylène et le propylène. Les questions posées en introduisant ce mémoire ont ainsi trouvé des réponses tout au long de l'étude.

L'hypothèse initiale concernant le mécanisme réactionnel a été le choix d'un modèle "hydrocarbon pool" qui a permis d'établir un schéma de seize réactions auxquelles est associée une cinétique du premier ordre. Par comparaison avec quelques données expérimentales issues de la littérature scientifique, des valeurs ont pu être trouvées pour les constantes cinétiques  $k_{ri}$  et les énergies d'activation  $Ea_i$ . Cependant, le manque de certitudes concernant l'équilibre réactionnel de la déshydratation du méthanol ou encore concernant l'influence de l'eau sur la productivité, laisse penser que des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer la légitimité d'un des deux schémas cinétiques proposés. Par ailleurs, une cinétique de désactivation a également été établie selon une décroissance exponentielle, fonction du pourcentage de coke présent sur le catalyseur SAPO-34. La désactivation est très importante car elle fournit des informations capitales quant au choix du réacteur adapté à l'unité MTO. Il a été trouvé que le catalyseur SAPO-34 atteint 10 % de son activité au minimum au bout de 40 minutes pour une vitesse de passage WHSV du méthanol de  $1,5 \text{ h}^{-1}$ . Ceci représente une durée beaucoup trop faible pour envisager une opération du procédé MTO dans un réacteur à lit fixe. C'est donc le design d'un réacteur à lit fluidisé, présentant de nombreux avantages quant à la stabilité thermique tout comme la régénération du catalyseur, qui a été effectué.

L'étude de l'influence des conditions opératoires a mis en évidence la température, la quantité de catalyseur et le recyclage des oléfines non désirées comme facteurs clés à

maîtriser pour maximiser la production des oléfines légères. Globalement, l'atteinte d'un optimum de rendement en propylène nécessite un réacteur plus grand que si l'on cherche à maximiser la sélectivité en éthylène + propylène. Même si la société Total Petrochemicals est plus particulièrement intéressée par la production de propylène, il est important d'évaluer les différences de coût d'investissement entre les deux réacteurs des deux cas d'optimisation présentés afin de déterminer si une marge additionnelle est possible.

Quelque soit le choix effectué par Total Petrochemicals, le réacteur en régime de fluidisation rapide semble le mieux indiqué selon le modèle "piston + dispersion axiale" utilisé pour la modélisation numérique du réacteur. Cependant, la connaissance de la possibilité de formation d'une structure cœur-anneau lors de la fluidisation rapide, a poussé à étudier l'influence de cette structure sur la productivité en oléfines. Ainsi, la conversion du méthanol dans le réacteur avec une configuration cœur-anneau est moindre et oblige à augmenter considérablement les dimensions du lit pour regagner la conversion obtenue avec une fluidisation rapide selon le modèle "piston + dispersion axiale". Il est donc recommandé de recirculer le plus de solide possible pour conserver la stabilité d'une phase dense surmontée d'une région plus diluée en régime de fluidisation rapide.

## Références

- [1] ABRAHA, M. (2001). Methanol to Olefins: Enhancing Selectivity to Ethylene and Propylene Using SAPO-34 and Modified SAPO-34. Thèse de doctorat, Texas A and M University.
- [2] AGUAYO, A. T., DEL CAMPO, A. E. S., GAYUBO, A. G., TARRO, A. et BILBAO, J. (1999). Deactivation by coke of a catalyst based on saPO-34 in the transformation of methanol into olefins. J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 315–321.
- [3] ALPEROWICZ, N. (2002). Methanol-to-olefins complex planned for nigeria. Chemical Week, 164, 14.
- [4] ALWAHABI, S. M. (2003). Conversion of methanol to light olefins on SAPO-34. Thèse de doctorat, Texas A and M University.
- [5] ALWAHABI, S. M. et FROMENT, G. F. (2004). Single event kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on saPO-34. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 5098–5111.
- [6] ARSTAD, B., NICHOLAS, J. B. et HAW, J. F. (2003). Theoretical study of the methylbenzene side-chain hydrocarbon pool mechanism in methanol to olefin catalysis. J. Am. Chem. Soc., 126, 2991–3001.
- [7] BERCIC, G. et LEVEC, J. (1992). Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1035–1040.
- [8] BI, H. T. et FAN, L.-S. (1991). Regime transitions in gas-solid fluidized beds. AIChE Annual Meeting.
- [9] BI, H. T. et GRACE, J. R. (1994). Transition from bubbling to turbulent fluidization. AIChE Annual Meeting.

