UNIVERSITE DE MONTREAL

MODELISATION DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE SUR L'AEROGEL Ni/SiO_2 EN LIT FLUIDISE

par

Carine LAUGA
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE
ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)
septembre 1989

c Carine Lauga 1989

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Canadian Theses Service
Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-58186-7

Canada

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

MODELISATION DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE
SUR L'AEROGEL Ni/SiO_2 EN LIT FLUIDISE

présenté par: Carine LAUGA

en vue de l'obtention du grade de : M. Sc. A.

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

M. C. CHAVARIE, Ph.D., président

M. D. KLVANA , Ph.D., Directeur de recherche

M. C. GUY , Ph.D.

SOMMAIRE

Ce travail porte sur l'étude de la fluidisabilité de l'aérogel Ni/SiO_2 et sur son utilisation pour catalyser l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé, en vue de modéliser la réaction.

L'hydrodynamique de l'aérogel appartenant au groupe C de la classification de Geldart (1973) est gouvernée par l'intensité des forces interparticulaires. Une bonne qualité de fluidisation peut être obtenue en diminuant ces dernières qui sont proportionnelles au nombre de points de contact entre les particules, au coefficient de Lifshitz-Van der Waals du matériau constituant la surface du solide et inversement proportionnelles à la taille des particules.

Nous avons pu montrer que l'augmentation de la porosité initiale du lit, l'augmentation de la teneur en humidité du gaz fluidiseur, l'ajout de particules d'alumine, l'oxydation du Nickel présent à la surface, ainsi que l'augmentation de la teneur en Ni dans une moindre mesure améliorent la qualité de la fluidisation de l'aérogel de Ni/SiO_2.

Dans une deuxième partie, après avoir choisi des

domaines de conditions opératoires, l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 a été réalisée en lit fluidisé, dans un réacteur pilote. Il s'est avéré que le lit n'était pas isotherme, contrairement à ce que supposent les modèles existants. Nous avons proposé un modèle qui tient compte des variations de température en moyennant celle-ci, ainsi que les paramètres qui en dépendent, sur une tranche de réacteur de la hauteur d'une bulle. Ce modèle donne des résultats satisfaisants.

ABSTRACT

This work concerns the study of the fluidizability of the aerogel Ni/SiO_2 and its use as a catalyst for the hydrogenation of toluene in a fluidized bed reactor.

The Ni/SiO_2 aerogel belongs to the C group of the Geldart classification (1973) usually very difficult to fluidize. We have found that the increase of the initial bed porosity, the enhancement of the gas moisture content, the mixture with alumina particules, the presence of Ni under oxidized rather than metallic form, and, to a lesser extent the increase of Ni content, improve the quality of aerogel fluidization.

When it is used for the hydrogenation of toluene under selected operating conditions, the bed of aerogel catalyst is not isothermal as expected. A non-isothermal model is proposed to predict the experimental conversions.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon directeur de recherche Danilo Klvana pour son aide qui m'a été précieuse et pour la confiance qu'il m'a témoignée durant cette maîtrise. Je tiens aussi à remercier tout particulièrement mon co-directeur de recherche Jamal Chaouki pour son attention et son soutien continus qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je désirerais également exprimer ma gratitude au professeur C. Chavarie pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses conseils en ce qui concerne la fluidisation.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à D. Kusohorsky pour avoir réalisé le montage utilisé pour l'hydrogénation du toluène.

Je remercie aussi mes camarades pour avoir beaucoup agrémenté ces deux années et pour leur appui et leur disponibilité constants.

Enfin, je suis très reconnaissante de l'aide financière apportée par le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada et par le département de Génie Chimique de l'Ecole Polytechnique.

TABLE DES MATIERES

PAGE

Sommaire..... iv

Abstract..... vi

Remerciements..... vii

Liste des symboles..... xi

Liste des tableaux..... xiv

Liste des figures..... xvi

Liste des annexes..... xx

I-Introduction..... 1

II-Les aérogels..... 7

II-1 Préparation..... 7

II-2 Structure..... 9

II-2-1 Mesures d`adsorption..... 9

II-2-2 Caractérisation du squelette.... 16

II-2-3 Propriétés et applications..... 22

III-Revue bibliographique concernant l`hydrogénation catalytique des hydrocarbures aromatiques..... 26

III-1 Conditions générales..... 26

III-2 Catalyseurs d`hydrogénation des aromatiques..... 27

III-3 Cinétique d`hydrogénation du benzène..... 29

III-3-1 Ordre des réactions..... 29

III-3-2 Mécanisme des réactions..... 32

IV-Hydrodynamique des aérogels Ni..... 41

IV-1 Revue bibliographique..... 41

IV-2 Montage expérimental..... 49

IV-3 Résultats expérimentaux..... 50

IV-3-1 Influence de la fraction de vide initiale du lit..... 52

IV-3-2 Influence de la teneur en Ni.... 61

IV-3-3 Influence de la teneur en humidité du gaz..... 73

IV-3-4 Influence d'un mélange avec des particules d'alumine..... 79

IV-3-5 Influence de la nature de la surface oxyde ou métal..... 89

IV-3-6 Prédiction de l'expansion du lit 93

IV-3-7 Récapitulatif..... 103

V-Hydrogénation du toluène en lit fluidisé..... 105

V-1 Montage expérimental..... 105

V-1-1 Section d'alimentation..... 105

V-1-2 Réacteur à lit fluidisé..... 108

V-1-3 Enceinte pour l'activation..... 109

V-1-4 Bloc analytique..... 111

V-2 Calcul et choix des conditions exp..... 116

V-3 Résultats expérimentaux..... 122

VI-Modélisation de l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé..... 134

VI-1 Revue bibliographique sur les modèles..... 134

VI-2 Modèle proposé..... 141

VI-2-1 Calcul du diamètre de bulle..... 142

VI-2-2 Modèle proposé..... 144

VI-3 Discussion des résultats..... 150

VII Conclusion et recommandations..... 156

VII-1 Conclusion..... 156

VII-2 Recommandations..... 159

Bibliographie..... 163

Annexes..... 169

LISTE DES SYMBOLES

A	- section de la colonne
C	- pourcentage de compaction du lit
Cb	- concentration en toluène dans la phase bulle
Ce	- concentration en toluène dans la phase émulsion
Ctol	- concentration en toluène
db	- diamètre des bulles
dc	- diamètre de la colonne
dp	- diamètre des particules
Dtol	- diffusivité du toluène dans l'hydrogène
F^{o}_{H2}	- débit molaire initial d'hydrogène
F^{o}_{Tol}	- débit molaire initial de toluène
g	- accélération de la pesanteur
H	- hauteur du lit fluidisé
Ho	- hauteur du lit au repos
Hmf	- hauteur du lit au minimum de fluidisation
k	- constante de pseudo-premier ordre
KgtA	- coefficient d'échange de matière
M(i)	- masse de catalyseur contenue dans la tranche i
Nr	- nombre d'unités de réaction
P_{H2}	- pression partielle d'hydrogène
P_{MCH}	- pression partielle de méthylcyclohexane

P_r	- pression totale dans le réacteur
P_{TOL}	- pression partielle de toluène
Q_B	- débit volumique dans la phase bulle
Q_{H2}	- débit volumique d'hydrogène
Q_T	- débit volumique total
Q_{TOL}	- débit volumique de toluène
R	- constante des gaz parfaits
r	- vitesse de réaction en mole/s/g de catalyseur
rv	- vitesse de réaction en mole/s/m³ de réacteur
Re_T	- Reynolds terminal de la particule
S_{MCH}	- surface des pics de méthylcyclohexane
S_{Tol}	- surface des pics de toluène
T	- température dans le réacteur
T_{amb}	- température ambiante
$T_{moy}(i)$	- température moyenne dans la tranche i
T_R	- température de la réaction
U	- vitesse superficielle du gaz
Ub	- vitesse ascentionnelle des bulles
Uc	- vitesse critique d'effondrement
Umb	- vitesse minimum de bullage
Umf	- vitesse minimum de fluidisation
Ut	- vitesse terminale de la particule
W	- masse de catalyseur
X	- conversion

Y_{TOL} - fraction molaire de toluène

Y^{o}_{TOL} - fraction molaire initiale de toluène

Lettres grecques:

ϵ - fraction de vide

ϵ_b - fraction du volume du lit occupé par les bulles

ϵ_{mf} - fraction de vide au minimum de fluidisation

ϵ_R - fraction de vide du lit au repos

μ - viscosité du gaz

ρ_B - masse volumique du lit au repos

ρ_G - masse volumique du gaz

ρ_{LB} - masse volumique du lit de particules non tassées

ρ_{LT} - masse volumique du lit de particules tassées

ρ_P - masse volumique des particules

LISTE DES TABLEAUX

PAGE

Tableau I : Quelques exemples des ordres de la réaction d'hydrogénation du benzène et du toluène sur Ni proposés dans la littérature..... 31

Tableau II : Caractéristiques des aérogels NF et F..... 63

Tableau III : Caractéristiques des aérogels utilisés pour les expériences sur l'influence de la teneur en Ni (série 2) et de l'humidité du gaz..... 67

Tableau IV : Résultats expérimentaux concernant l'influence de la teneur en Ni sur la fluidisation des aérogels par l'azote sec dans les conditions ambiantes..... 69

Tableau V : Estimation du dp des particules mixtes aérogel + alumine par différentes corrélations..... 84

Tableau VI : Résultats concernant l'influence de l'activation sur l'aérogel F seul ou mélangé à l'alumine..... 90

Tableau VII : Valeurs de Ui et n expérimentales et estimées par la corrélation de Richardson et Zaki pour les aérogels à 0, 5, 9 et 11% de Nickel..... 98

Tableau VIII: Comparaison des valeurs de Ui et n expérimentales et estimées par les corrélations de Geldart et Wong..... 101

Tableau IX : Récapitulation de l´influence des paramètres testés sur la qualité de fluidisation des aérogels de Ni/SiO_2..... 104

Tableau X : Conditions opératoires suggérées par le calcul de k et Nr ainsi que les limitations pratiques..... 125

Tableau XI : Résultats expérimentaux d´hydrogénation du toluène..... 133

Tableau XII : Résultats de la modélisation..... 151

LISTE DES FIGURES

PAGE

Figure 1 : Cycle d'utilisation des composés aromatiques pour le stockage de l'hydrogène..... 3

Figure 2 : Isotherme d'adsorption-désorption pour un aérogel de silice selon la méthode BET..... 11

Figure 3 : Masses volumiques d'aérogels de silice préparés avec différentes proportions de TMOS..... 13

Figure 4 : Surfaces spécifiques d'aérogels de silice mesurées par adsorption d'azote..... 13

Figure 5 : Distribution des diamètres de pore pour un aérogel de silice après différents traitements à l'eau..... 14

Figure 6 : Distribution de l'intensité pour la diffusion RX aux petits angles..... 18

Figure 7 : Schéma de la structure des aérogels de silice..... 21

Figure 8 : Addition de l'hydrogène gazeux sur le benzène adsorbé par liaison π. Mécanisme de Rideal-Eley..... 33

Figure 9 : Changements transitoires des fractions isotopiques du benzène et du méthycyclohexane à 300 K..... 36

Figure 10: Diagramme de Geldart: Classification des particules fluidisées à l'air..... 44

Figure 11: Schéma de l'instalation pour l'étude de la fluidisabilité des aérogels à l'azote..... 51

Figure 12: Effet de la compaction sur les courbes de fluidisation (perte de charge versus vitesse superficielle) de l'aérogel à 11% de Ni..... 56

Figure 13: Vitesse critique d'effondrement Uc expérimentale et nombre de points de contact Np entre des sphères empilées versus la fraction de vide ϵ_R..... 59

Figure 14: H/H_o versus la vitesse de fluidisation pour des aérogels à différentes teneurs en Ni..... 70

Figure 15: H/H_o versus la vitesse de fluidisation pour des aérogels à différentes teneurs en Ni, avec de l'azote saturé d'humidité..... 74

Figure 16: Comparaison des résultats de fluidisation avec l'azote sec et saturé d'humidité, pour les aérogels à 5 et 9% de Ni..... 76

Figure 17: Diagramme de fluidisation du mélange à 50% volumique d'alumine pour différentes hauteurs du lit, ainsi que pour l'alumine seule..... 83

Figure 18: Représentation schématique du mélange à 50% volumique Al_2O_3 + Ni/SiO_2 vu au microscope

optique..... 85

Figure 19: Résultats expérimentaux concernant l'influence de la teneur en Ni sur la fluidisabilité, représentés en log-log sous la forme de la fraction de vide versus U..... 95

Figure 20: Influence de la valeur de ϵ_R supposée sur la représentation des résultats pour les aérogels à 0 et 5% de Ni..... 97

Figure 21: Schéma du montage expérimental pour l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 en lit fluidisé..... 106

Figure 22: Schéma du bloc analytique..... 112

Figure 23: Variation de k en fonction de W et T pour U=0.11m/s et Y^o_{Tol}=0.01..... 119

Figure 24: Variation de k en fonction de W et T pour U=0.11m/s et Y^o_{Tol}=0.12..... 120

Figure 25: Variation de k en fonction de W et Y^o_{Tol} pour T=170°C et U=0.11m/s..... 121

Figure 26: Variation de Nr en fonction de W et U pour T=170°C et Y^o_{Tol}=0.01..... 123

Figure 27: Variation de k, r et C_{TOL} en fonction de W pour T=170°C, U=0.11m/s et Y^o_{Tol}=0.01..... 124

Figure 28-a: Profils de température dans le lit fluidisé pour les expériences #1, 2 et 3.. 127

Figure 28-b: Profils de température dans le lit fluidisé pour les expériences #4, 5 et 6.. 128

Figure 28-c: Profils de température dans le lit fluidisé pour les expériences #7, 8 et 9.. 129

Figure 29: Disposition des thermocouples sur une coupe radiale du réacteur..... 131

Figure 30: Représentation schématique des modèles diphasiques simples..... 136

Figure 31: Schéma des différentes phases utilisées dans les modèles de réacteurs à lit fluidisé..... 137

Figure 32: Schéma du modèle proposé pour le lit non isotherme..... 147

Figure 33: Conversion expérimentale versus conversion calculée par le modèle proposé pour le lit non isotherme..... 152

Figure 34: Conversion expérimentale versus conversion calculée à la température maximale dans le lit fluidisé par les modèles piston et parfaitement mélangé..... 153

Figure 35: Conversion expérimentale versus conversion calculée à la température moyenne dans le lit fluidisé par les modèles piston et parfaitement mélangé..... 154

LISTE DES ANNEXES

PAGE

Annexe 1: Résultats expérimentaux obtenus en couplant les mélanges de l'aérogel avec l'alumine et l'activation..... 169

Annexe 2: Valeurs de Ui et n expérimentales et estimées par la corrélation de Richardson et Zaki (1954) pour les aérogels à 0, 5, 9 et 11% et pour différentes valeurs de ϵ_R..... 171

Annexe 3: Procédures opérationnelles..... 173

Annexe 4: Calcul de la constante de pseudo premier ordre k et du nombre d'unités de réaction Nr pour le choix des conditions expérimentales.. 179

Annexe 5: Exploitation des résultats expérimentaux: calcul de la conversion par le modèle piston calcul de la conversion par le modèle parfaitement agité..... 185

Annexe 6: Programme permettant le calcul de la conversion par le modèle proposé pour le lit non isotherme..... 190

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Depuis quelques années, le moteur à hydrogène a fait l'objet de nombreuses études. L'épuisement des carburants fossiles à plus ou moins long terme explique cet intérêt. De plus, la combustion de l'hydrogène présente en elle-même des avantages par rapport à celle des carburants classiques. En effet, le pouvoir calorifique de l'hydrogène est 2.6 fois supérieur à celui de l'essence (H_2 : 1.19 10^8 J/kg ; essence : 4.68 10^7 J/kg) et un moteur à hydrogène est un moteur non polluant puisqu'il ne produit pratiquement que de l'eau. De plus, il ne nécessite quasiment pas de vidanges.

Par contre, son principal inconvénient réside dans le stockage dans le véhicule d'un grand volume d'hydrogène, problème qui, jusqu'à présent, n'a pas trouvé de solution sûre et économique. Les possibilités de stockage courantes mais difficilement envisageables dans le cas des véhicules, sont la compression à 200 atm, la liquéfaction à -253°C et le stockage à température ambiante grâce aux hydrures métalliques trop lourds et contenant trop peu d'hydrogène.

Des chercheurs de l'IREQ ont alors proposé une solution originale qui consiste à stocker l'hydrogène en

saturant des cycles aromatiques. Le composé saturé est alors emmagasiné dans le véhicule au sein duquel a lieu la déshydrogénation catalytique, et l'hydrogène libéré est aussitôt injecté dans la chambre de mélange avec l'air. Après la libération d'hydrogène, l'hydrocarbure saturé se retrouve sous forme aromatique et il est stocké dans le second compartiment du réservoir du véhicule. Il peut alors être récupéré dans un poste de ravitaillement et acheminé vers une usine d'hydrogénation qui le remettra sous forme saturée, prêt pour un nouvel emploi. La figure 1 résume ce processus.

Pour ces transformations, le toluène est bien approprié car il présente les avantages suivants:

- point de fusion bas (-95°C au lieu de +5.5°C pour le benzène), rendant son emploi possible en tout temps.

- hydrogénation très sélective, on n'obtient pas de composés intermédiaires partiellement hydrogénés, car une fois franchie la barrière énergétique dûe à l'énergie de résonnance du cycle, les 2ième et 3ième hydrogénations se font très facilement (Kirk-Othmer, 1982).

- du point de vue de la toxicité, le toluène ne présente pas les effets chroniques du benzène sur la formation du sang. Le seuil de détection olfactive est à 2.5 ppm et dans le corps humain, il est oxydé en acide benzoïque qui réagit avec la glycine pour donner de l'acide

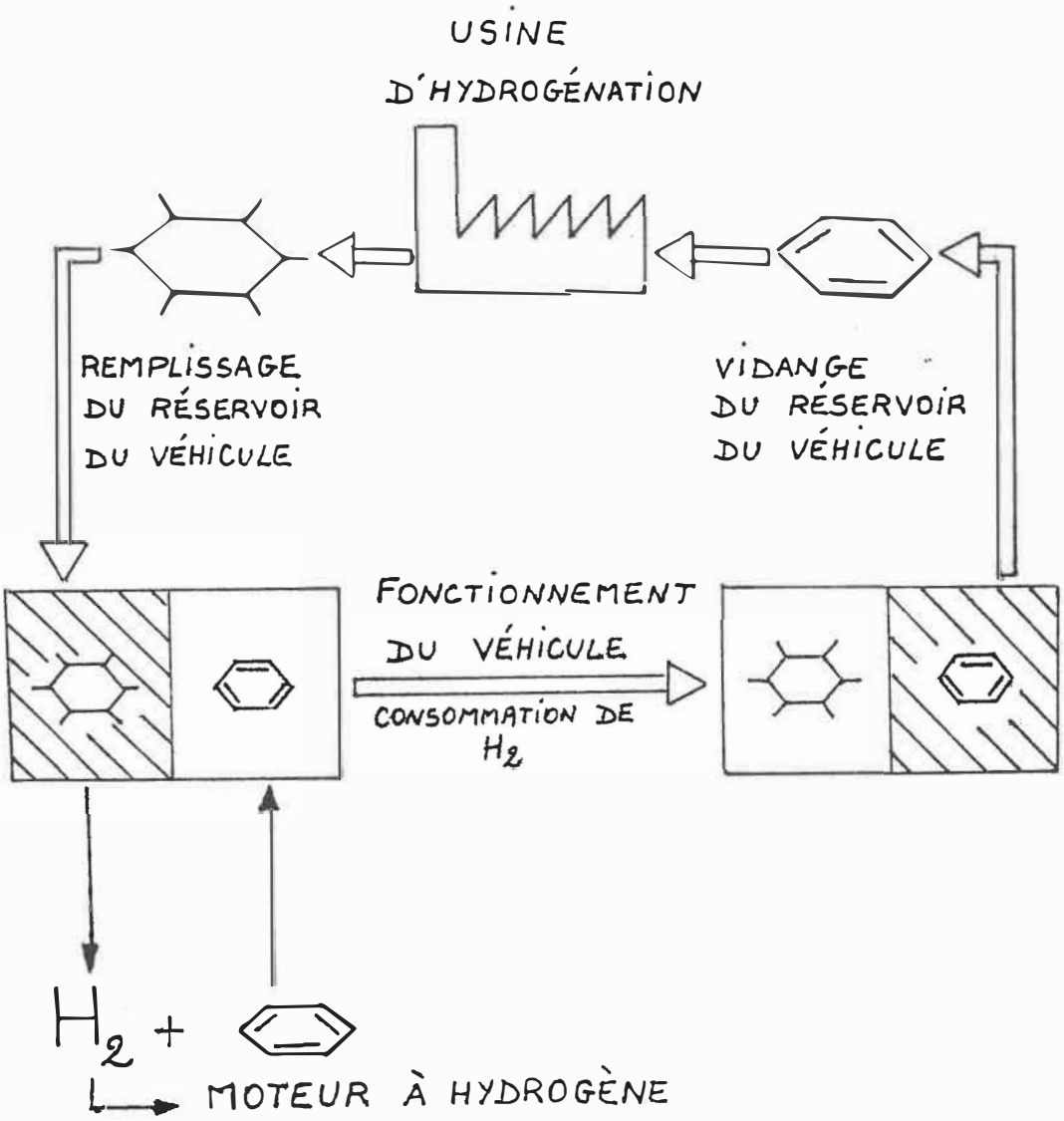


Figure 1 : Cycle d'utilisation des composés aromatiques pour le stockage de l'hydrogène: la partie gauche du réservoir du véhicule est réservée au composé saturé, la partie droite au composé insaturé. Les hachures indiquent que le réservoir est plein.

hippurique (N-benzoylglycine) lui-même éliminé dans l'urine.

Le groupe de recherche en catalyse et cinétique appliquées du département de Génie Chimique de l'Ecole Polytechnique de Montréal, qui étudie depuis plusieurs années la déshydrogénation du méthylcyclohexane, s'est récemment penché sur la réaction inverse c'est à dire l'hydrogénation du toluène. Le projet de recherche qui fait l'objet de ce mémoire de maîtrise a pris naissance dans le cadre d'un projet thématique dont le premier volet a été effectué par Dusan Kusohorsky (1989), concernant la détermination de la cinétique de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2.

Le choix d'un aérogel comme catalyseur a été dicté par les qualités très intéressantes de ce nouveau type de matériau :

- très grande surface spécifique (de l'ordre de 600 à 800 m^2/g).
- très grand volume poreux formé principalement de macro et méso pores, permettant une circulation aisée des réactifs et produits, et réduisant ainsi les problèmes de limitation diffusionnelle interne.

Le présent travail concerne l'hydrogénation du

toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 en lit fluidisé. La forte exothermicité de la réaction pose en effet des problèmes de non homogénéité de température en réacteur à lit fixe, problèmes qui peuvent être résolus en utilisant un lit fluidisé. Ce type de réacteur étant caractérisé par un fort brassage des particules, il en résulte une température uniforme dans tout le lit. Toutefois, les aérogels étant de très fines et légères particules appartenant au groupe C de la classification de Geldart (1973), leur fluidisation peut poser des problèmes (Chavarie et al., 1981; Chaouki et al., 1985).

Objectifs:

Dans le contexte mentionné, la première partie du travail a pour objectif de déterminer les conditions nécessaires à la fluidisation de l'aérogel Ni/SiO_2, et la deuxième partie de modéliser la réaction d'hydrogénation du toluène en méthylcyclohexane sur l'aérogel en lit fluidisé.

Méthodologie:

Afin d'atteindre les objectifs fixés, la méthode adoptée a été la suivante:

- recherche bibliographique sur la fluidisabilité des aérogels et analyse des solutions proposées.

- essais de fluidisation de différents échantillons d'aérogels Ni/SiO_2 dans une colonne de verre dans les conditions ambiantes de température et de pression: étude qualitative de l'influence du pourcentage de Ni, de la teneur en humidité du gaz fluidiseur (N_2), de la porosité initiale du lit de particules et de la quantité de particules d'alumine ajoutées, sur la qualité de fluidisation.

- à partir de l'équation cinétique proposée par D. Kusohorsky (1989) et des données hydrodynamiques, calcul des conditions opératoires adéquates pour l'hydrogénation en lit fluidisé.

- mesures de la conversion en fonction de la vitesse de fluidisation, de la température et de la fraction molaire initiale de toluène dans le réacteur à lit fluidisé.

- modélisation de la réaction d'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 en couche fluidisée.

CHAPITRE II

LES AEROGELS

II-1: PREPARATION :

Les aérogels sont obtenus à partir de gels. Dans le cadre de cette étude, ces derniers sont le résultat de la coprécipitation par l'eau de l'orthosilicate de méthyle (TMOS), dissous dans du méthanol, et d'acétate de Nickel également dissous dans du méthanol. La quantité d'eau utilisée pour précipiter l'hydroxyde mixte sous forme d'alcogel est la quantité stoechiométrique (en tenant compte qu'au total le sel de Nickel est tétrahydraté) . Les réactions d'hydrolyse du silicate et de l'acétate sont représentées par les deux équations suivantes :

$$Si(OCH_3)_4 + 2\ H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4\ CH_3OH$$

$$Ni(CH_3COO)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2\ CH_3COOH$$

Le mode opératoire est comme suit: une quantité connue d'acétate (correspondant au pourcentage de Nickel désiré) est dissoute dans 250 ml de CH_3OH anhydre auquel il est ajouté 0.5 mole de $Si(OCH_3)_4$ et le mélange est complété à 500 ml par du méthanol anhydre. Enfin la quantité stoechiométrique d'eau est ajoutée dans la solution méthanolique sous agitation vigoureuse. On obtient ainsi un alcogel de consistance gélatineuse.

La procédure d'élimination du solvant (méthanol) est alors responsable de la texture finale du solide:

- Si le séchage est effectué dans une étuve à des températures comprises entre 100 et 200 °C, le solvant emprisonné dans les pores crée, en s'évaporant, des tensions capillaires qui décroissent lorsque le diamètre des pores augmente (loi de Laplace). Ces forces causent une contraction de la charpente du gel d'autant plus grande que les pores sont petits. Le produit obtenu à l'issue de ce type de séchage s'appelle un xérogel (Lepage, 1978) et il est caractérisé par une faible porosité notamment micro et mésoporeuse, donc, une faible surface spécifique de l'ordre de 20 - 200 m^2/g.

- Dans le cas des aérogels, le séchage s'effectue dans un autoclave à des températures et pressions supérieures au point critique du solvant (pour le méthanol Tc = 240°C, Pc = 80.9 10^5Pa). Ainsi, il n'y a pas de formation de ménisque et la texture du gel est conservée pour donner un aérogel dont la porosité peut atteindre 95%. Dans le cas des aérogels de silice, la surface spécifique est de l'ordre de 600 à 800 m^2/g. Cet ordre de grandeur a été vérifié en mesurant la surface spécifique de l'aérogel Ni/SiO_2 utilisé pour l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé. Pour cela, on a utilisé l'appareil Flow Sorb II 2300 de la compagnie Micromèritics. Les résultats obtenus indiquent une surface spécifique comprise entre 660 et 760

m^2/g.

- Une autre technique récente de préparation des solides à grande surface spécifique (Gingras, 1988) est la cryodessication, qui consiste à sublimer le solvant sous vide à des températures très basses, inférieures à la température du point triple du solvant . Le passage direct de la phase solide à gazeuse pour le solvant empêche l'effondrement de la structure du gel. Le produit obtenu est appelé spécifiquement un cryogel et ses propriétés sont tout à fait semblables à celles des aérogels fabriqués à l'autoclave.

Les aérogels utilisés dans cette étude ont été fabriqués par le laboratoire de Catalyse et Cinétique Appliquées de l'Université Claude Bernard (Lyon I) en France. Ils ont été obtenus par la méthode de séchage hypercritique par rapport au méthanol.

II-2 : STRUCTURE :

II-2-1: Mesures d'adsorption :

Plusieurs études ont été menées concernant la structure poreuse d'aérogels de silice pure (Shuck et al., 1985). La répartition du diamètre des pores ainsi que la surface spécifique sont en général mesurées à l'aide des

isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 °K. La figure 2 donne un exemple de ces isothermes (Shuck et al., 1985). Ils sont caractérisés par une courbe d'hystérésis dûe à la condensation capillaire dans les mésopores (courbes BET de type IV).

Fricke (1985) a résumé les résultats obtenus sur différents échantillons d'aérogels de silice:

- la répartition du diamètre des pores s'étend du nanomètre au micromètre.
- les micropores (diamètre inférieur à 10 nm) contribuent très peu au volume total des pores (de l'ordre de 0.6 à 0.8 10^3 m^3/kg).
- les micro et mésopores (diamètre inférieur à 60 nm) occupent des volumes spécifiques de 1.2 à 1.8 10^3 m^3/kg, ce qui représente, suivant la densité des aérogels étudiés, de 10 à 50% du volume poreux total.
- il apparaît donc que les macropores constituent la plus grande partie du volume poreux (jusqu'à 90% pour des aérogels de très faible masse volumique, typiquement 100 kg/m^3). Généralement, par la méthode des isothermes d'adsorption, on trouve un diamètre de pores moyen de 60 nm.

En ce qui concerne la surface spécifique, les valeurs communément admises sont de 600 à 800 m^2/g (Shuck

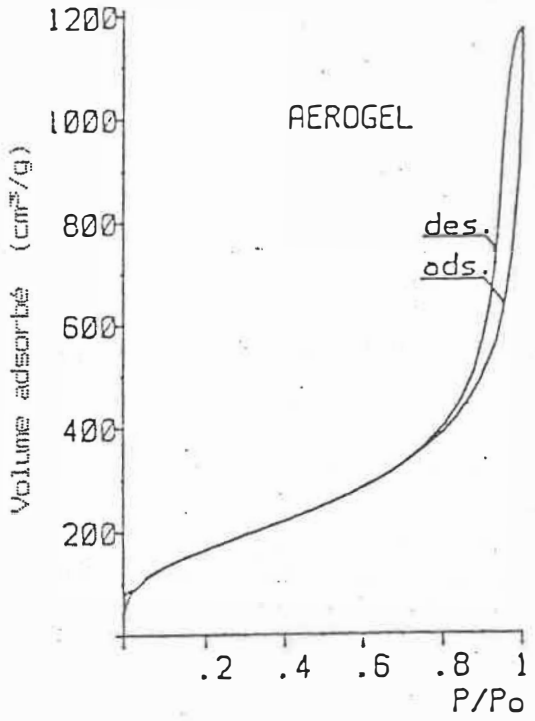


Figure 2 : Isotherme d'adsorption - désorption pour un aérogel de silice selon la méthode BET.(d'après G. Schuck et al, 1985)

et al., 1985). Toutefois, ces valeurs peuvent varier en fonction de plusieurs paramètres, parmi lesquels la quantité initiale de TMOS (tétraméthoxylane ou orthosilicate de méthyle) et l'humidité ambiante. Les figures 3 et 4 (Zarzycki et Woignier, 1985) mettent en évidence la forte dépendance de la texture de l'aérogel avec le pourcentage volumique de TMOS. Il s'agit d'une compilation de résultats obtenus par trois groupes de chercheurs différents. Les résultats de Nicolaon (1968, courbes ×) ont été obtenus avec des gels préparés en milieu acide, alors que ceux de Prassas (1981, courbes ▲) et de Woignier (1984, courbes o) proviennent de gels obtenus dans des conditions neutres à 25°C et 60°C respectivement. Cette comparaison de résultats montre combien les conditions de préparation sont importantes pour la reproductibilité des différentes propriétés des aérogels.