- [10] BI, H. T. et GRACE, J. R. (1995). Flow regime diagrams for gas-solid fluidization and upward transport. *Int. J. Multiphase Flow*, 21, 1229–1236.
- [11] BI, H. T., GRACE, J. R. et ZHU, J. X. (1995). Regime transitions affecting gas-solids suspensions and fluidized beds. *Chem. Engng Res. Des.*, 73, 154–161.
- [12] BJORGEN, M., OLSBYE, U. et KOLBOE, S. (2003). Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion. *Journal of Catalysis*, 215, 30.
- [13] BJORGEN, M., OLSBYE, U., PETERSEN, D. et KOLBOE, S. (2004). The methanol-to-hydrocarbons reaction: insight into the reaction mechanism from [<sup>12</sup>C]benzene and [<sup>13</sup>C]methanol coreactions over zeolite h-beta. *Journal of Catalysis*, 221, 1–10.
- [14] BOS, A., TROMP, P. J. J. et AKSE, H. (1995). Conversion of methanol to lower olefins. kinetic modeling, reactor simulation, and selection. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3808–3816.
- [15] BRENT, M. T. L., CELESTE, A. M., PATTON, R. L., GAJEK, R. T., CANNAN, T. R., LANIGEN, E. M., LOK, B. M., MESSINA, C. A. et FLANIGEN, E. M. (1984). New family of silico-alumino-phosphate molecular sieves. Brevet européen EP 0 103 117, Union Carbide Corporation, Office Européen des Brevets.
- [16] CHANG, C. D. (1983). Hydrocarbons from methanol. *Catalysis Reviews*, 25, 1–118.
- [17] CHANG, C. D. (1984). Methanol conversion to light olefins. *Catalysis Reviews*, 26, 323–345.
- [18] CHANG, C. D., HELLRING, S. D. et PEARSON, J. A. (1989). On the existence and role of free radicals in methanol conversion to hydrocarbons over hzs-m-5. *Journal of Catalysis*, 115, 282–285.

- [19] CHANG, C. D., LANG, W. H. et SILVESTRI, A. J. (1976). Manufacture of gasoline. Brevet américain US 3 998 898. New-York, Mobil Oil Corporation.
- [20] CHANG, C. D. et SILVESTRI, A. J. (1977). The conversion of methanol and other oxygenated compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 47, 249–259.
- [21] CHANG, C. D. et SILVESTRI, A. J. (1987). Mtg: Origin, evolution, operation. *CHEMTECH*, 17, 624–631.
- [22] CHEHBOUNI, A., CHAOUKI, J., GUY, C. et KLVANA, D. (1995). Effets de différents paramètres sur les vitesses de transition de la fluidisation en régime turbulent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73.
- [23] CHEN, D., MOLJORD, K., FUGLERUD, T. et HOLMEN, A. (1999). The effect of crystal size of saPO-34 on the selectivity and deactivation of the mto reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, 191–203.
- [24] CHEN, D., REBO, H., MOLJORD, K. et HOLMEN, A. (1999). Methanol conversion to light olefins over saPO-34. sorption, diffusion, and catalytic reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4241–4249.
- [25] CHEN, D., REBO, H. P., GRONVOLD, A., MOLJORD, K. et HOLMEN, A. (2000). Methanol conversion to light olefins over saPO-34: kinetic modeling of coke formation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 121–135.
- [26] CHEN, D., REBO, H. P., MOLJORD, K. et HOLMEN, A. (1997). Influence of coke deposition on selectivity in zeolite catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3473–3479.
- [27] CHEN, J. Q., BOZZANO, A., GLOVER, B., FUGLERUD, T. et KVISLE, S. (2005). Recent advancements in ethylene and propylene production using the uop/hydro mto process. *Catalysis Today*, 106, 103–107.

- [28] CLARKE, J. K. A., DARCY, R., HEGARTY, B. F., O'DONOGHUE, E., AMIR-EBRAHIMI, V. et ROONEY, J. J. (1986). Free radicals in dimethyl ether on h-zsm-5 zeolite. a novel dimension of heterogeneous catalysis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 425–426.
- [29] DAHL, I. et KOLBOE, S. (1994). On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over sapo-34: 1. isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol. *Journal of Catalysis*, 149, 458–464.
- [30] DAHL, I. M. et KOLBOE, S. (1993). On the reaction mechanism for propene formation in the mto reaction over sapo-34. *Catalysis Letters*, 20, 329–336.
- [31] DAHL, I. M. et KOLBOE, S. (1996). On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over sapo-34: 2. isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol. *Journal of Catalysis*, 161, 304–309.
- [32] DAHL, I. M., WENDELBO, R., ANDERSEN, A., AKPORIAYE, D., MOSTAD, H. et FUGLERUD, T. (1999). The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over sapo-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, 159–171.
- [33] DANCKWERTS, P. V. (1953). Continuous flow systems. distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, 2.
- [34] DEWAELLE, O., GEERS, V. L., FROMENT, G. F. et MARIN, G. B. (1999). The conversion of methanol to olefins: a transient kinetic study. *Chemical Engineering Science*, 54, 4385–4395.
- [35] FOKA, M., CHAOUKI, J., GUY, C. et KLVANA, D. (1996). Gas phase hydrodynamics of a gas-solid turbulent fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 51, 713–723.