La figure 5 montre l'influence de l'eau ou de l'humidité sur un même échantillon d'aérogel de silice (Shuck et al, 1985). Comme l'aérogel a un squelette très fragile, il est très sensible aux tensions superficielles. Il faut donc s'attendre à ce que l'aérogel soit modifié si de l'eau s'adsorbe ou se condense dans le réseau poreux. Ainsi, pour étudier l'influence de l'eau sur la distribution du diamètre des pores, Shuck a placé un échantillon d'aérogel de SiO_2 dans un récipient saturé en

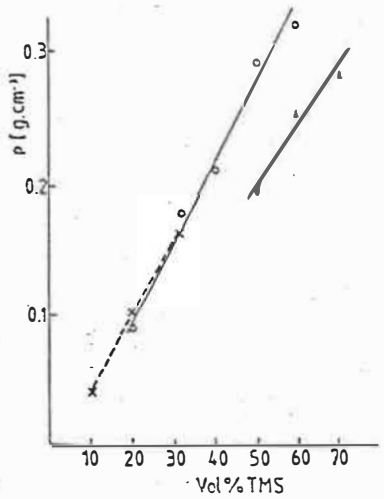


Figure 3 : Masses volumiques d'aérogels de silice préparés avec différentes proportions de TMOS. (d'après J. Zarzycki et T. Woigner, 1985)

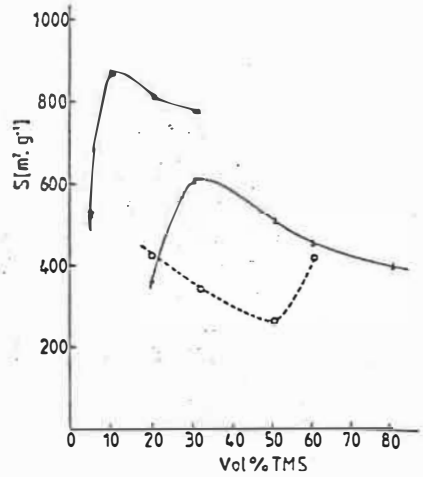


Figure 4 : Surfaces spécifiques d'aérogels de silice mesurées par adsorption d'azote. (d'après J. Zarzycki et T. Woignier, 1985)

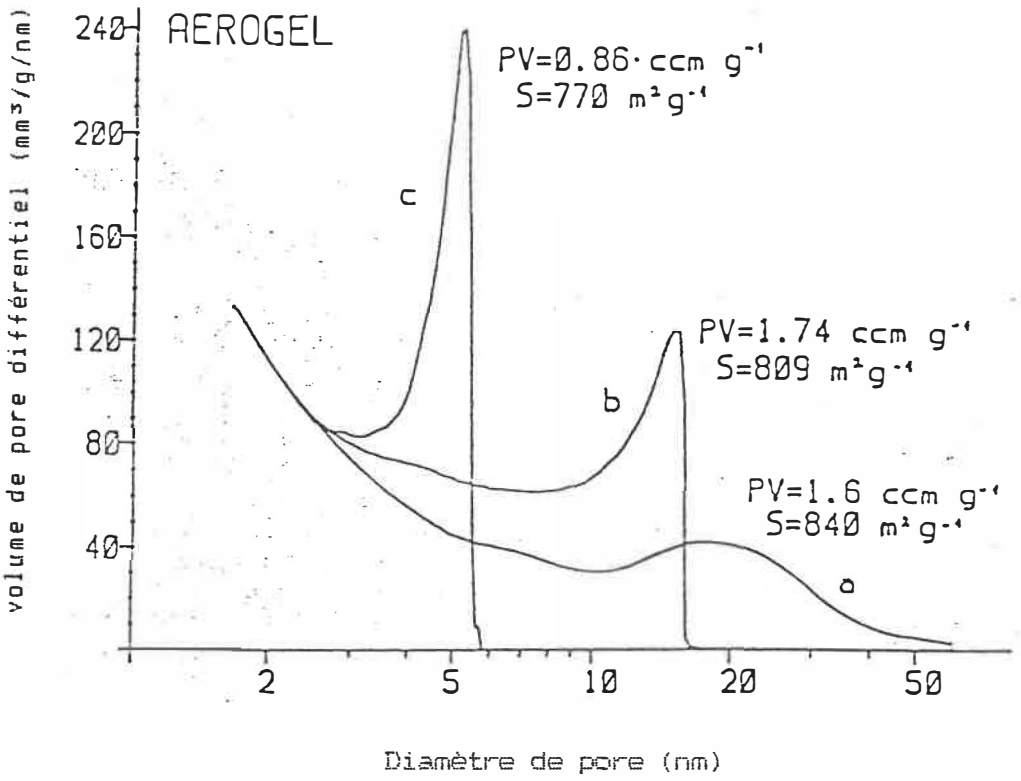


Figure 5 : Distribution des diamètres de pore pour un aérogel de silice après différents traitements à l'eau :(d'après G. Schuck et al, 1985)

-a: échantillon original

-b: après stockage dans la vapeur

-c: après stockage dans l'eau liquide

vapeur d'eau à 25°C pendant deux jours (courbe B). Bien que l'apparence macroscopique de l'aérogel n'ait pas changé, on note une nette augmentation du diamètre moyen des pores. Un second échantillon (courbe C) a été placé dans de l'eau liquide sous les mêmes conditions, ce qui a conduit à la destruction de sa macrostructure.

La figure 5 met en évidence le fait que le contact de l'eau détruit les mésopores et en produit d'autres plus petits. Il faut noter que même l'échantillon original (courbe A) a dû subir quelques changements de structure par adsorption de l'humidité ambiante, car le diamètre moyen des pores est faible (20 nm au lieu des 50 à 60 nm communément admis). La surface spécifique ne change pas significativement sous l'influence de l'eau, car elle est due en grande partie aux nombreux micropores. Le volume poreux quant à lui diminue, spécialement lorsque l'aérogel est immergé.

L'interprétation du phénomène donnée par Shuck repose sur le fait que, sous l'influence de la vapeur d'eau, les mésopores sont remplis par condensation capillaire. Une interface liquide-vapeur se forme et les tensions superficielles brisent alors les parois du pore. "Les micropores sont remplis par quelques couches moléculaires d'eau, sans formation d'une interface

liquide-vapeur". Dans ce cas, le processus d'adsorption-désorption est réversible et ne détruit pas les pores, car les forces de tension superficielle ne sont pas assez puissantes pour égaler les forces de cohésion du squelette de l'aérogel. Les macropores, plus fragiles, ne sont pas remplis d'eau et ne subissent donc aucun changement.

II-2-2: Caractérisation du squelette:

Elle fait appel à des mesures physiques comme la diffusion des rayons X aux petits angles, la spectroscopie Ramman ou la microscopie électronique à transmission.

La diffusion des rayons X aux petits angles est utilisée pour étudier la structure de matériaux formés de petits agglomérats ou pores de l'ordre du nanomètre (Fricke, 1985). Un faisceau incident de rayons X est envoyé sur un échantillon à étudier. On mesure alors l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle θ avec le rayon incident. Les résultats sont reportés sous forme d'un graphe donnant l'intensité diffusée en fonction de la composante spatiale de Fourier k, telle que :

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident

θ l'angle sous lequel l'intensité I a été mesurée

et k [=] L^{-1} (en général $Å^{-1}$)

La courbe obtenue a la forme caractéristique de la figure 6 dans laquelle plusieurs régions peuvent être distinguées:

- pour les très petits angles, le système se comporte comme un milieu dilué de "points de diffusion". L'intensité diffusée est proportionnelle à leur concentration et c'est le régime limite.

- le changement de pente entre le régime limite et le régime de Porod permet de déterminer la dimension des plus petites entités solides de l'échantillon. Ainsi, Shuck et al. (1985) proposent une valeur de 5 à 6 nm de diamètre.

- Scheafer et Keefer (1986) proposent l'interprétation du régime de Porod : "Pour des systèmes sans surface distincte, comme les polymères en solution, l'intensité diffusée I suit souvent une loi de puissance par rapport à la composante spatiale de la loi de Fourier k:

$$I(k) \propto k^{-D} \qquad (1)$$

où D relie la masse M à la longueur R. Pour une sphère de rayon R par exemple, on a :

$$M(R) \propto R^{D}$$

Pour un cercle, un disque ou une sphère, D vaut

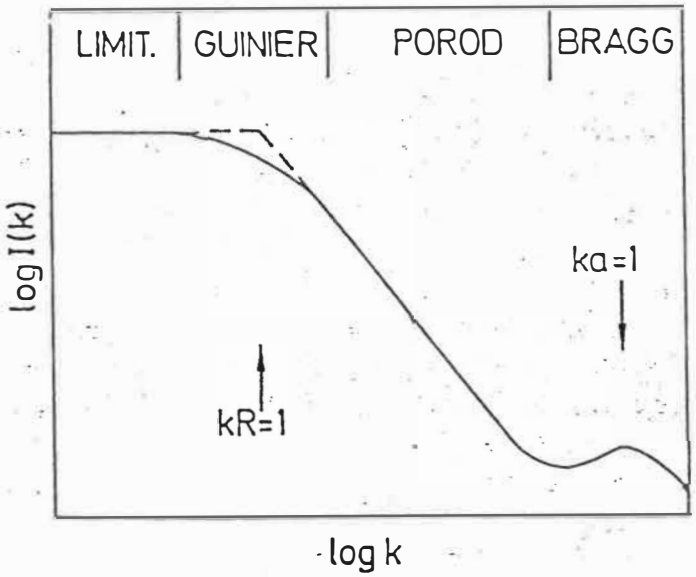


Figure 6 : Distribution de l'intensité pour la diffusion RX aux petits angles. (d'après J. Fricke, 1985)

respectivement 1, 2 et 3, ce qui correspond bien à la dimension. Toutefois, pour certains systèmes comme les polymères ou les agglomérats, D peut ne pas être un nombre entier". Des valeurs de D = 4 dans l'équation 1 correspondent à des particules compactes aux contours bien définis. Si D < 3, on appelle D dimension fractale et l'échantillon a une structure fractale massique (Schaefer et Keefer, 1986). Une structure fractale peut être représentée de la manière suivante (Fricke, 1985) : considérons une courbe bi-dimensionnelle fermée. Son périmètre U peut être déterminé à l'aide d'une petite règle de longueur l qu'il suffit d'aligner n fois pour mesurer U. On a alors U = n*l, où la valeur de U est indépendante de la longueur l choisie si l est suffisamment petit. Pour un système fractal avec self-similarité, où par exemple la circonférence contient un pore qui en contient un autre plus petit, etc..., U va augmenter à mesure que l'on va considérer des longueurs l plus petites, car des pores de plus en plus petits vont être pris en compte dans U. En général, 1 < D < 2 et on considère que n est proportionnel à l^{-D} où D est la dimension fractale du système . Pour D = 2 on a U proportionnel à l^{-1}, alors que pour D = 1, on a le comportement normal (U proportionnel à l^{0}) des périmètres lisses). Dans des systèmes fractaux à 3 dimensions, on a 2 < D < 3.

L'existence d'une structure fractale massique a été mise en évidence par Schaefer et Keefer (1986). La structure qui rend compte de leurs résultats est présentée à la figure 7. Ils concluent que le squelette de l'aérogel est caractérisé par une longueur b = 11 Å et qu'il parait lisse lorsqu'il est observé à une échelle inférieure à b. Pour des échelles comprises entre 11 et 90 Å, l'aérogel apparait sous forme de chaînes ramifiées, pontées de manière aléatoire, comme un polymère, et faites de monomères de rayon b. Pour des échelles supérieures à 90 Å, la structure est uniforme. Les "monomères" de rayon b résultent de la polymérisation de particules d'acide silicique.

L'estimation du diamètre des plus petites particules formant l'aérogel a été fournie par plusieurs chercheurs:

- Henning et Svensson (1981) donnent 7 nm par microscopie électronique.

- Shuck et al. (1985) : 5 - 6 nm par diffusion des rayons X.

- Lampert et Mazur (1985) : environ 10 nm par microscopie à transmission.

Dans tous les cas, les chercheurs s'accordent sur l'aspect amorphe de la structure des aérogels.

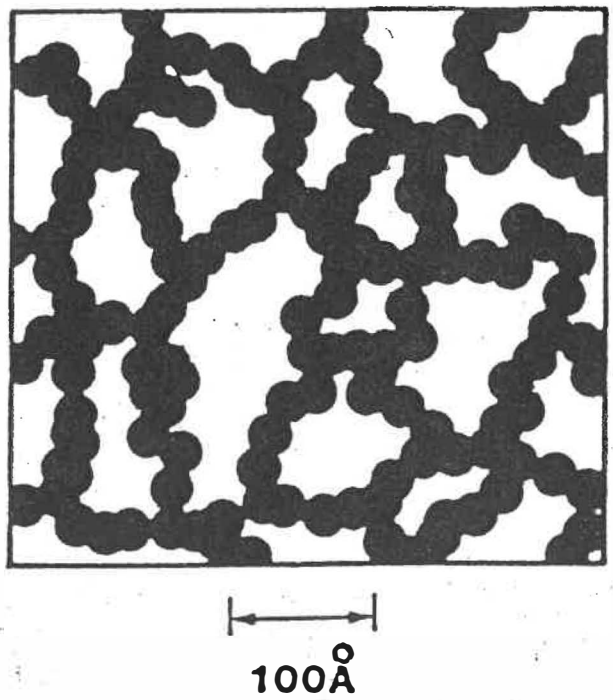


Figure 7 : Schéma de la structure des aérogels de silice.(d'après D.W. Schaefer et K.D. Keefer, 1986)

II-2-3: Propriétés et applications :

Propriétés thermiques:

Du fait de sa grande porosité, l'aérogel a une conductivité thermique de 0.02 W/m.°K. Celle-ci est inférieure à celle de l'air (0.026 W/m.°K) car le très petit diamètre des pores est de l'ordre de grandeur du parcours moyen des molécules d'air, réduisant ainsi le transfert de chaleur par convection (Rubin et Lampert, 1985).

Propriétés optiques:

Lorsqu'il est fabriqué sous forme de blocs, l'aérogel de silice est transparent. Ceci est dû à la taille des particules formant sa structure qui sont plus petites que les longueurs d'onde de la lumière. Ainsi, le matériau a tendance à transmettre la lumière visible, plutôt que de la diffracter fortement (Hunt, 1984). Par contre, Gronauer et Fricke (1986) ont remarqué que l'infrarouge était très fortement absorbé.

Les indices de réfraction mesurés par Henning et Svensson (1981) s'étendent de $n = 1.02$ à $n = 1.05$, dépendant de la masse volumique de l'aérogel étudié.

Propriétés acoustiques:

La vitesse du son dans des briques d'aérogel a été mesurée pour des matériaux de faible densité (70 kg/m^3). Elle était de 120 m/s, ce qui est sans doute la vitesse la plus faible qui ait jamais été mesurée dans un solide inorganique (Gronauer et Fricke, 1986), d'où les nombreuses applications possibles dans les domaines d'isolation phonique.

Applications:

- Les grandes qualités d'isolation thermique des aérogels en font un matériau de choix pour la construction de fenêtres dans les pays froids. Ainsi, une épaisseur de un pouce d'aérogel est aussi isolante que cinq épaisseurs de vitres. Comme l'aérogel est formé presque uniquement de dioxyde de silicium, il est peu réactif vis à vis des autres composants chimiques. Néanmoins, sa grande surface spécifique le rend sensible aux gaz adsorbés qui peuvent causer un effondrement de sa structure à cause des tensions superficielles. C'est pourquoi il est important d'isoler les plaques d'aérogel de l'extérieur (Hunt, 1984). Lorsque, de plus, on fait le vide dans le système, la conductivité thermique peut tomber à 0.01 W/m.°K.

- On peut utiliser les aérogels sous forme de plaques dans les détecteurs Cerenkov. L'effet Cerenkov se définit comme l'émission de photons induite par une particule chargée qui traverse la matière à une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière dans le milieu considéré (Moutel, 1977). Les détecteurs Cerenkov servent à la détermination de la nature élémentaire et isotopique des noyaux cosmiques de grande énergie. L'aérogel se doit d'être transparent à la lumière visible, sans fissure et doit posséder un indice de réfraction compris entre 1.05 et 1.2 (Moutel,1977).

- L'aérogel de silice a déjà été utilisé pour épaissir des huiles, des lubrifiants, des lotions pharmaceutiques ainsi que des dentifrices (Armor, 1986 et Pajonk et Teichner, 1985).

- La grande surface spécifique des aérogels en font aussi des matériaux de choix pour l'utilisation en catalyse hétérogène. Ils ont déjà été testés sur des réactions comme la conversion du toluène en benzonitrile par NO déposé sur des aérogels de silice ou d'alumine (Pajonk et Teichner, 1985).

- Enfin, signalons leur récente application dans des domaines aussi différents que l'astrophysique

(Kock-Miramond, 1985), la chromatographie, la récupération d'huiles (marées noires), le stockage et la manutention de produits dangereux, les systèmes de percolation (Fricke, 1985 et Gronauer et al., 1985), les panneaux solaires passifs (Goetzberger et Wittwer,1985), etc....

CHAPITRE III

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT L'HYDROGENATION CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

III-1 : CONDITIONS GENERALES :

La réaction d'hydrogénation d'un composé A, de la forme :

$$H_2 + A \rightleftharpoons AH_2 + \text{chaleur}$$

est le plus souvent exothermique et s'accompagne d'une diminution de volume. On peut en déduire les conséquences suivantes :

- Une élévation de température déplace l'équilibre et en même temps, il y a une augmentation du volume de la phase gazeuse : donc la réaction tend vers une limite, puis elle devient réversible.

- Suivant les lois d'équilibre de Le Chatelier, l'augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la fixation d'hydrogène. On a donc intérêt à faire des hydrogénations sous forte pression, afin d'augmenter le rendement.

L'hydrogénation peut être réalisée soit en phase vapeur, soit en phase liquide.

La première technique fut mise au point par Sabatier

et son école, entre 1897 et 1905. Ils faisaient passer les vapeurs du corps à hydrogéner, mélangées à de l'hydrogène, sur une colonne de catalyseur enfermé dans un tube de verre, lui-même chauffé dans un bain de sable ou de magnésie. On surveillait la température au moyen d'un thermomètre à mercure, placé à l'extérieur du tube, baignant dans le sable. L'hydrogène, préparé sur place, était purifié avant d'entrer dans le tube, par passage sur du cuivre chauffé au rouge, puis passage sur de la potasse. (Brun, 1970)

A la même époque, Paal et Amberger (1905) étendirent la catalyse aux réactions en phase liquide.

III-2: CATALYSEURS D'HYDROGENATION DES AROMATIQUES :

Pour ses études générales sur l'hydrogénation, Sabatier utilisa surtout les métaux suivants, qu'il rangea par ordre d'activité décroissante :

Ni - Co - Pt - Fe - Cu

Par la suite, le rhodium, l'iridium et le ruthénium ont été employés par Zelinsky et Turowa Polka (Brun, 1970).

De nos jours, les métaux précieux utilisés pour la recherche fondamentale ne peuvent pas toujours être employés industriellement, à cause de leur prix ou des

rendements trop faibles que l'on obtient. On emploie donc souvent les métaux fondamentaux (Ni, Co, Cu, Fe) ou les oxydes (ZnO, Cr_2O_3) coprécipités, avec des promoteurs (Brun, 1970).

En ce qui concerne plus spécifiquement l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques, on peut se référer à l'étude du noyau le plus simple de la série, le benzène. Avec ses trois doubles liaisons, cet hydrocarbure est un matériau de choix pour les hydrogénations qui sont d'un grand intérêt commercial (préparation des nylons 6 et 6-6 notamment) et qui présentent l'avantage de donner lieu à très peu de réactions parallèles.

Sans catalyseur, la réaction d'hydrogénation du noyau benzénique n'est pas possible; avec un bon catalyseur, avec ou sans pression, il y a rupture des doubles liaisons et l'on obtient le noyau saturé du cyclohexane. En présence de Ni en poudre, la réaction commence dès 70 °C et la vitesse est maximum à 170 °C (Brun, 1970). Si l'on fait agir du Co, la réaction est mois rapide. Le platine et le noir de platine agissent dès la température ambiante, alors que le palladium n'agit pas avant 100 °C.

Greenfield et An (1973) ont établi un ordre d'activité relative pour l'hydrogénation du benzène et de

l'isobuthylbenzène :

rhodium> ruthenium>> platine>> palladium>> nickel> cobalt

Néanmoins, pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser le Nickel, métal relativement bon marché et conduisant à des résultats très satisfaisants, qualités qui font qu'il est très employé dans l'industrie.

III-3: CINETIQUE D'HYDROGENATON DU BENZENE :

III-3-1: Ordre des réactions :

Comme très peu d'informations sont disponibles concernant l'hydrogénation du toluène sur du Ni, nous avons porté notre attention sur le benzène. Toutefois, une étude détaillée de l'hydrogénation du toluène sur un catalyseur Ni-ZnO (Mamaladze et Kiperman, 1975 et Kiperman, 1986) a montré une analogie complète avec l'hydrogénation du benzène.

En ce qui concerne les autres hydrocarbures dérivés du benzène, l'hydrogénation ne présente pas de difficultés lorsque les chaines latérales n'ont pas de doubles liaisons, comme c'est le cas pour le toluène et le xylène ortho et méta. Si la chaine est plus longue, elle se casse en morceaux. Lorsque la chaine latérale n'est pas saturée, elle s'hydrogène également (Brun, 1970).

La cinétique d'hydrogénation du benzène sur Nickel et le mécanisme associé, bien qu'étudiés depuis longtemps par de nombreux chercheurs, sont encore sujets à de nombreuses controverses. En général, la réaction est considérée comme d'ordre 0 par rapport au benzène et d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène, que ce soit en phase gazeuse ou liquide (Smith, 1957 et Herbo, 1941) à des températures assez faibles. Mais des résultats conduisant à un ordre fractionnaire pour l'hydrogène et 0 pour le benzène ont aussi été obtenus (Nicolai et al, 1948), de même que des ordres fractionnaires pour le benzène et 1 pour l'hydrogène.

Il est intéressant de noter que Herbo (1941) remarqua qu'avec un catalyseur au Nickel, à pression atmosphérique et dans un système en écoulement, la réaction est d'ordre 0 par rapport au benzène et 1 par rapport à l'hydrogène jusqu'à environ 180 °C, alors que l'on a l'inverse à des températures plus élevées. Ce même comportement a été rapporté par Kehoe et Butt (1972) mais ceci peut être dû aux variations, avec la température, des constantes d'adsorption-désorption. Pour fin de comparaison, différents résultats sont présentés dans le tableau I.

AUTEURS	CATALYSEUR	TEMPERATURE	PRESSION PARTIELLE DU BENZENE P_B (atm)	ORDRE PAR RAPPORT A P_B	PRESSION PARTIELLE DE H_2 P_{H2} (atm)	ORDRE PAR RAPPORT A P_{H2}
			BENZENE			
HERBO (1941)	Ni/BeO	T < 180 °C T > 180 °C		0 1		1 0
NICOLAI (1948)	Ni/kieselguhr	70 °C 180 °C 300 °C 70 °C 210 °C 260 °C 300 °C	0.013 à 0.039 id. id.	0.3 0.4 0.8	0.13 à 0.65 id. id. id.	0.4 0.9 1.2 0
ROSS ET WALSH (1961)	Ni/SiO_2	40 <T< 275°C	0.08 à 0.2	0		2
GERMAIN ET al. (1963)	Ni/Al_2O_3	120 <T< 192°C 120 <T< 192°C	0.055 à 0.265	0.2 à 0.5	P_{H2} < 0.5	0.65 à 2.5
SICA ET al. (1978)	Ni/Al_2O_3	100 <T< 150°C		0.3	1.25 à 1.71	1.25
KEHOE ET BUTT (1972)	Ni/kieselguhr	60 <T< 185°C T = cste	0 à 0.12	1 à 0	0.7 à 1	1
MIRODATOS ET al. (1987)	Ni	T < 130 °C		≈ 0.08		1
			TOLUENE			
BAIKER ET BERGOUGNOU (1985)	Ni/SiO_2	20 <T< 180°C		0.5	en excès	
MAMALADZE ET KIPERMAN (1975)	Ni/ZnO	157 <T< 270°C	0.047 à 0.18	0.5	0.49 à 0.95	3
KUSOHORSKY (1989)	Ni/SiO_2	90 <T< 150°C		0.188	en excès	0

Tableau I : Quelques exemples des ordres de la réaction d'hydrogénation du benzène et du toluène sur Ni proposés dans la littérature.

III-3-2: Mécanisme de la réaction :

Il n'existe pas encore de certitude quant au mécanisme réel de la réaction mais il est évident que les vitesses de réaction obtenues sous forme de lois de puissance ne sont que la simplification d 'équations plus complètes. Plusieurs mécanismes différents peuvent conduire à la même équation simplifiée, comme le montre Kiperman (1986). Toutefois, le mécanisme proposé en 1972 par Kehoe et Butt semble être le plus accepté. Il suppose une adsorption du benzène via une liaison π avec les orbitales d vacantes du métal, et une attaque de l'hydrogène moléculaire non adsorbé (mécanisme de type Rideal-Eley, voir la figure 8). Les auteurs expliquent aussi le changement d'ordre aux hautes températures par une chimisorption dissociative de l'hydrogène rendue possible grâce au considérable ralentissement de l'adsorption du benzène.

Les différentes étapes du mécanisme proposé sont les suivantes (lorsque la température est suffisamment faible pour que la chimisorption de H_2 n'entre pas en ligne de compte):

étape I $* + C_6H_6\ (g) \rightleftharpoons C_6H_6\ (ads)$

étape II $C_6H_6\ (ads) + H_2\ (g) \rightleftharpoons C_6H_8\ (ads)$ lente

étape III $C_6H_8\ (ads) + H_2\ (g) \rightleftharpoons C_6H_{10}\ (ads)$

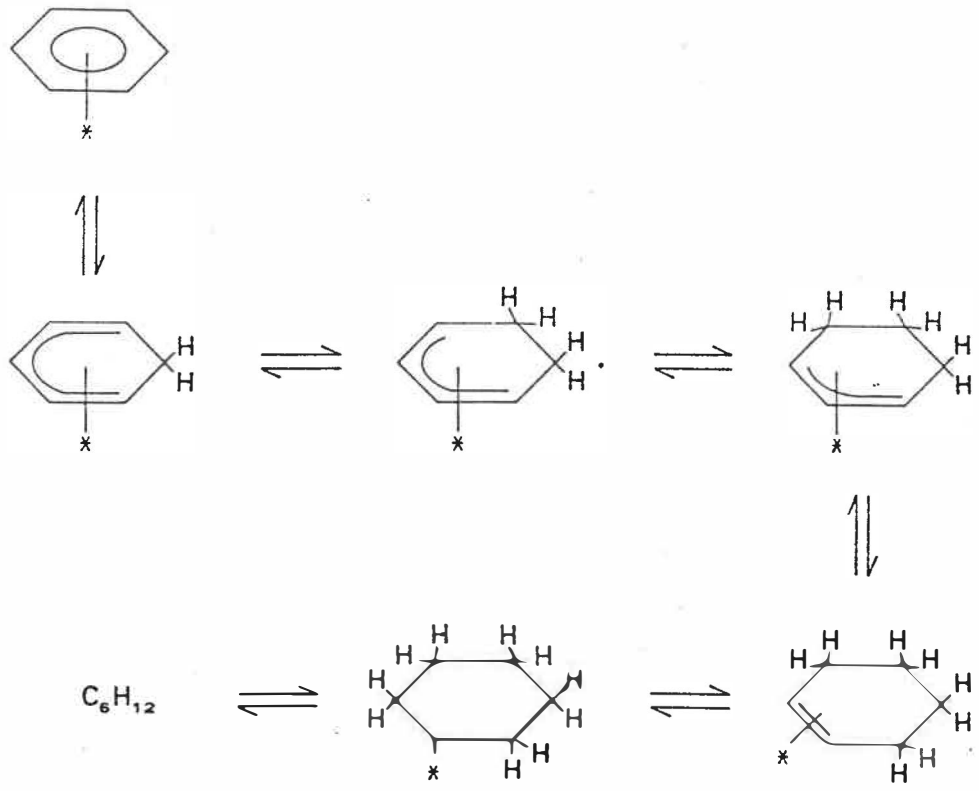


Figure 8 : Addition de l'hydrogène gazeux sur le benzène adsorbé par liaison π. Mécanisme de Rideal Eley. (d'après R.Pearce et W.R. Paterson, 1981)

étape IV C_6H_{10} (ads) $+H_2$ (g) $\rightleftharpoons$ C_6H_{12} (g) + *

* représente un site actif du catalyseur

On obtient alors l'équation générale suivante:

$$r = \frac{k_{II}\ K_I\ P_B\ P_{H_2}}{1 + K_I\ P_B + \frac{K_{III}}{P_{H_2}} + \frac{K_{IV}\ P_C}{P_{H_2}}}$$

où k_{II} est la constante cinétique de la réaction entre le benzène adsorbé et l'hydrogène gazeux

K_I, K_{III}, K_{IV} sont les constantes d'équilibre des étapes I, III et IV, définies par :

$$[C_6H_6\ (ads)] = K_I\ P_B\ [*] \quad \text{etc...}$$

P_{H_2}, P_B et P_C sont les pressions partielles d'hydrogène, de benzène et de cyclohexane

Ensuite, Kehoe et Butt font deux hypothèses différentes :

- fort déplacement vers la droite des équilibres III et IV (réactions rapides)

ou - les concentrations [C_6H_8 (ads)] et [C_6H_{10} (ads)] sont dans un état stationnaire en supposant que [C_6H_6 (ads)] est très supérieure à [C_6H_8 (ads)] et [C_6H_{10} (ads)] (la surface est saturée par le benzène)

Ces deux hypothèses conduisent à la même expression simplifiée de r :

$$r = \frac{\nu K_I P_B P_{H_2}}{1 + K_I P_B}$$

Toutefois, un autre genre de mécanisme a été proposé par Mirodatos et al (1987). Considérant que la validité d'un mécanisme est douteuse tant que l'on n'a pas de données précises sur la façon dont la surface catalytique est recouverte durant la réaction, ces auteurs ont employé une méthode de transition isotopique (isotopic transients) afin de pallier à ce manque d'information. Cette méthode, détaillée dans une publication antérieure (Mirodatos, 1986) peut être brièvement décrite de la manière suivante : on considère une réaction catalytique hétérogène en état stationnaire. On remplace alors brusquement l'alimentation en réactif normal (C_6H_6) par une alimentation équivalente en réactif isotopique. Ce dernier était du "benzène lourd", c'est à dire comportant des atomes de deutérium à la place des atomes d'hydrogène (C_6D_6). On observe alors une évolution dans les concentrations respectives de chaque isotope (réactifs et produits), bien que le régime global ne soit pas modifié (voir figure 9). Ce dernier point est d'ailleurs à vérifier à priori en s'assurant que la vitesse de réaction avec C_6D_6 est la même qu'avec C_6H_6. Mirodatos (1986) a noté que la conversion avec C_6H_6 était environ 5% plus importante qu'avec C_6D_6, alors que quand il utilisait D_2 à la place de H_2 pour l'hydrogénation,il obtenait des

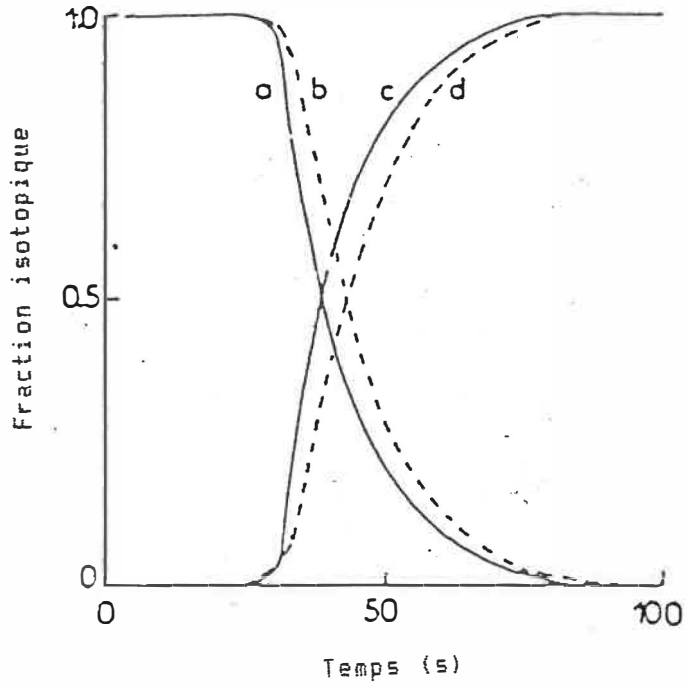


Figure 9 : Changements transitoires des fractions isotopiques du benzène (a:C_6H_6 ; c:C_6D_6) et du méthylcyclohexane (b:C_6H_{12} ; d:$C_6H_6D_6$) à 300 K. (d'après C. Mirodatos, 1987)

vitesses environ 30% plus élevées. Ces courbes transitoires, ainsi que des études en régime permanent permettent d'accéder aux paramètres cinétiques réels et apparents. Mirodatos et al (1987) en ont déduit que, en dessous de 400 °K, la surface métallique est principalement recouverte par des atomes d'hydrogène chimisorbés. Seule une faible fraction de cette surface (environ 1% à température ambiante) est occupée par des intermédiaires réactionnels. Par contre, il semble qu'une grande quantité de benzène, formant une couche faiblement adsorbée (adsorption physique réversible), soit présente sur toute la surface du catalyseur Ni/SiO_2. Les auteurs proposent alors le mécanisme suivant :

1- Chimisorption dissociative de l'hydrogène:

$$H_2\ (g) + 2\ Ni\ (s) \rightleftharpoons 2\ H\ (ads)$$

Cette réaction rapide conditionne la concentration des sites actifs. En effet, bien que toute la surface métallique soit potentiellement active, seuls les sites inoccupés par l'hydrogène peuvent donner lieu à la chimisorption du benzène (adsorption irréversible). Dans ce mécanisme, l'hydrogène joue un rôle inhibiteur pour la réaction catalytique.

2- Physisorption du benzène :

$$C_6H_6\ (g) \rightleftharpoons C_6H_6\ (ads.\ rev.)$$

Les auteurs ont montré que pendant le processus d'hydrogénation, le benzène adsorbé faiblement forme plus d'une monocouche à la surface du catalyseur à température ambiante. Ce phénomène semble très sensible à la température, et vers 400 °K, les courbes transitoires montrent que le benzène ne s'adsorbe plus de cette manière. Ces couches de benzène forment une sorte de réservoir, permettant d'occuper les sites dès qu'ils sont libérés. Ce résultat est en accord avec les faibles ordres de réaction par rapport au benzène (les auteurs ont mesuré des ordres de 0 à 0.08)

3- Chimisorption du benzène :

C_6H_6 (ads. rev) + 4 Ni (s) $\rightleftarrows$ C_6H_6 (ads. irrev)

Les résultats semblent indiquer que quatre atomes de Ni adjacents sont nécessaires à la chimisorption du benzène qui se produirait par l'intermédiaire de liaisons de type σ plutôt que de type π, comme il est communément admis (Kehoe et Butt, 1972). Cette étape serait rapide mais conditionnée par la concentration en sites composés de quatre atomes de Ni adjacents et elle conduirait à la saturation des sites actifs.

4- Attaque de l'hydrogène gazeux :

C_6H_6 (irrev.) + H_2 ---> C_6H_8 (ads)

Réaction lente, déterminant la vitesse globale du processus. D'après les auteurs, ceci n'implique pas forcément un mécanisme du type Rideal-Eley, car il pourrait s'agir d'une simplification d'étapes élémentaires plus complexes, comme par exemple :

$$C_6H_6 \text{ (irrev.)} + H_2 \xrightarrow[\text{lent}]{} [C_6H_6, H_2] \text{ (ads)} \xrightarrow[\text{rapide}]{} C_6H_8 \text{ (ads)}$$

5- C_6H_8 (ads) + H_2 ---> C_6H_{10} (ads)

6- C_6H_{10} (ads) + H_2 ---> C_6H_{12} (ads)

7- C_6H_{12} (ads) ---> C_6H_{12} (ads. rev.) + 4 Ni (s)

Ces trois étapes sont rapides et irréversibles car aucun intermédiaire réactionnel n'est détecté.