- [36] GAYUBO, A., AGUAYO, A., ALONSO, A., ATUTXA, A. et BILBAO, J. (2005). Reaction scheme and kinetic modelling for the mto process over a sapo-18 catalyst. *Catalysis Today*, 106, 112–117.
- [37] GELDART, D. (1973). Types of gas fluidization. *Powder Technology*, 7, 285–292.
- [38] GELDART, D. et ABRAHAMSEN, A. R. (1978). Homogeneous fluidization of fine powders using various gases and pressures. *Powder Technology*, 19, 133–136.
- [39] GRACE, J. R. (1986). Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64.
- [40] GREGOR, J. et VERMEIREN, W. (2003). Proceedings of the fifth emea petrochemicals technology conference. Paris.
- [41] GUISET, M. et GILSON, J.-P. (2002). *Zeolites for Cleaner Technologies*, vol. 3 de *Catalytic Science Series*. Imperial Press College.
- [42] HAIDER, A. et LEVENSPIEL, O. (1989). Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. *Powder Technology*, 58, 63–70.
- [43] HAW, J. F. (2002). Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5431–5441.
- [44] HAW, J. F. et MARCUS, D. M. (2005). Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis. *Topics in Catalysis*, 34, 41–48.
- [45] HAW, J. F., SONG, W., MARCUS, D. M. et NICHOLAS, J. B. (2003). The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 36, 317–326.
- [46] HUTCHINGS, G. J. et HUNTER, R. (1990). Hydrocarbon formation from methanol and dimethyl ether. a review of the experimental observations concerning the mechanism of formation of the primary products. *Catalysis Today*, 6, 279–306.

- [47] JR, A. V. (1945). Carbon formation in catalytic cracking. *Ind. Eng. Chem.*, 37, 318–322.
- [48] KAARSHOLM, M. (2009). Methanol-to-olefins in a fluidized bed: experimental and modeling study. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- [49] KAISER, S. W. (1985). Conversion of methanol, ethanol or light ether(s) to low olefin(s) - in high selectivity by silico-alumino-phosphate molecular sieve catalysts. US Patent US4499327, Union Carbide Corp - UOP.
- [50] KAISER, S. W. (1985). Small olefin interconversions. US Patent US4527001, Union Carbide Corp - UOP.
- [51] KEIL, F. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: process technology. Microporous and Mesoporous Materials, 29, 49–66.
- [52] KONRAD, K. (1986). Dense-phase pneumatic conveying : a review. Powder Technology, 49, 1–35.
- [53] LIANG, J., LI, H., ZHAO, S., GUO, W., WANG, R. et YING, M. (1990). Characteristics and performance of sapo-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion. Applied Catalysis, 64, 31–40.
- [54] LIEBNER, W. et LURGI, A. (2005). Insights into gas to propylene (gtp® / mtp®) technology. Propylene Trade and Derivatives Markets. Singapore.
- [55] UOP LLC. "The MTO process" [En ligne]. <http://www.uop.com/objects/26%20mto%20process.pdf>. (page consultée le 19 février 2009)
- [56] LURGI, A. "Methanol-to- propylene – mtp®" [En ligne]. <http://lurgi.info>. (page consultée le 22 mars 2009)
- [57] MARCHI, A. J. et FROMENT, G. F. (1991). Catalytic conversion of methanol to light alkenes on sapo molecular sieves. Applied Catalysis, 71.

- [58] MIKKELSEN, O., RONNING, P. O. et KOLBOE, S. (2000). Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. methylation of toluene with methanol over h-zsm-5, h-mordenite and h-beta. Microporous and Mesoporous Materials, 40, 95–113.
- [59] MOLE, T., BETT, G. et SEDDON, D. (1983). Conversion of methanol to hydrocarbons over zsm-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using 13carbon- and deuterium-labeled feeds. Journal of Catalysis, 84, 435 – 445.
- [60] OLAH, G. A., DOGGWEILER, H., FELBERG, J. D., FROHLICH, S., GRDINA, M. J., KARPELES, R., KEUMI, T., INABA, S.-I., IP, W. M., LAMMERTSMA, K., SALEM, G. et TABOR, D. (1984). Onium ylide chemistry. 1. bifunctional acid-base-catalyzed conversion of heterosubstituted methanes into ethylene and derived hydrocarbons. the onium ylide mechanism of the c1 .fwdarw. c2 conversion. J. Am. Chem. Soc., 106, 2143–2149.
- [61] ONDREY, G. (????). Commercialization is set for a methanol-to-olefins technology.
- [62] ONO, Y. et MORI, T. (1981). Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over zsm-5 zeolite. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 77, 2209–2221.
- [63] PARK, T. Y. et FROMENT, G. F. (2001). Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 1. model formulation. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 4172–4186.
- [64] PARK, T. Y. et FROMENT, G. F. (2001). Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 2. experimental results, model discrimination, and parameter estimation. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 4187–4196.
- [65] PATIENCE, G. S. et BOCKRATH, R. E. (2009). Drift flux modelling of entrained gas-solids suspensions. Powder Technology, 415–425.
- [66] PATIENCE, G. S. et CHAOUKI, J. (1993). Gas phase hydridynamics in the riser of a circulationg fluidized bed. Chemical Engineering Science, 48, 3195–3205.

- [67] QI, G., XIE, Z., YANG, W., ZHONG, S., LIU, H., ZHANG, C. et CHEN, Q. (2007). Behaviors of coke deposition on sapo-34 catalyst during methanol conversion to light olefins. *Fuel Processing technology*, 88, 437–441.
- [68] SALEHIRAD, F. et ANDERSON, M. W. (1996). Solid-state  $^{13}\text{C}$  mas nmr study of methanol-to-hydrocarbon chemistry over h-sapo-34. *Journal of Catalysis*, 164, 301–314.
- [69] SASSI, A., WILDMAN, M. A., AHN, H. J., PRASAD, P., NICHOLAS, J. B. et HAW, J. F. (2002). Methylbenzene chemistry on zeolite hbeta: Multiple insights into methanol-to-olefin catalysis. *J. Phys. Chem. B*, 106, 2294–2303.
- [70] SHAHDA, M., DENGCHAO, Y. et HUIXIN, W. (2008). Methanol conversion to hydrocarbons over a sapo-34 catalyst in a pulse micro reactor. *Petroleum Science and Technology*, 26, 1893–1903.
- [71] SONG, W., FU, H. et HAW, J. F. (2001). Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on hsapo-34. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4749–4754.
- [72] SONG, W., HAW, J. F., NICHOLAS, J. B. et HENEGHAN, C. S. (2000). Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on hsapo-34. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10726–10727.
- [73] SONG, W., MARCUS, D. M., FU, H., EHRESMANN, J. O. et HAW, J. F. (2002). An oft-studied reaction that may never have been: Direct catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to hydrocarbons on the solid acids hzsm-5 or hsapo-34. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3844–3845.
- [74] SONG, W., NICHOLAS, J. B., SASSI, A. et HAW, J. F. (2002). Synthesis of the heptamethylbenzenium cation in zeolite-beta: in situ nmr and theory. *Catalysis Letters*, 81, 49–53.

- [75] STEWART, P. S. B. et DAVIDSON, J. F. (1967). Slug flow in fluidized beds. Powder Technology, 1, 61–80.
- [76] STÖCKER, M. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. Microporous and Mesoporous Materials, 29, 3–48.
- [77] tagkey20085 (2008). Uop's mto technology licensed to eurochem for new nigerian petrochemicals plant. Focus on Catalysts, 2008, 5 – 5.
- [78] TSHABALALA, S. N. et SQUIRES, A. M. (1996). Effect of axial dispersion on mto light olefin yield : Microreactor data. Aiche Journal, 42.
- [79] VAN DEN BERG, J. P., WOLTHUIZEN, J. P. et VAN HOOFF, J. H. C. (1980). L. R. (Ed.), éditeur, Proceedings 5th International Zeolite Conference (Naples). Heyden, London, 649.
- [80] VENUTO, P. B. et LANDIS, P. S. L. (1968). Advances in Catalysis, vol. 18. Academic Press, London.
- [81] WEN, C. Y. et YU, Y. H. (1966). Mechanics of fluidization. Chem. Eng. Progress Symposium Series, 62, 100–111.
- [82] WILSON, S. et BARGER, P. (1999). The characteristics of sapo-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. Microporous and Mesoporous Materials, 29, 117–126.
- [83] WU, X., ABRAHA, M. G. et ANTHONY, R. G. (2004). Methanol conversion on sapo-34: reaction condition for fixed-bed reactor. Applied Catalysis A: General, 260, 63–69.
- [84] WU, X. et ANTHONY, R. G. (2001). Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over sapo-34. Applied Catalysis A: General, 218, 241–250.

- [85] XU, Y., GREY, C. P., THOMAS, J. M. et CHEETHAM, A. K. (1990). An investigation into the conversion of methanol to hydrocarbons over a sapo-34 catalyst using magic-angle-spinning nmr and gas chromatography. Catalysis Letters, **4**, 251–260.
- [86] YERUSHALMI, J. et CANKURT, N. T. (1979). Further studies of the regimes of fluidization. Powder Technology, **24**, 187–205.