8- C_6H_{12} (ads. rev.) <===> C_6H_{12} (gaz)

Etape rapide, il s'agirait d'une adsorption faible, du même type que l'étape 2.

La vitesse de réaction globale proposée par Mirodatos et al. (1987) est alors :

$$r = k_o \exp(-E_o/RT)\ (1 - \theta_h)^X\ P_H^1\ P_B^{0.08}$$

avec θ_h : fraction de surface recouverte par H_2 (ads)

X = 4 ± 1 nombre d'atomes de Ni nécessaires à l'adsorption du benzène.

Cette relation n'est valable que pour des

températures inférieures à 400 °K et les auteurs se proposent d'étudier sa validité pour des températures supérieures dans une publication prochaine.

Lors de l'étude cinétique menée pour l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2, Kusohorsky (1989) a proposé un mécanisme du type Rideal-Eley pour décrire la réaction. On considère alors que le toluène adsorbé sur les sites actifs réagit avec l'hydrogène gazeux. L'équation donnant la vitesse de réaction est de la forme:

$$r = \frac{k^{o} * \exp(-E/RT) * K_{Tol} * P_{Tol} * P_{H2}}{1 + K_{Tol} * P_{Tol}}$$

où k^{o} est la constante pré-exponnentielle

E est l'énergie d'activation

$K_{Tol} = K^{o}_{Tol} \exp(-Q/RT)$

K^{o}_{Tol} est la constante d'adsorption du toluène

Q est la chaleur d'adsorption du toluène

Cette vitesse de réaction est celle qui a été utilisée pour la modélisation présentée au chapitre VI.

CHAPITRE IV

HYDRODYNAMIQUE DES AEROGELS Ni/SiO_2 FLUIDISES

IV-I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE:

La grande majorité des applications industrielles des lits fluidisés concerne les systèmes gaz-solide. Les lits fluidisés sont utilisés dans l'industrie pour des procédés physiques comme le séchage et l'agglomération, ainsi que pour des réactions chimiques, catalytiques ou non, comme le craquage des hydrocarbures, la combustion des solides ou le grillage des minerais.

Suivant les besoins du procédé, la taille des particules du matériau solide s'étend de quelques micromètres pour le craquage catalytique des hydrocarbures à plusieurs millimètres dans le cas des lits à jet utilisés pour le séchage du blé par exemple.

D'après les observations expérimentales, il est bien connu que dans ce large domaine de taille de particules, le comportement du lit fluidisé change énormément (Molerus, 1982). Selon Geldart (1973), avec les systèmes fluidisés gaz-solide, on doit distinguer quatre types de particules:

- <u>particules du groupe A:</u> elles ont un petit diamètre

ou une faible densité (inférieure à 1400 kg/m³). Les lits formés de ce type de particules prennent beaucoup d'expansion avant que le bullage ne commence et la distinction entre les vitesses minimum de fluidisation et de bullage est très facile à faire. C'est le cas des catalyseurs de craquage par exemple.

- particules du groupe B: dans ce cas le diamètre moyen est compris entre 40 et 500 µm et la densité est entre 1400 et 4000 kg/m³. Pour ces particules dont le sable est un exemple, l'expansion du lit est faible et le bullage commence dès que le minimum de fluidisation est atteint.

- particules du groupe C: toutes les particules qui ont tendance à la cohésion appartiennent à cette catégorie. Une fluidisation normale de ces particules est très difficile. Elles ont tendance à s'élever en bloc, comme un piston, dans les colonnes de faible diamètre, ou alors forment des chemins préférentiels, c'est-à-dire des trous, du distributeur jusqu'à la surface du lit. Ce comportement est dû aux forces interparticulaires qui sont supérieures à la force que peut exercer le gaz sur la particule.

- particules du groupe D: elles ont un grand diamètre et/ou une forte densité. Ces caractéristiques font qu'elles sont utilisées dans des lits à jet plutôt que dans des lits

fluidisés à proprement parler.

Geldart (1973) a proposé le diagramme suivant (figure 10) pour rendre compte des frontières entre les différents types de particules.

Selon ce diagramme, les aérogels, constitués de particules très fines et légères, devraient donner lieu à un comportement du type C.

Toutefois, Chavarie et al. (1981) et Chaouki et al. (1985) ont montré que certains aérogels pouvaient fluidiser uniformément et donner lieu à une expansion quasi homogène lorsque la vitesse du gaz utilisée était largement en excès par rapport à la vitesse minimum de fluidisation, calculée à partir du diamètre initial des particules.

Ce comportement, se rapprochant de celui du type A de la classification de Geldart, a été attribué à la formation d'agglomérats à partir de la poudre originale.

S'appuyant sur la théorie de Molerus (1982) selon laquelle le passage d'une poudre de type A à une autre de type C peut s'expliquer par l'augmentation des forces interparticulaires qui deviennent dominantes, Chaouki et al.(1985) ont proposé l'explication suivante:

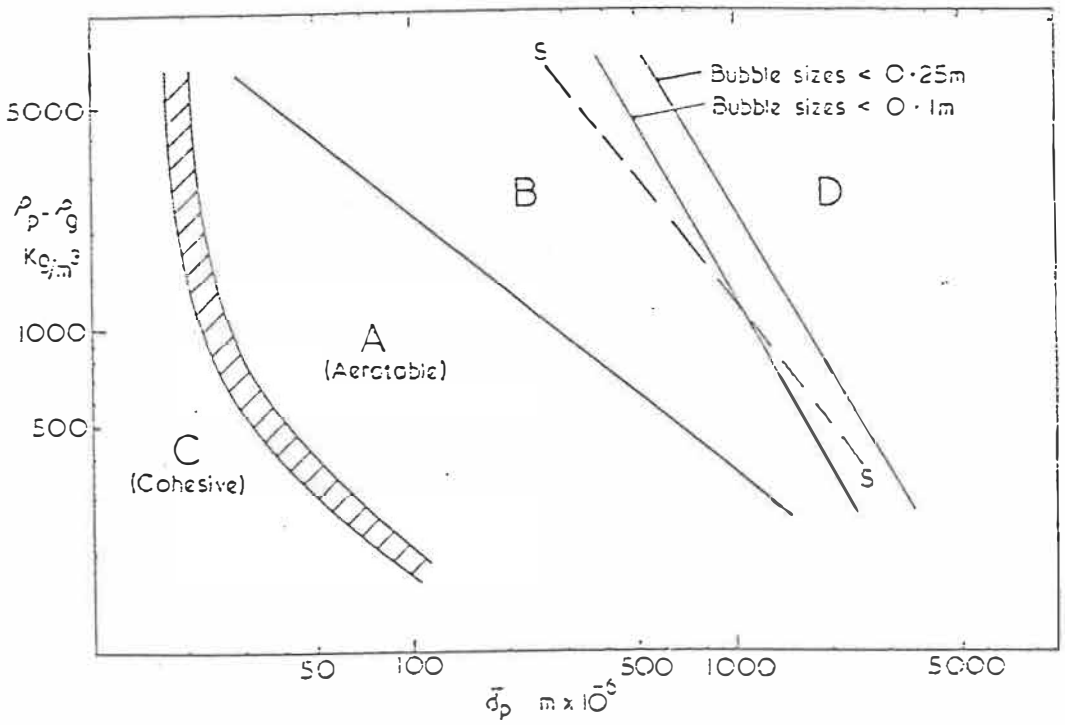


Figure 10: Diagramme de Geldart: classification des particules fluidisées à l'air (conditions ambiantes). (d'après D. Geldart et al., 1984)

- Lorsque les forces interparticulaires sont faibles, la friction provoquée par le gaz fluidiseur est suffisante pour désolidariser les particules et on a une expansion homogène ou hétérogène (présence de bulles).

- Lorsque les forces interparticulaires sont très importantes, le passage du gaz ne peut pas les vaincre et on peut alors voir le lit s'élever d'un bloc dans la colonne, comme un piston.

- Dans le cas de la formation d'agglomérats, la situation est intermédiaire entre les 2 cas extrêmes précités: la force exercée par le gaz n'est pas suffisante pour vaincre les forces interparticulaires mais ces dernières ne sont pas non plus suffisantes pour supporter le poids du "piston". Le lit éclate alors en agglomérats dont le diamètre peut être prédit en considérant que la vitesse superficielle à laquelle ils se forment correspond à leur vitesse minimum de fluidisation.

Il est intéressant de noter qu'un comportement tout à fait similaire a été obtenu par Brooks et Fitzgerald (1985) avec des particules de carbone fibreux de diamètre initial inférieur à 5 µm, qui se regroupent en agglomérats de plusieurs centaines de µm lors de la fluidisation.

Pacek et Nienow (1989) ont aussi obtenu la formation d'agglomérats en fluidisant des particules très denses de

carbure de tungstène et cobalt.

Toutefois, Chavarie et al. (1987) ont montré que tous les aérogels n'étaient pas susceptibles de reproduire le même phénomène. Sur les cinq aérogels testés lors de leur étude, seuls Cu/Al_2O_3 et Ni/Al_2O_3 se sont comportés de la manière précédemment décrite. L'aérogel d'Al_2O_3 fluidise normalement avec une vitesse minimum de 0.02 m/s malgré la présence de quelques gros agglomérats au niveau du distributeur, formés lors du détachement de morceaux d'aérogel dans les chemins préférentiels (lorsque $U < Umf$).

Quant aux aérogels de Ni/SiO_2 et SiO_2, ils forment des agglomérats dont la répartition des diamètres est très large, rendant impossible la détermination d'une vitesse critique de formation des agglomérats. L'aérogel de silice pure montrait une tendance très forte à l'agglomération: avant même la fluidisation, en observant la structure des poudres au microscope, Chavarie et al. (1987) ont noté que SiO_2 comportait déjà des grains de 2 mm environ de diamètre. Lors de la fluidisation, jusqu'à 90% de la hauteur du lit était occupée par des agglomérats de diamètre compris entre 1 et 5 mm, le reste étant constitué de particules très fines fluidisées ou emportées.

Afin de s'assurer que les gros agglomérats se

formaient bien pendant la fluidisation, les auteurs les ont brisés au pilon puis ont recommencé l'expérience qui a conduit aux mêmes conclusions.

Pour l'aérogel Ni/SiO_2, en revanche, la hauteur occupée par les gros agglomérats ne représentait que 15 à 20% de la hauteur totale, traduisant ainsi une plus faible tendance à la cohésion. Dans cette étude, le pourcentage massique de nickel était de 6.4% par rapport à la masse totale initiale d'aérogel. Cette étude montre donc que, si pour certains aérogels, comme Cu/Al_2O_3 et Ni/Al_2O_3, la fluidisation est facilement envisageable, pour d'autres, comme Ni/SiO_2 et SiO_2 pur, par contre, le problème reste entier.

Dans un article très récent, Li et al. (1989) ont employé l'aérogel SiO_2 pur provenant du même lot que celui de Chavarie et al. (1987), dans un lit circulant. Le même comportement a été observé: formation d'agglomérats de gros diamètre (1 à 5 mm) pendant les 30 premières secondes de la fluidisation, alors que la plus grande partie du lit initial (70% environ) est emportée par le gaz sous forme de particules très fines. Ces auteurs ont aussi utilisé de l'aérogel Ni/SiO_2 pour les mêmes expériences. Dans ce cas, le lot utilisé était différent de celui de Chavarie et al. (1987), bien que contenant le même rapport massique de nickel (6%). Ils ont alors obtenu une bonne circulation des

solides, sans formation de gros agglomérats.

Lorsqu'il est impossible d'obtenir une fluidisation de qualité suffisante avec les aérogels, dans le cas de la silice par exemple, une solution a été proposée par Brereton et al. (1987). Etant arrivés à la conclusion que les agglomérats d'aérogel de SiO_2 ne conduisaient pas à des résultats convenables dans leur lit circulant, les auteurs ont tenté d'utiliser l'aérogel mélangé avec d'autres particules. Un essai mené avec du sable d'Ottawa (d_p=149µm, ρ_p=2650 kg/m^3) n'a donné aucun résultat satisfaisant, les agglomérats de SiO_2 se formant quand même, sans se mélanger au sable.La même expérience a été faite par Li et al. (1989) et conduisit aux mêmes conclusions.

Par contre, lorsque l'aérogel est mélangé avec des particules d'alumine (d_p=60µm, ρ_p=3600 kg/m^3), les auteurs (Brereton et al. (1987), Li et al. (1989)) ont obtenu un mélange relativement homogène, ne donnant pas naissance à des agglomérats lors de la fluidisation. La proportion d'Al_2O_3 préconisée est de 20% volumique. Le même type de solution a été proposé par Bilbao et al. (1987) pour faire fluidiser des particules de paille, qui présentaient un comportement typique du groupe C de la classification de Geldart (chemins préférentiels) lorsqu'elles étaient fluidisées seules. Un mélange avec du sable a permis

d'obtenir une bonne qualité de fluidisation.

IV-2: MONTAGE EXPERIMENTAL

La fluidisabilité des aérogels a été testée dans une colonne de verre de 0.05 m de diamètre et de 1 m de hauteur, surmontée d'une zone de désengagement de 0.1 m de diamètre, 0.2 m de hauteur. Le distributeur est une plaque poreuse de cuivre, recouverte d'une épaisseur de 0.05 m de billes de plomb de diamètre supérieur à 412 µm, afin d'assurer une répartition convenable du gaz sur toute la section de la colonne.

Les mesures de perte de charge à l'intérieur du lit sont faites à l'aide d'un micromanomètre FCO 14 de Furness Controls Limited comportant trois domaines de mesure: 0 à 1 mm H_2O, 0 à 10 mm H_2O et 0 à 100 mm H_2O. Le débit gazeux est mesuré avec un débimètre piston d'une capacité maximale de 3500 cm^3.

La colonne peut être alimentée soit par de l'azote sec provenant directement d'une bonbonne commerciale (après passage dans un filtre à huile et dans un dessicateur) soit par de l'azote humide. L'azote humide provient d'une bonbonne d'N_2 sec, qui, après passage dans un rotamètre, vient barboter dans un grand erlenmeyer contenant de l'eau

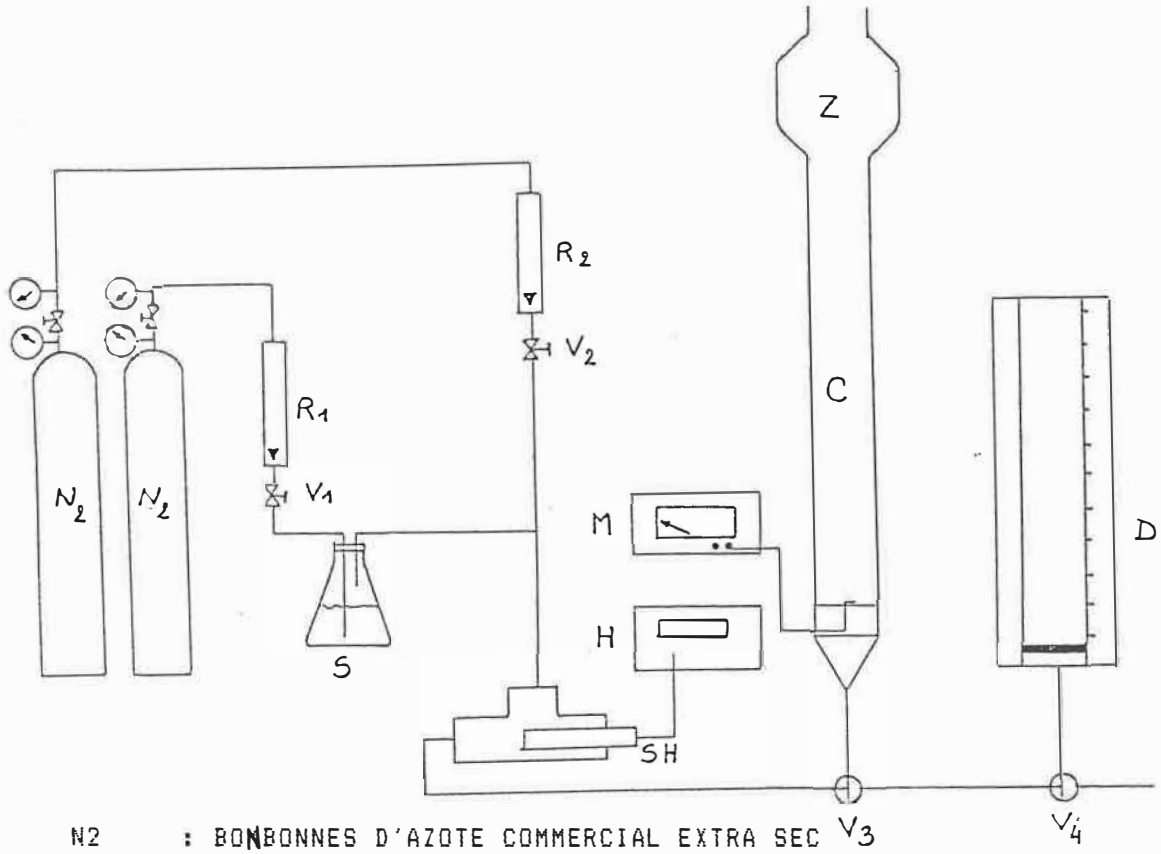
distillée. Ce débit saturé d'eau peut éventuellement être mélangé à de l'azote sec pour avoir différentes teneurs en humidité relative. Un hygromètre de la compagnie Ondyne Inc., série 1700, couplé à une sonde hygrométrique placée en aval du point de mélange des deux courants gazeux, permet de déterminer la température de rosée du gaz ainsi que sa température effective. Un abaque psychrométrique de l'air humide permet alors d'avoir une valeur du pourcentage relatif d'humidité.