## Annexe A

### Schéma réactionnel principal

1	$2 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = k'_{r_1} [\text{CH}_3\text{OH}]^2$
2	$\text{DME} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ CH}_3\text{OH}$	$r_2 = k'_{r_2} [\text{DME}] [\text{H}_2\text{O}]$
3	$12 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_S + 12 \text{ H}_2\text{O}$	$r_3 = k'_{r_3} [\text{CH}_3\text{OH}]$
4	$6 \text{ DME} \longrightarrow \text{C}_S + 6 \text{ H}_2\text{O}$	$r_4 = k'_{r_4} [\text{DME}]$
5	$\text{C}_S \longrightarrow 6 \text{ C}_2\text{H}_4$	$r_5 = k'_{r_5} [\text{C}_S]$
6	$6 \text{ C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_S$	$r_6 = k'_{r_6} [\text{C}_2\text{H}_4]$
7	$\text{C}_S \longrightarrow 4 \text{ C}_3\text{H}_6$	$r_7 = k'_{r_7} [\text{C}_S]$
8	$4 \text{ C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_S$	$r_8 = k'_{r_8} [\text{C}_3\text{H}_6]$
9	$\text{C}_S \longrightarrow 3 \text{ C}_4\text{H}_8$	$r_9 = k'_{r_9} [\text{C}_S]$
10	$3 \text{ C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_S$	$r_{10} = k'_{r_{10}} [\text{C}_4\text{H}_8]$
11	$\text{C}_S \longrightarrow 12/5 \text{ C}_5\text{H}_{10}$	$r_{11} = k'_{r_{11}} [\text{C}_S]$
12	$12/5 \text{ C}_5\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_S$	$r_{12} = k'_{r_{12}} [\text{C}_5\text{H}_{10}]$
13	$\text{C}_S \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{coke}$	$r_{13} = k'_{r_{13}} [\text{C}_S]$
14	$\text{C}_S \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{coke}$	$r_{14} = k'_{r_{14}} [\text{C}_S]$
15	$\text{C}_S \longrightarrow \text{C}_4^+ + \text{coke}$	$r_{15} = k'_{r_{15}} [\text{C}_S]$
16	$2 \text{ DME} \longrightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2$	$r_{16} = k'_{r_{16}} [\text{DME}]$



## Annexe B

### Schéma réactionnel alternatif

1	$2 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = k'_{r_1} [\text{CH}_3\text{OH}]^2$
2	$\text{DME} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ CH}_3\text{OH}$	$r_2 = k'_{r_2} [\text{DME}] [\text{H}_2\text{O}]$
3	$12 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_S + 12 \text{ H}_2\text{O}$	$r_3 = k'_{r_3} [\text{CH}_3\text{OH}]$
4	$6 \text{ DME} \longrightarrow \text{C}_S + 6 \text{ H}_2\text{O}$	$r_4 = k'_{r_4} [\text{DME}]$
5	$\text{C}_S + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_S^* + \text{H}_2\text{O}$	$r_5 = k'_{r_5} [\text{C}_S] [\text{CH}_3\text{OH}]$
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_S^* + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + \text{CH}_3\text{OH}$	$r_6 = k'_{r_6} [\text{C}_S^*] [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{H}_2\text{O}]$
7	$\text{C}_S + \frac{1}{2} \text{ DME} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_S^* + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	$r_7 = k'_{r_7} [\text{C}_S] [\text{DME}]$
8	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_S^* + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + \frac{1}{2} \text{ DME}$	$r_8 = k'_{r_8} [\text{C}_S^*] [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{H}_2\text{O}]$
9	$\text{C}_S + 2 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_S^* + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$r_9 = k'_{r_9} [\text{C}_S] [\text{CH}_3\text{OH}]$
10	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_S^* + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + 2 \text{ CH}_3\text{OH}$	$r_{10} = k'_{r_{10}} [\text{C}_S^*] [\text{C}_3\text{H}_6] [\text{H}_2\text{O}]$
11	$\text{C}_S + \text{DME} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_S^* + \text{H}_2\text{O}$	$r_{11} = k'_{r_{11}} [\text{C}_S] [\text{DME}]$
12	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_S^* + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + \text{DME}$	$r_{12} = k'_{r_{12}} [\text{C}_S^*] [\text{C}_3\text{H}_6] [\text{H}_2\text{O}]$
13	$\text{C}_S + 3 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_S^* + 3 \text{ H}_2\text{O}$	$r_{13} = k'_{r_{13}} [\text{C}_S] [\text{CH}_3\text{OH}]$
14	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_S^* + 3 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + 3 \text{ CH}_3\text{OH}$	$r_{14} = k'_{r_{14}} [\text{C}_S^*] [\text{C}_4\text{H}_8] [\text{H}_2\text{O}]$
15	$\text{C}_S + \frac{3}{2} \text{ DME} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_S^* + \frac{3}{2} \text{ H}_2\text{O}$	$r_{15} = k'_{r_{15}} [\text{C}_S] [\text{DME}]$
16	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_S^* + \frac{3}{2} \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + \frac{3}{2} \text{ DME}$	$r_{16} = k'_{r_{16}} [\text{C}_S^*] [\text{C}_4\text{H}_8] [\text{H}_2\text{O}]$
17	$\text{C}_S + 4 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_S^* + 4 \text{ H}_2\text{O}$	$r_{17} = k'_{r_{17}} [\text{C}_S] [\text{CH}_3\text{OH}]$
18	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_S^* + 4 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + 4 \text{ CH}_3\text{OH}$	$r_{18} = k'_{r_{18}} [\text{C}_S^*] [\text{C}_5\text{H}_{10}] [\text{H}_2\text{O}]$
19	$\text{C}_S + 2 \text{ DME} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_S^* + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$r_{19} = k'_{r_{19}} [\text{C}_S] [\text{DME}]$
20	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_S^* + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_S + 2 \text{ DME}$	$r_{20} = k'_{r_{20}} [\text{C}_S^*] [\text{C}_5\text{H}_{10}] [\text{H}_2\text{O}]$
21	$\text{C}_S^* + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_S + \text{H}_2\text{O}$	$r_{21} = k'_{r_{21}} [\text{C}_S^*] [\text{CH}_3\text{OH}]$
22	$\text{C}_S^* + \frac{1}{2} \text{ DME} \longrightarrow \text{C}_S + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	$r_{22} = k'_{r_{22}} [\text{C}_S^*] [\text{DME}]$
23	$\text{C}_S \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{coke}$	$r_{23} = k'_{r_{23}} [\text{C}_S]$
24	$\text{C}_S \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{coke}$	$r_{24} = k'_{r_{24}} [\text{C}_S]$
25	$\text{C}_S \longrightarrow \text{C}_4^+ + \text{coke}$	$r_{25} = k'_{r_{25}} [\text{C}_S]$
26	$2 \text{ DME} \longrightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2$	$r_{26} = k'_{r_{26}} [\text{DME}]$