Le schéma de l'installation est donné à la figure 11.

IV-3: RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les aérogels utilisés dans cette étude ont été fabriqués par le laboratoire de Thermodynamique et Cinétique chimique de l'Université Claude Bernard à Lyon (France)

Comme on l'a vu dans la revue bibliographique (voir IV-1), l'aérogel de Ni/SiO2 que nous voulions utiliser pour catalyser l'hydrogénation du toluène pose des problèmes lors de la fluidisation. Le but du travail présenté dans ce chapitre visait l'amélioration de cette fluidisation, afin de pouvoir travailler avec un lit fluidisé de qualité satisfaisante lors de l'hydrogénation du toluène.



N2 : BONBONNES D'AZOTE COMMERCIAL EXTRA SEC

R1, R2 : ROTAMETRES

S : SATURATEUR D'HUMIDITE

SH : SONDE HYGROMETRIQUE

H : HYGROMETRE

M : MICROMANOMETRE

D : DEBIMETRE A PISTON

C : COLONNE DE VERRE

Z : ZONE DE DESENGAGEMENT

Figure 11 : Schéma de l'installation pour l'étude de la fluidisabilité des aérogels à l'azote.

Pour des particules aussi fines que celles d'aérogel, le facteur déterminant le comportement en lit fluidisé est l'intensité des forces interparticulaires (Chaouki et al., 1985). D'après Visser (1989), les forces interparticulaires dépendent notamment de la nature du composant à la surface du solide (par le coefficient de Lifshitz-Van der Walls hw) et du nombre de points de contact entre les particules. Dans le but d'améliorer la qualité de fluidisation des aérogels de Ni/SiO_2, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres qui étaient susceptibles de modifier l'intensité des forces interparticulaires. Ces paramètres sont les suivants:

- porosité initiale du lit de particules
- pourcentage de Nickel par rapport à la silice
- humidité de l'azote employé comme gaz fluidiseur
- nature de la surface: oxyde ou métal (réduction du Nickel)
- quantité de particules d'Al_2O_3 mélangées à l'aérogel.

IV-3-1 Influence de la fraction de vide initiale du lit.

Parmi tous les échantillons d'aérogel utilisés dans ce chapitre, certains contenaient le même pourcentage de Nickel que ceux qu'ont utilisé Chavarie et al. (1987). Leur comportement lors de la fluidisation a été comparé et il

s'est avéré que, pour une même teneur en Ni, les aérogels de Chavarie et al. donnaient lieu à une fluidisation de bien moindre qualité que ceux de la présente étude (formation d'agglomérats et de chemins préférentiels). Bien que tous les échantillons aient été préparés selon le même mode opératoire dans le même laboratoire, ils présentaient une différence importante au niveau de leur masse volumique. Par exemple, l'aérogel de SiO_2 de Chavarie et al. avait une masse volumique de 59.2 kg/m^3 lorsqu'il n'était pas tassé, alors que celle de l'aérogel de SiO_2 que nous avons utilisé était de 33 kg/m^3 sans tamisage et 28 kg/m^3 après tamisage à 300 µm. Afin de déterminer si les comportements différents en fluidisation provenaient d'un tassement plus ou moins important des échantillons, nous avons effectué une série d'expériences en faisant varier le degré de compaction initiale d'un aérogel de Ni/SiO_2.

L'aérogel utilisé était un échantillon à 11% de $Ni/(NiO + SiO_2)$ massique, disponible sous forme tamisée (300 µm) et non tamisée, dans l'état où nous l'avons reçu. Les masses volumiques sans tamisage et après tamisage étaient respectivement de 55 kg/m^3 et 42 kg/m^3. Nous avons pris pour référence (0% de compaction) l'aérogel tamisé et non tassé, c'est-à-dire lorsqu'il avait la plus faible masse volumique.

Pour faire varier le degré de compaction, la procédure opérationnelle était la suivante:
Après avoir pesé la quantité d'aérogel nécessaire (7 g), on l'introduisait dans un tube muni d'un bouchon en laine d'acier (perméable à l'air) et on la comprimait en appuyant sur le bouchon. Ensuite, pour certaines expériences, l'échantillon compacté était placé dans une boîte hermétique et secoué pour lui faire reprendre de l'expansion, et il était enfin versé dans la colonne de fluidisation de 0.05 m de diamètre. On notait alors la hauteur du lit au repos H_o que l'on comparait à la hauteur du lit H_o* d'un échantillon de même poids d'aérogel tamisé non tassé. Le pourcentage de compaction initiale du lit C était alors calculé par:

$$C = \frac{H_o^* - H_o}{H_o^*} * 100$$

Au niveau de la compaction, nous avons remarqué qu'un tassement modéré dans le tube suivi d'une agitation dans la boîte n'avaient pas d'effet sur le comportement de l'aérogel non tamisé. En effet, la courbe de fluidisation ¥P versus U de l'échantillon non tamisé et non tassé se superpose avec la courbe de l'échantillon non tamisé , compacté de 33% dans le tube puis agité. Pour les deux échantillons, on a obtenu la même hauteur de lit au repos. Par contre, lorsque l'échantillon est compacté de 52% dans le tube (tassement maximal) puis agité, on obtient une

hauteur de lit au repos inférieure à celle d'un échantillon non tassé.

La figure 12 montre les résultats obtenus pour différents pourcentages de compaction initiale C:

- la courbe à C = 0% représente les résultats obtenus avec l'aérogel tamisé et non tassé, sa masse volumique initiale était de 42 kg/m³. On a obtenu une très bonne qualité de fluidisation, sans formation de gros agglomérats à la base du lit.
- la courbe à C = 23% a été obtenue avec l'aérogel non tamisé et non tassé, de masse volumique au repos ρ_B=55kg/m³.
- la courbe à C = 29.5% correspond à l'aérogel non tamisé, tassé au maximum puis agité dont le ρ_B est de 59.5kg/m³. Dans ce cas, des agglomérats de diamètre moyen 2 à 3 mm ont été observés à la base du lit fluidisé. Ils ne fluidisaient pas, même à une vitesse de 6 cm/s.
- courbe à C = 35% : en versant directement l'aérogel tamisé, comprimé au maximum, dans la colonne de fluidisation, sans agitation (ρ_B = 71 kg/m³), il a été impossible de le fluidiser : il apparaissait des chemins préférentiels sur toute la hauteur du lit, quelque soit la vitesse du gaz (jusqu'à 15 cm/s). On a alors légèrement décompacté le lit à

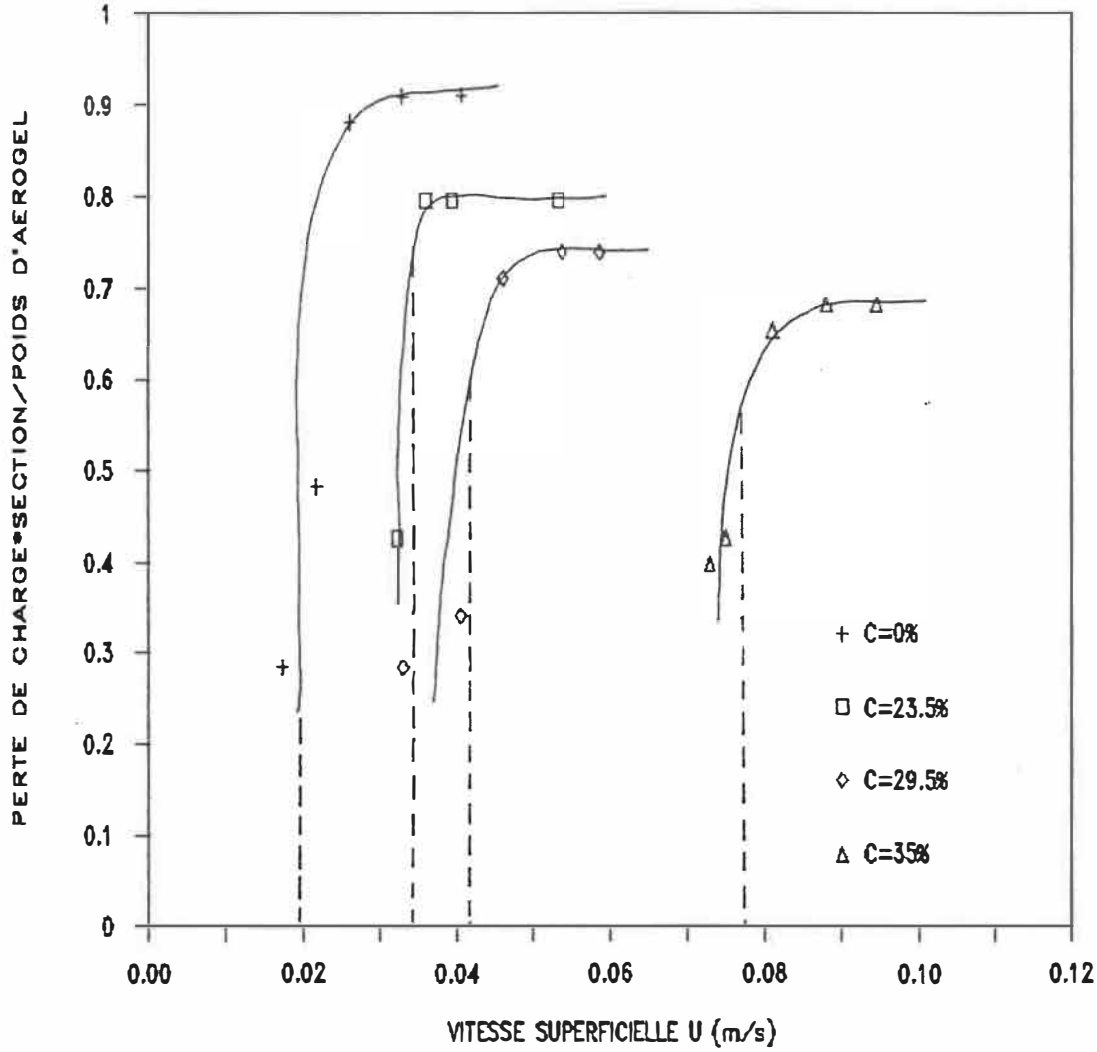


Figure 12: Effet de la compaction sur les courbes de fluidisation (perte de charge versus vitesse superficielle) de l'aérogel à 11% de Ni.

l'aide d'une tige de métal, de manière à obtenir une masse volumique au repos de 65 kg/m³. Dans ce cas, une fluidisation partielle était possible, malgré la présence d'agglomérats de 1 cm de diamètre environ, sur le tiers de la hauteur du lit fluidisé. Ces agglomérats étaient statiques, même lorsque la vitesse du gaz était de 10 cm/s.

L'examen de la figure 12 montre que lorsque la compaction augmente, l'écart entre le ΔP mesuré et le ΔP théorique (correspondant au poids de l'échantillon divisé par la section de la colonne) augmente, ceci étant dû à la quantité croissante d'agglomérats non fluidisés. En effet, le rapport entre les ΔP doit être égal à 1 lorsque tout le lit est fluidisé.

On remarque aussi que la vitesse critique d'effondrement Uc augmente avec C. Cette vitesse critique d'effondrement correspond au débit minimum de gaz qui doit entrer dans la colonne si l'on veut éviter l'effondrement du lit fluidisé dû à la formation de chemins préférentiels sur toute la hauteur du lit. Sur le graphe, la valeur de Uc pour chaque courbe correspond au trait pointillé.

Ces deux phénomènes peuvent être expliqués par le biais des forces interparticulaires. Dans notre système où

le gaz fluidiseur était de l'azote sec, les forces interparticulaires dominantes sont les forces de Van der Waals (Visser, 1989). Celles-ci étant proportionnelles à l'inverse du cube de la distance entre deux particules, elles vont augmenter si, en comprimant la poudre, on diminue globalement l'éloignement des particules. Le tassement va aussi augmenter le nombre de points de contact entre les particules et les forces interparticulaires en sont renforcées.

L'analyse de Chaouki et al. (1985) cadre bien avec les résultats obtenus : l'augmentation des forces interparticulaires finit par être telle que les forces hydrodynamiques ne sont pas suffisantes pour dissocier les particules de base, le lit forme alors des agglomérats. Lorsque la vitesse du gaz diminue, au moment où les forces interparticulaires dans la partie fluidisée du lit deviennent plus importantes que les forces de friction, le lit s'effondre en chemins préférentiels. L'effondrement survient à des vitesses d'autant plus grandes que les forces interparticulaires sont plus élevées. Nous avons tenté de mettre en évidence ce phénomène sur la figure 13. Les valeurs expérimentales de Uc ont été reportées en fonction de la fraction de vide initiale du lit. Cette dernière a été calculée en tenant compte de la compaction des lits et en supposant que le lit à C = 0% avait un

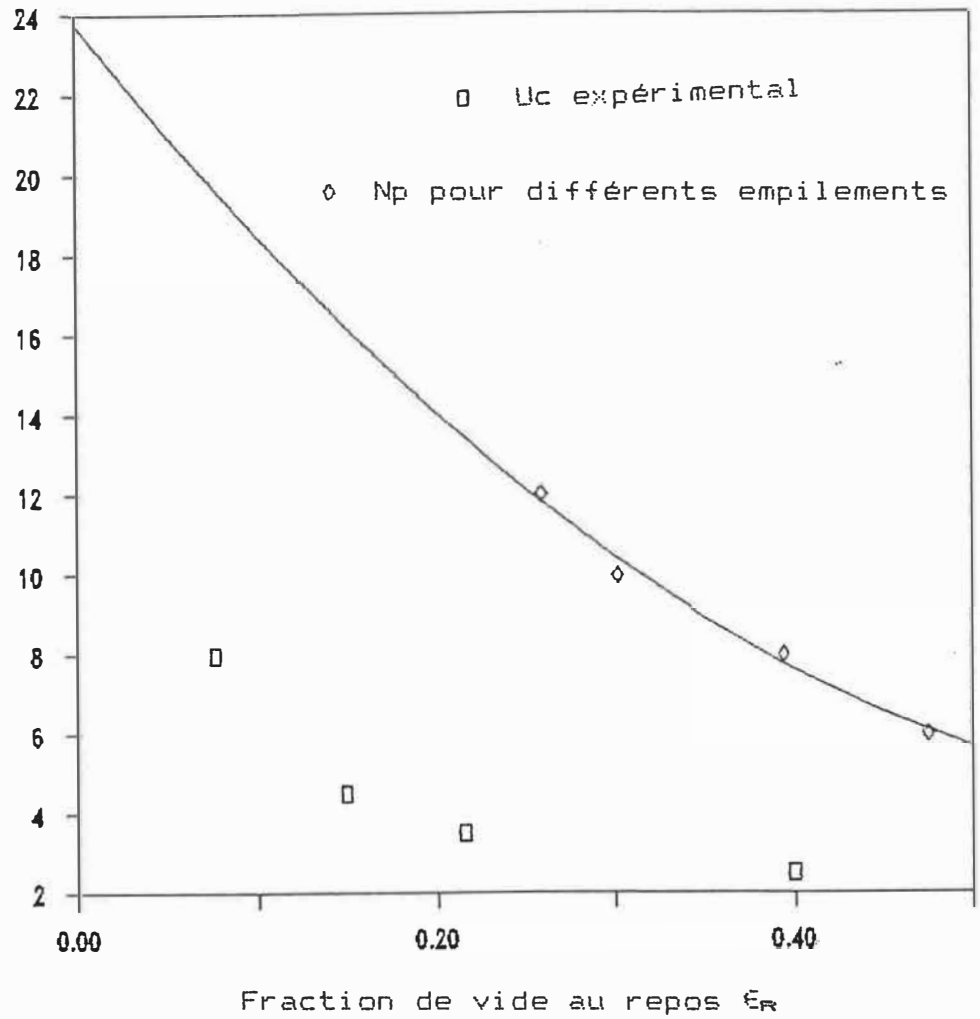


Figure 13: Vitesse critique d'effondrement Uc expérimentale et nombre de points de contact Np entre des sphères empilées versus la fraction de vide ϵ_R

ϵ_R = 0.4. La deuxième courbe représente le nombre de points de contact entre une sphère et ses voisines de même diamètre dans des empilements différents (dans l'ordre des ϵr décroissants :empilements cubique, orthorombique, tétragonal et pyramidal). Cette courbe a été extrapolée par un polynôme de degré 2. On a alors pu faire le rapport entre la vitesse critique expérimentale et le nombre de points de contact correspondant au même ϵr. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Uc (10^{-2} m/s)	Np	Uc/Np
C = 0%	2.5	7.64	0.327
C = 23.5%	3.5	13.4	0.261
C = 29.5%	4.5	16.2	0.278
C = 35%	8	19.6	0.407

Compte tenu du fait que les hypothèses utilisées pour le calcul du nombre de points de contact en fonction de ϵr sont certainement assez loin de la réalité des aérogels (sphères de même diamètre parfaitement empilées), on peut considérer que les rapports Uc/Np obtenus sont suffisamment proches pour les considérer comme constants. Cela vient confirmer la relation entre la vitesse d'effondrement Uc et le renforcement des forces interparticulaires (proportionnelles à Np).