## Annexe C

### Paramètres cinétiques

Valeurs des constantes de vitesse de référence  $k_0$  et des énergies d'activation  $E_a$

réaction	$k_0$ ( mol <sub>MeOH</sub> .kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Ea ( kcal.mol <sup>-1</sup> )
1	2,04.10 <sup>4</sup>	8
3	6,55.10 <sup>-2</sup>	8
4	7,02	8
5	5,54	19
6	6,53.10 <sup>-2</sup>	10
7	6,11	13
8	3,76.10 <sup>-2</sup>	30
9	1,47	10
10	1,30.10 <sup>-1</sup>	8
11	2,44.10 <sup>-1</sup>	8
12	2,63.10 <sup>-1</sup>	8
13	1,44.10 <sup>-1</sup>	1
14	2,43.10 <sup>-1</sup>	4
15	5,59.10 <sup>-1</sup>	4
16	4,90.10 <sup>-1</sup>	35

Avec cette unité pour les constantes de vitesse de référence, on obtient une vitesse de réaction  $r$  en mol.mol<sub>MeOH</sub>.m<sup>-3</sup>.kg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Sachant que les vitesses de réaction  $r_i$  utilisées dans le programme Fortran sont en mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>, une multiplication des constantes de référence  $k_0$  par le facteur :

$$\rho_s \frac{(1 - \epsilon)}{[MeOH]_0}$$

## Annexe D

### Paramètres servant au calcul du bilan de chaleur

Composés	A .10 <sup>-5</sup>	B .10 <sup>-5</sup>	C .10 <sup>-3</sup>	D .10 <sup>-5</sup>	E	H <sub>ref</sub> .10 <sup>-7</sup> (J.kmol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OH	0,3925	0,8790	1,9165	0,5365	896,7	- 20,094
DME	0,8621	2,551	1,5413	1,4370	- 688,9	- 18,41
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,3338	0,9479	1,5960	0,5510	740,8	5,2510
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,4339	1,5200	1,4250	0,7860	623,9	1,9710
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,5998	2,0846	1,5884	1,2940	707,3	- 0,054
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,7595	2,5525	1,5820	1,6660	713	- 2,13
CH <sub>4</sub>	0,330	0,7993	2,0869	0,4160	991,96	- 7,4520
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,4033	1,3422	1,6555	0,7322	752,87	- 8,3820
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,5192	1,9245	1,6265	1,1680	723,6	- 10,468
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,7134	2,4300	1,6300	1,5033	730,42	- 12,579
C <sub>s</sub>	2,1295	6,6330	1,7155	4,5161	777,5	- 29,0720
H <sub>2</sub> O	0,3336	0,2679	2,6105	0,0890	1169	- 24,184
CO <sub>2</sub>	0,2937	0,3454	1,4280	0,2640	588	- 39,351
Coke	1,3950	4,4255	1,5624	3,1370	719,6	- 10,40

Détails des expressions pour la capacité calorifique  $C_p$  en  $\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , et de l'enthalpie de réaction  $H_r$  en  $\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1}$ :

$$C_p = A + B \left( \frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right)^2 + D \left( \frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right)^2$$

$$\begin{aligned} H_r = & H_{\text{ref}} + A(T - T_{\text{ref}}) + BC \left( \tanh\left(\frac{C}{T}\right) - \tanh\left(\frac{C}{T_{\text{ref}}}\right) \right) \\ & + DE \left( \coth\left(\frac{E}{T}\right) - \coth\left(\frac{E}{T_{\text{ref}}}\right) \right) \end{aligned}$$

## Annexe E

# Résolution numérique détaillée du modèle "piston + dispersion axiale"

### \* Algorithme de Thomas

L'algorithme de Thomas a pour but de résoudre un système tridiagonal de  $n$  équations nécessitant  $O(n)$  opérations contrairement à l'élimination gaussienne qui en nécessite  $O(n^3)$ .

Les  $n$  équations sont de la forme suivante :

$$a_i x_{i-1} + b_i x_i + c_i x_{i+1} = d_i \quad \text{pour } i \text{ allant de 1 à } n \quad (1)$$

Une matrice tridiagonale  $T(n, n)$  est alors constituée à partir des coefficients de ce système d'équation

$$T_{n,n} = \begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_2 & b_2 & c_2 & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & a_3 & b_3 & c_3 & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & a_n & b_n \end{bmatrix}$$

Telle que

$$T_{n,n} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_{n-1} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Les variables  $c'(n)$  et  $d'(n)$  sont introduites afin de procéder à un mécanisme d'élimination :

$$c'(i) = \begin{cases} c_1 / b_1 & \text{pour } i = 1 \\ c_i / (b_i - a_i c'_{i-1}) & \text{pour } i \text{ entre 2 et } n \end{cases}$$

$$d'(i) = \begin{cases} d_1 / b_1 & \text{pour } i = 1 \\ (d_i - d'_{i-1} a_i) / (b_i - a_i c'_{i-1}) & \text{pour } i \text{ entre 2 et } n \end{cases}$$

Le calcul du vecteur  $x(n)$  découle alors d'une rétro-substitution :

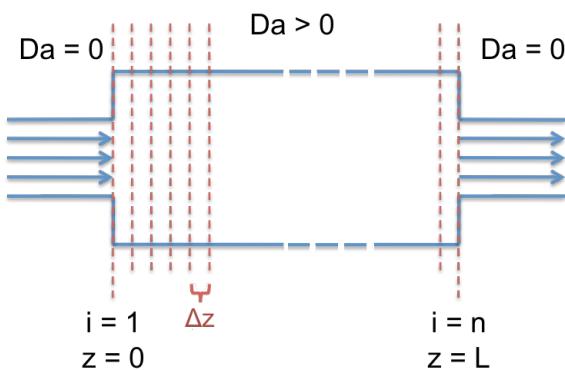
$$x_n = d'_n$$

$$x_i = d'_i - c'_i x_{i+1} \quad \text{pour } i \text{ allant de } n-1 \text{ à } 1$$

### \* Méthode des différences finies

Afin d'adapter l'ensemble des équations différentielles pour les nc composés au système matriciel (équation 2), la méthode des différences finies est employée. La longueur du réacteur est divisée en n tranches  $\Delta z$

*Découpage spatial du réacteur de longueur L*



Soit  $i$  l'indice de variation spatiale (allant de 0 à  $n$ ). Les termes de dérivées d'ordre 1 et 2 de la concentration le long du réacteur se développent différemment selon que l'on se situe

au niveau des points internes ou des extrémités du réacteur.

– Entrée du réacteur :

$$\frac{dC}{dz} = \frac{C_1 - C_0}{\Delta z}$$

– Points internes au réacteur :

$$\frac{dC}{dz} = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2 \Delta z}$$

$$\frac{d^2C}{dz^2} = \frac{C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}}{\Delta z^2}$$

– Sortie du réacteur :

$$\frac{dC}{dz} = \frac{C_n - C_{n-1}}{\Delta z}$$

Ces expressions sont utilisées afin de mettre le système d'équations différentielles sous la forme d'une matrice tridiagonale.

### \* Application au système différentiel

Les équations 3.13, 3.14 et 3.15 sont donc développées de manière explicite selon les expressions établies précédemment pour répondre aux exigences du système tridiagonal.

La partie gauche de l'égalité du système tridiagonal (équation 2) représente ce qui se passe au temps  $t + dt$  et résulte de la partie droite de l'égalité se plaçant au temps  $t$ . En effet, les concentrations au temps  $t + dt$  (vecteur  $x$ , équation 2) sont la conséquence de l'évolution des concentrations au temps  $t$  et du terme source (vecteur  $d$ ) selon les coefficients de la

matrice tridiagonale ( $T_{n,n}$ ).

- Développement de l'équation 3.13 (points internes) :

$$\left[ \frac{-1}{Pe \Delta z^2} - \frac{1}{2 \Delta z} \right] C_{t+\Delta t}(i-1) \Delta t + \left[ \frac{2}{Pe \Delta z^2} + \frac{L}{u \Delta t} \right] C_{t+\Delta t}(i) \Delta t \dots$$

$$\dots + \left[ \frac{-1}{Pe \Delta z^2} + \frac{1}{2 \Delta z} \right] C_{t+\Delta t}(i+1) \Delta t = \frac{L}{u} C_t(i) + \sum r_i$$

- Développement de l'équation 3.14 (entrée du réacteur) :

$$C_{0+\Delta t}(1) - \frac{1}{1 + Pe \Delta z} C_{0+\Delta t}(2) = \frac{Pe \Delta z}{1 + Pe \Delta z} C_0$$