La conclusion de ces expériences est donc que pour un aérogel donné, plus la masse volumique du lit au repos est faible (ou plus la porosité initiale du lit est grande), meilleure est la qualité de fluidisation : plus faible vitesse critique d'effondrement et moins de gros agglomérats formés. On peut diminuer la masse volumique en tamisant les échantillons, ce qui a pour effet de casser les agglomérats présents dans les poudres et donc d'éloigner les particules les unes des autres, diminuant ainsi les forces interparticulaires.

IV-3-2: Influence de la teneur en Nickel :

Il ressortait des travaux de Chavarie et al. (1987) que la quantité d'agglomérats formés lors de la fluidisation diminuait lorsque l'on utilisait un aérogel à 6.4% de Ni (par rapport à la masse totale) plutôt qu'un aérogel de silice pure. Pour vérifier cet effet du Ni, nous avons utilisé deux séries d'échantillons d'aérogel.

La première série est constituée de deux aérogels à 11% et 13.7% de $Ni/(NiO + SiO_2)$ massique dont les masses volumiques sont assez élevées (58 et 50 kg/m^3). L'aérogel ayant le moins de Nickel a aussi la masse volumique la plus élevée.

La deuxième série est constituée de 4 aérogels à 0, 5, 9 et 11% de $Ni/(NiO + SiO_2)$ massique dont les masses volumiques sont plus faibles (de 28 à 45 kg/m^3). L'aérogel ayant le moins de Nickel a la masse volumique la plus faible.

Première série d'échantillons :

Les caractéristiques des deux aérogels sont présentées au tableau II . Le premier échantillon, noté NF, était disponible en faible quantité (moins d'un litre) et provenait du même lot que celui qui fût utilisé par Chavarie et al. (1987). Le deuxième échantillon, noté F, était disponible en plus grande quantité et a été utilisé pour les expériences d'hydrogénation du toluène (voir chapitre V). Toutes les expériences ont été menées avec de l'azote sec.

Nous avons d'abord vérifié que l'aérogel NF se comportait de la façon décrite par Chavarie et al. (1987) : à faible débit, il se forme des chemins préférentiels sur toute la hauteur du lit, à l'intérieur desquels se détachent des agglomérats d'aérogel qui tournent sur eux-même, grossissent et finissent par tomber au fond du chemin préférentiel. Quelques particules très fines sont entrainées à l'intérieur du chemin préférentiel et elles se

	ECHANTILLON	NF	F
SPECTROFLUO-RESCENCE X	% $Ni/(Ni+SiO_2)$ massique	11	13.7
	Ni/Si massique	0.27	0.36
	% Ni atomique	11.4	14.6
	% Si atomique	88.6	85.4
GRAVIMETRIE	% Si massique	31.7	33.6
ABSORPTION DE FLAMME	% Ni massique	6.5	6.9
	Ni/Si massique	0.206	0.204
B.E.T.	Surface spécifique m^2/g	620	720
PASSAGE AU TAMIS 212 µm		non	oui
MASSE VOLUMIQUE NON TASSE (kg/m^3)		58	50
MASSE VOLUMIQUE TASSE (kg/m^3)		80	60

Tableau II : Caractéristiques des aérogels NF et F.

collent aux parois de la colonne dès qu'elles atteignent le haut du lit. On obtient ainsi une couche d'aérogel collée à la paroi de la colonne dont l'épaisseur diminue à mesure que la hauteur au-dessus du lit augmente. A plus fort débit, l'ensemble du lit donne naissance à des agglomérats dont le diamètre n'est pas uniforme, variant de 1 à 7 mm environ. Dans ces conditions, la fluidisation n'est pas envisageable.

L'aérogel F a été fluidisé dans les mêmes conditions que le précédent (N_2, P_{atm}, T_{amb}). Quelle que soit la vitesse de fluidisation, il ne se forme pas d'agglomérats. Par contre, l'alimentation du débit d'azote conduit immédiatement à une expansion homogène. Toutefois, lorsque cette vitesse est inférieure à 0.015 - 0.02 m/s, le lit finit par s'effondrer en chemins préférentiels dans des temps variant de 2 à 15 minutes. A 0.04m/s, le lit reste fluidisé pendant au moins deux heures (durée maximale testée).

Le comportement comparé des deux aérogels NF et F montre que les forces interparticulaires semblent plus élevées dans le cas du NF puisque la qualité de la fluidisation est bien moins bonne. La mesure du contenu de Ni par absorption atomique et par spectrofluorescence X (concernant une épaisseur de 5 µm environ) indique que le

Ni est plus réparti vers la surface des particules dans le cas de l'échantillon F (comparaison des rapports massiques Ni/Si obtenus par les deux types de méthodes). Comme le coefficient de Lifshitz-Van der Waals h_{WNi-Ni} est inférieur à celui de Si-Si, une plus grande quantité de Ni à la surface (aérogel F) doit conduire à de plus faibles forces interparticulaires que dans le cas de l'aérogel NF, donc une meilleure qualité de fluidisation. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication lors de la 6ième conférence internationale sur la fluidisation de Banff (Klvana et al., 1989).

Une étude ultérieure sur l'influence de la porosité initiale du lit de particules (voir paragraphe IV-3-1) a montré que la fraction de vide initiale (reliée à la masse volumique apparente) a aussi une très grande importance sur la qualité de fluidisation, la diminution de la masse volumique diminuant les forces interparticulaires.

Pour les deux aérogels testés, l'effet de l'augmentation de la teneur en Ni a été certainement rehaussé par la diminution de la masse volumique apparente. C'est pourquoi il nous est apparu intéressant d'étudier l'effet de l'augmentation de la teneur en Ni avec des échantillons sur lesquels l'effet de la masse volumique contrariait l'effet du Ni (augmentation simultanée du pourcentage de Ni et de ρ_B). Il est en effet très difficile

de séparer les deux phénomènes lorsque l'on compare deux aérogels à différents pourcentages de Ni. Pour isoler la seule influence de Ni, il faudrait s'assurer que dans les deux échantillons, la distance et le nombre de points de contact sont équivalents. La manière la plus simple de diminuer au maximum l'effet de la masse volumique était de faire subir aux échantillons à différents pourcentages de Ni, le même traitement, à savoir un tamisage à 300 µm.

Deuxième série d'échantillons :

Nous avons utilisé des aérogels à 0, 5, 9 et 11% de Nickel. Ces pourcentages ont été calculés au laboratoire de Lyon en mesurant la quantité de Ni par spectrométrie d'émission au plasma, sans dessication de l'échantillon. Ils sont exprimés en pourcentage de Ni par rapport à la masse d'aérogel supposé être de la forme $NiO+SiO_2$. Le Nickel est en effet sous forme oxydée dans les conditions ambiantes, comme l'indique la couleur vert pâle des échantillons (Kirk-Othmer, 1982). D'autres caractéristiques des échantillons sont données dans le tableau III.

Afin d'éviter des interférences avec l'étude de l'influence de l'humidité, les différents aérogels ont été empaquetés dès leur sortie de l'autoclave pour limiter l'adsorption d'humidité. Il faut noter que lors de leur

% Ni/(Ni+SiO_2)	0	5.14 ± 0.06	9.04 ± 0.08	11.31 ± 0.10
MASSE VOLUMIQUE APRES TAMISAGE ET TASSAGE (kg/m^3)	38	51.4	57	63.5
MASSE VOLUMIQUE APRES TAMISAGE SANS TASSAGE (kg/m^3)	28	37.5	42	45
SURFACE SPECIFIQUE AVANT HUMIDIFICATION (m^2/g)	-	-	-	544.3
SURFACE SPECIFIQUE APRES HUMIDIFICATION (m^2/g)	-	657.8	469.4	721.3
VOLUME POREUX AVANT HUMIDIFICATION (cm^3/g)	-	-	-	6.761
VOLUME POREUX APRES HUMIDIFICATION (cm^3/g)	-	2.937	4.714	5.524

Tableau III : Caractéristiques des aérogels utilisés pour les expériences sur l'influence de la teneur en Ni (série 2) et de l'humidité du gaz.

réception, tous les échantillons présentaient des agglomérats de dimensions variables, surtout dans le cas de la silice pure (0% de Ni). Le passage au tamis 300 µm les a éliminés. Nous avons aussi remarqué que la silice pure montre une tendance assez forte à coller aux parois du récipient qui la contient. Pour les aérogels contenant du Nickel, cette tendance diminue fortement avec l'augmentation de la teneur en Ni.

Pour chaque aérogel, la procédure opérationnelle était la suivante :

- passage au tamis 300 µm
- mesure de la masse volumique dans une éprouvette cylindrique de 100 ml, sans tasser l'échantillon, puis en le tassant en tapant l'éprouvette sur la table jusqu'à obtention d'un volume stable.
- pesée de 7g d'échantillon que l'on verse dans la colonne de fluidisation.
- fluidisation à 0.02 m/s avec N_2 sec.
- diminution de U par paliers successifs jusqu'à la vitesse critique d'effondrement Uc.

Les résultats sont présentés au tableau IV et sur la figure 14. Pour toutes les expériences à 0.02 m/s, la qualité de fluidisation obtenue était excellente : expansion homogène, bonne circulation des particules, pas

% Ni/(NiO + SiO_2)	0	5	9	11
H_o (cm)	12	9.5	8.5	8
H/H_o à 2 cm/s	3.75	3.4	3.2	3
Uc (cm/s)	0.5	1	1	1 à 0.9

Tableau IV : Résultats expérimentaux concernant l'influence de la teneur en Ni sur la fluidisation des aérogels par l'azote sec dans les conditions ambiantes.

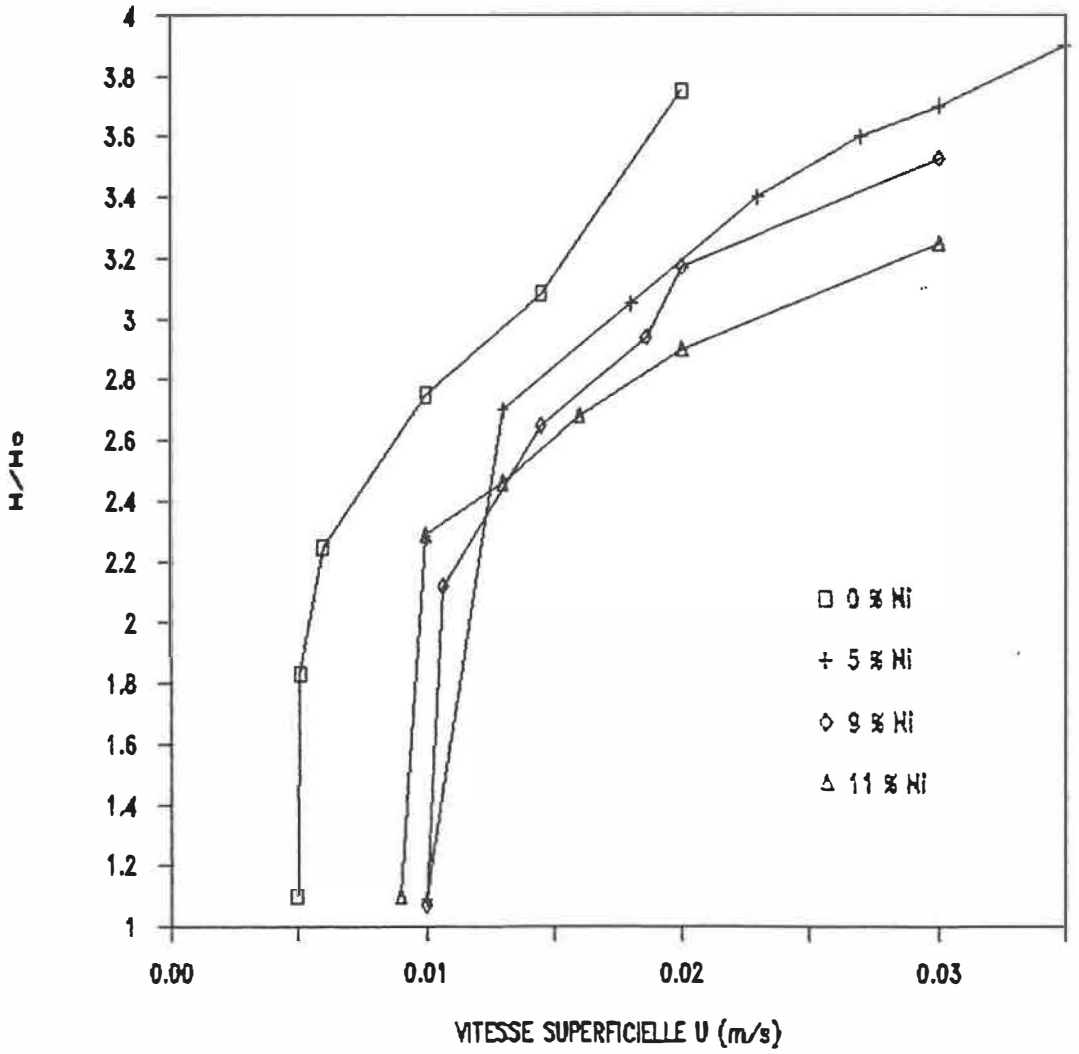


Figure 14 : H/H_o versus la vitesse de fluidisation pour des aérogels à différentes teneurs en Ni.

d'agglomérats et peu ou pas de bulles. Tous les échantillons présentent toutefois une vitesse critique Uc d'effondrement en deçà de laquelle il apparaît des chemins préférentiels sur toute la hauteur du lit. Ces "trous" offrant une voie de moindre résistance au gaz, on assiste à une défluidisation du lit. Cette situation est très défavorable puisqu'elle conduit à une surface de contact gaz-particule très faible. Dans le cas où ce phénomène se produit lors d'une réaction chimique exothermique, cela peut entraîner des problèmes de "point chaud" , détériorant le catalyseur de même que la colonne (Zenz et Othmer, 1960). Selon ces auteurs, parmi les facteurs pouvant augmenter le renardage (channeling) figurent la hauteur du lit et l'humidité. Le deuxième point sera discuté dans le paragraphe suivant. Pour la hauteur du lit, plus elle est faible et plus il est facile pour le gaz de créer des chemins, pour une vitesse donnée, comme cela a été montré pour les lits à jet (Mathur et Epstein, 1974). Dans notre cas où la recherche de la vitesse d'effondrement Uc a été menée, partant de l'état fluidisé, en diminuant la vitesse superficielle du gaz, le mouvement des particules et le passage des bulles dérangent l'établissement des chemins préférentiels. Plus la hauteur du lit est importante, et plus il faudra diminuer la vitesse superficielle, donc le brassage du lit, pour obtenir l'effondrement. Cela peut expliquer en partie le fait que dans le cas de

l'échantillon à 0% de Ni, la vitesse critique d'effondrement est inférieure à 0.01 m/s, valeur trouvée pour les autres échantillons : la hauteur initiale du lit à 0% de Ni est sensiblement plus grande que pour les autres aérogels (voir tableau IV). L'influence de la masse volumique apparente (porosité initiale du lit) doit aussi entrer en ligne de compte car la valeur de ρ_B = 28 kg/m^3 pour l'aérogel de SiO_2 est très inférieure au ρ_B des autres échantillons. Il est donc fort possible que l'influence de la porosité initiale ait pris le pas sur l'influence de la teneur en Ni.

L'examen de la figure 14 révèle aussi que plus on augmente le pourcentage de Ni et moins l'expansion est importante. A priori, on pourrait penser que cette "contraction du lit" pourrait être dûe à une augmentation des forces interparticulaires qui rapprocheraient les particules. Mais l'analyse de Visser (1989) dément cette idée car le dépôt d'un oxyde ou d'un élément possédant un coefficient de Lifshitz-Van der Waals inférieur à celui du support (comme c'est le cas pour Si et Ni) crée une diminution des forces interparticulaires. Cette contraction du lit a donc été attribuée, dans un premier temps à l'augmentation de la masse volumique des lits de particules avec le pourcentage de Ni et une étude plus détaillée au paragraphe IV-3-6 a fait apparaître que de petites

variations dans le ϵ_R des différents échantillons pouvait aussi en être responsable.

Pour conclure, cette deuxième série d'expériences met en évidence le fait que l'augmentation du pourcentage de Ni peut jouer un rôle dans l'amélioration de la qualité de fluidisation puisqu'elle permet de contrecarrer l'effet contraire de l'augmentation de la masse volumique. Toutefois, l'influence de ce paramètre semble moins déterminante, dans le domaine étudié, que la porosité initiale du lit par exemple.