- Développement de l'équation 3.15 (sortie du réacteur) :

$$C_{t+\Delta t}(n-1) = C_{t+\Delta t}(n)$$

On aboutit ainsi à la *matrice tridiagonale*  $T(n,n)$  qui suit :

$$\begin{bmatrix} 1 & \frac{-1}{1+Pe\Delta z} & 0 & \dots & \dots \\ \frac{-1}{Pe\Delta z^2} - \frac{1}{2\Delta z} & \frac{2}{Pe\Delta z^2} + \frac{L}{u\Delta t} & \frac{-1}{Pe\Delta z^2} + \frac{1}{2\Delta z} & 0 & \dots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \dots & 0 & \frac{-1}{Pe\Delta z^2} - \frac{1}{2\Delta z} & \frac{2}{Pe\Delta z^2} + \frac{L}{u\Delta t} & \frac{-1}{Pe\Delta z^2} + \frac{1}{2\Delta z} \\ \dots & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Ainsi qu'au vecteur  $d(n)$  :

$$\begin{bmatrix} \frac{Pe\Delta z}{1+Pe\Delta z} C_0 \\ \frac{L}{u} C_t(2) + \sum r_i(2) \Delta t \\ \vdots \\ \frac{L}{u} C_t(n-1) + \sum r_i(n-1) \Delta t \\ 0 \end{bmatrix}$$

L'équation 3 permet d'obtenir les concentrations en tous points du réacteur au temps  $t + \Delta t$  en fonction des concentrations en tous points du réacteur au temps  $t$ . Cette équation est appliquée pour les  $n_c$  composés entrant en jeu dans le schéma cinétique. Pour faciliter la mise en forme du programme Fortran, une matrice des concentrations a donc été établie.  $C(i,j)$  devient donc la variable de concentration en  $\text{mol.m}^{-3}$ , où  $i$  est l'indice spatial allant de 1 à  $n$  et  $j$  l'indice du composé allant de 1 à  $n_c$ .

$$T(n,n) \cdot \begin{bmatrix} C(1,j) \\ C(2,j) \\ \vdots \\ C(n,j) \end{bmatrix} \cdot \Delta t = \begin{bmatrix} d(1,j) \\ d(2,j) \\ \vdots \\ d(n,j) \end{bmatrix} \quad (3)$$

## Annexe F

# Équations importantes

$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_j}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_j}{\partial Z} = \frac{L}{u} \left( \frac{\partial C_j}{\partial t} - \sum \nu_{ij} r_i \right)$	3.19
$C_{j0} = - \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial C_j}{\partial Z} \right)_{0^+} + C_j(0^+)$	3.20
$C_j(L^-) = C_j(L^+)$	3.21
$\epsilon = \epsilon_{mf} + \frac{(u - u_{mf})(1 - \epsilon_{mf})}{C_0(u - u_{mf} + \frac{u_p}{1 - \epsilon_{mf}}) + V_{g,j}}$	3.23
$u_p = \frac{G_S}{\rho_p(1 - \epsilon_{mf})}$	3.24
$C_0 = 1 + c u^d \frac{u_p}{1 - \epsilon_{mf}}$	3.25
$V_{g,j} = (a d_{50}^2 (\rho_p - \rho) \frac{g}{18 \mu} \frac{1}{fines^b})$	3.26

Récapitulatif des équations utilisées pour le modèle "piston + dispersion axiale"

$\frac{\partial C_c}{\partial t} = - \frac{\partial(u_0 C_c)}{\partial z} + \rho_s (1 - \epsilon_c) \sum r_i - \frac{2K_g}{R_c} (C_c - C_a)$	3.30
$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{2K_g R_c}{R^2 - R_c^2} (C_c - C_a) + \rho_s (1 - \epsilon_a) \sum r_i$	3.31
$R_c = \sqrt{R^2 \left( \frac{\epsilon_{avg} - \epsilon_{mf}}{\epsilon_c - \epsilon_{mf}} \right)}$	3.27
$\epsilon_c = 1 - \frac{G_S + \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R} \right)^2 \right] \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) u_t}{\rho_s \left( \frac{R_c}{R} \right)^2 \left[ \frac{u_0}{\epsilon_c} \left( \frac{R}{R_c} \right)^2 - u_t \right]}$	3.28
$\epsilon_{avg} = \frac{u_0 \rho_s}{2G_S + u_0 \rho_s}$	3.29

Récapitulatif des équations utilisées pour le modèle cœur-anneau

$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{673,15} \right)\right)$	2.1
$k_{ri} = \frac{k_i}{(1 + k_m [\text{CH}_3\text{OH}] + k_w [\text{H}_2\text{O}])^2} \quad i = 1 \text{ to } 2$	2.2
$k_{ri} = \frac{k_i}{(1 + k_a [\text{H}_2\text{O}])}$	2.5
$k'_{ri} = k_{ri} \exp(-\alpha_i Ck) \quad \text{pour } i \geq 3$	2.7
$G_s = \frac{W_R}{S}$	3.23
$C_p = A + B \left( \frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right)^2 + D \left( \frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right)^2$	3.32
$H_f = H_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT$	3.33
$Q = \sum H_{fj} (F_j - F_{j0})$	3.34
$W_R = W_a + W_b + W_c$	3.35
$W_b = \frac{Q - W_c C_{ps} (T_R - T_c)}{C_{ps} (T_R - T_b)}$	3.39
$W_c = W_R \frac{Ck_R - Ck_0}{Ck_R - Ck_c}$	3.36

Récapitulatif des équations utilisées pour les deux modèles