IV-3-3: Influence de la teneur en humidité du gaz :

Nous avons étudié l'influence de la teneur en humidité du gaz sur la fluidisabilité des échantillons de la deuxième série d'aérogels présentés au paragraphe IV-3-2.

Après la prise de données relatives à la fluidisation à l'azote sec, les échantillons ont été fluidisés par un débit d'azote saturé d'humidité à environ 0.02 m/s, pendant une heure. Ensuite, la vitesse superficielle du gaz a été diminuée graduellement, afin de déterminer une éventuelle vitesse critique d'effondrement. Les résultats correspondants sont présentés à la figure 15.

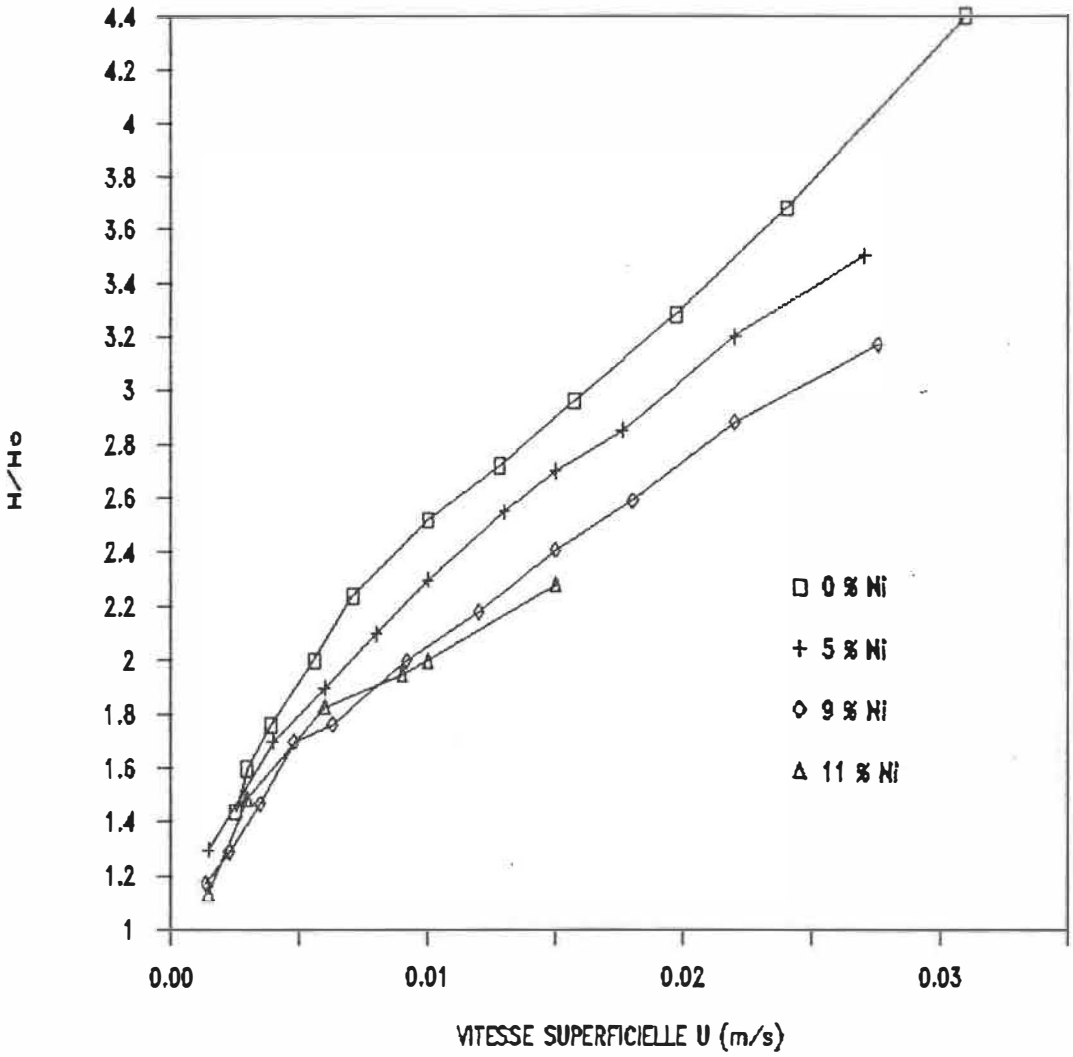


Figure 15 : H/H_o versus la vitesse de fluidisation pour les aérogels à différentes teneurs en Ni, avec de l'azote saturé d'humidité.

Il apparaît clairement que la notion de vitesse critique a disparu, puisque pour des vitesses superficielles aussi basses que 0.002 m/s, le lit était encore expansé, bien que le mouvement des particules soit quasiment inexistant et que, souvent, quelques petits chemins préférentiels soient présents à la base du lit.

On note aussi sur la figure 15 que l'expansion diminue lorsque la masse volumique augmente, comme c'était déjà le cas pour la fluidisation avec l'azote sec (figure 14).

La figure 16 permet la comparaison des résultats de fluidisation avec l'azote sec et saturé d'humidité, pour les échantillons à 5 et 9% de Ni. L'expansion diminue lorsque l'on fluidise avec de l'azote humide, pour un même pourcentage de Ni. L'explication de ce phénomène réside certainement dans le fait que la quantité de fines a diminué dans l'échantillon, à cause de l'emportement durant l'humidification. Les études menées par Dry et al. (1983 et 1988) ont montré en effet que plus la fraction de fines augmente et plus la fraction de vide de la phase dense augmente. Ces résultats, obtenus avec des particules AC de la classification de Geldart (1973), s'expliquent par un plus grand nombre de points de contact entre les particules lorsqu'il y a plus de fines. Ces points de contact nombreux favorisent les forces interparticulaires de faible rayon

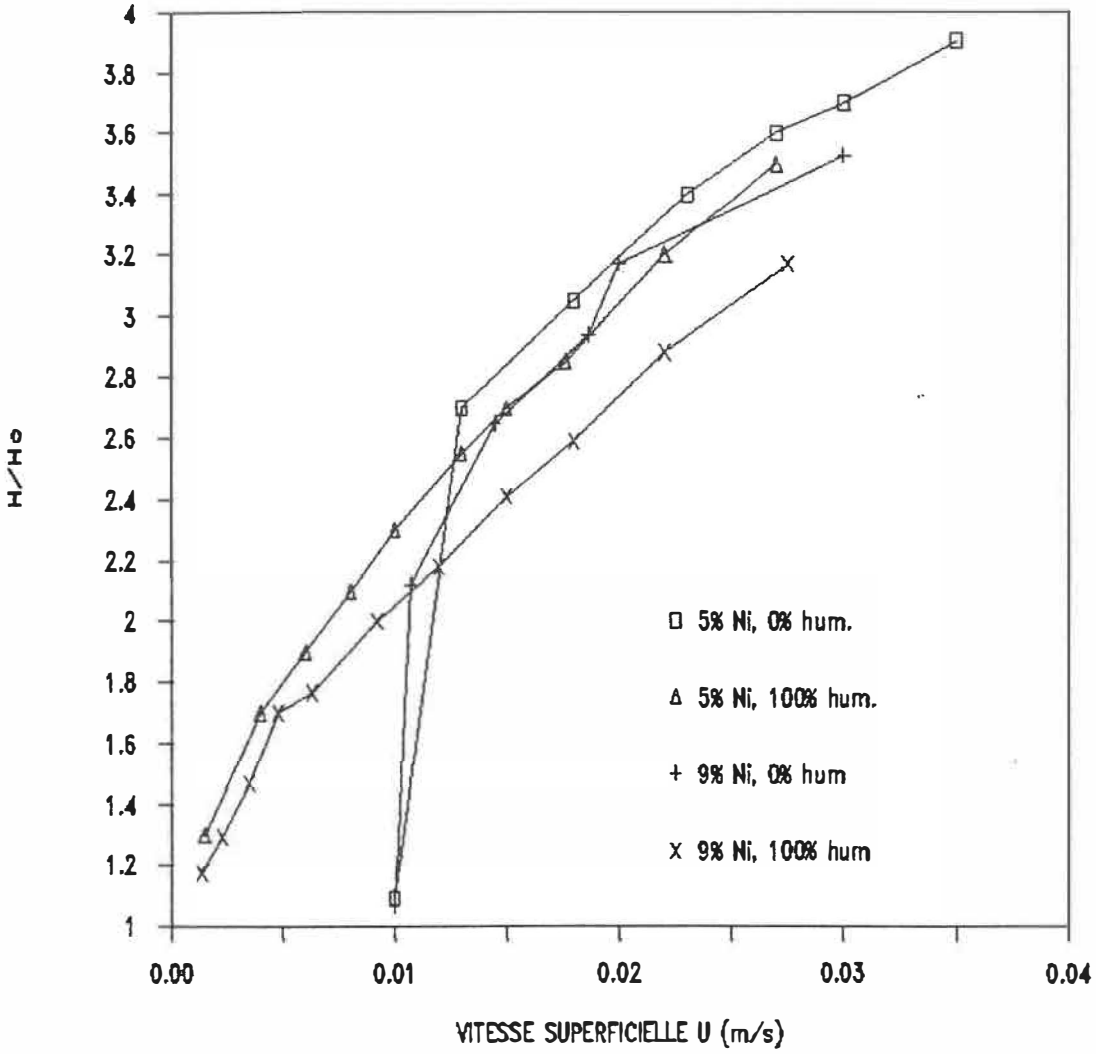


Figure 16 : Comparaison des résultats de fluidisation avec l'azote sec et saturé d'humidité, pour les aérogels à 5 et 9% de Ni.

d'action, comme les forces de Van der Waals qui sont prédominantes dans les systèmes étudiés.

En ce qui concerne la disparition de la vitesse critique d'effondrement, on peut aussi l'expliquer par une diminution des forces interparticulaires. En effet, comme l'ont écrit Chaouki et al. (1985), c'est la présence de fortes forces interparticulaires qui fait que pour des vitesses inférieures à une certaine valeur, la friction causée par le passage du gaz n'est pas suffisante pour désolidariser les particules d'aérogel. Si les forces interparticulaires sont très importantes, l'aérogel s'élève d'un bloc dans la colonne, comme un piston, et si elles sont moins élevées, il apparaît alors des chemins préférentiels sur toute la hauteur du lit.

Le fait que l'augmentation du degré d'humidité diminue les forces interparticulaires va à l'encontre des résultats obtenus par certains auteurs comme Geldart et al. (1984). Dans leur cas, l'humidité conduisait à la formation de "ponts liquides" entre les particules par l'effet de condensation capillaire, on avait alors une augmentation sensible des forces capillaires. Ces conclusions recoupaient celles de D'Amore et al. (1979) pour des particules non poreuses de verre. Toutefois, ces derniers ont montré que ce résultat n'était pas forcément applicable

aux particules poreuses, dans lesquelles l'eau s'accumule en se condensant dans les pores. Les aérogels étant très poreux, la compétition entre la condensation interparticulaire et intraporeuse doit être à l'avantage de la dernière (Massimilia et Donsi, 1976).

Le fait que les aérogels soient aussi très hydrophiles doit conduire à l'adsorption d'une couche d'eau à la surface externe de la particule. Langbein (1969) a montré que les intéractions de Van der Waals entre deux solides séparés par une distance H, sont seulement déterminées par les propriétés électromagnétiques du matériau contenu dans une couche d'épaisseur H à la surface du solide. Dans ce cas, la force de Van der Waals est proportionnelle au coefficient de Lifshitz-Van der Waals hw qui est égal à 6.76 eV pour deux particules recouvertes de Si, dans le vide, et à 1.43 eV pour deux particules recouvertes d'eau (Visser, 1989). Cela expliquerait de manière simple la diminution des forces interparticulaires constatée lors des expériences avec l'azote humide.

Enfin, il faut noter que des mesures comparatives de volume poreux et de surface spécifique sur un même échantillon d'aérogel avant et après humidification (voir tableau III page 66) sont venues confirmer les résultats obtenus par Shuck et al. (1985). Selon eux, l'adsorption de

l'humidité créait de la condensation capillaire dans les mésopores et lorsque l'eau s'évaporait, la présence du ménisque, responsable de fortes tensions superficielles, induisait l'effondrement de nombreux mésopores et en créait d'autres plus petits. On a ainsi une diminution du volume poreux qui est dû en grande partie aux mésopores, et la surface spécifique à laquelle les micropores apportent une grande contribution, peut, suivant la quantité de micropores formés, rester quasiment constante (cas de Shuck et al., 1985, voir figure 5), soit augmenter (notre cas, voir tableau III).

Pour conclure sur l'effet de la teneur en humidité du gaz fluidiseur, il apparaît que son augmentation peut être un moyen d'améliorer la fluidisation des aérogels.

IV-3-4: Influence d'un mélange de l'aérogel avec des particules d'alumine :

Pour cette étude, nous avons utilisé les deux échantillons d'aérogel de Ni/SiO_2 NF et F présentés au paragraphe IV-3-2 et dont les caractéristiques étaient données dans le tableau II.

Comme l'aérogel NF ne pouvait pas fluidiser correctement lorsqu'il était utilisé seul, il devait permettre de déterminer la quantité optimale d'alumine à

rajouter, afin d'obtenir un mélange homogène lors de la fluidisation à l'azote dans les conditions ambiantes, selon la solution proposée par Brereton et al. (1987).

Le deuxième échantillon, F, disponible en plus grande quantité, a aussi été mélangé aux particules d'alumine, afin de vérifier s'il est possible d'obtenir un mélange homogène à partir d'un aérogel fluidisable seul.

Seule l'alumine utilisée par Brereton et al. (1987) a été employée pour les mélanges (ρ_B = 3600 kg/m³, dp=60 µm). Sa masse volumique apparente, mesurée dans une éprouvette cylindrique de 100 ml, est peu sensible au compactage:

- ρ_B alumine non tassée = 1000 kg/m³
- ρ_B alumine tassée = 1120 kg/m³

Afin d'avoir un mélange le plus homogène possible, on commence par passer au pilon l'aérogel nécessaire, afin de détruire les agglomérats éventuels. On mesure les volumes nécessaires des deux poudres, tassées pour avoir une meilleure reproductibilité. On les mélange alors dans un bocal hermétique que l'on secoue vigoureusement. On verse ensuite le mélange dans la colonne.

<u>Résultats concernant l'aérogel NF :</u>

- mélange à 10% volumique d'alumine : Avant la

fluidisation, l'aspect du mélange n'est pas homogène, on observe deux phases, dont l'une ne contient quasiment pas de particules d'alumine. L'observation au microscope optique révèle que tous les grains d'alumine sont entourés de particules d'aérogel de différentes grosseurs. Il reste néanmoins une grande quantité d'aérogel non lié. A très faible débit (< 0.01 m/s), on observe des chemins préférentiels sur toute la hauteur du lit, ainsi qu'une ségrégation des particules, avec une phase très riche en alumine près du distributeur, et, au-dessus, une autre ne contenant quasiment que de l'aérogel. Il ne se forme pas d'agglomérats. A partir de 0.01 m/s, il apparaît des agglomérats de faible diamètre (1 à 2 mm) dans les chemins préférentiels. On distingue toujours les deux phases, occupant environ chacune la moitié du lit. A 0.04 m/s, à condition de secouer la colonne pour casser les chemins préférentiels, la partie supérieure du lit prend de l'expansion, tandis que des agglomérats se forment dans la partie inférieure sur lesquels l'alumine décante. L'augmentation du débit jusqu'à 0.12 m/s conduit à une plus grande expansion de la phase supérieure mais ne modifie ni la taille ni la quantité des agglomérats.

- mélange à 50% volumique d'alumine : Les mélanges à teneur inférieure à 50% volumique d'alumine sont hétérogènes (présence d'une couche d'aérogel quasiment pur

au sommet du lit) et forment quelques agglomérats au niveau du distributeur. Toutefois, l'hétérogénéité et la quantité d'agglomérats diminuent à mesure que l'on augmente la quantité d'alumine. On obtient un mélange très homogène et stable durant la fluidisation pour 50% volumique d'alumine. La vitesse minimum de fluidisation du mélange a été évaluée à environ 0.03 m/s et la figure 17 donne l'évolution de la perte de charge en fonction de la vitesse superficielle. Sur le même graphe, on a aussi reporté les résultats concernant l'alumine seule dont la vitesse minimale de fluidisation est d'environ 0.005 m/s.

Les corrélations de Bayens et Geldart (1973), Leva (1959) et Grace (1986) ont été appliquées à l'alumine seule et au mélange 50% volumique Al_2O_3 + Ni/SiO_2 afin d'estimer le diamètre des particules du mélange (voir tableau V). La valeur du diamètre de particule donnée par les corrélations pour le mélange n'est pas en désaccord avec l'observation faite au microscope optique : les grains d'alumine sont en effet tous entourés de particules d'aérogel de diamètre très différents qui semblent collés à l'alumine. La figure 18 schématise le phénomène.

<u>Résultats concernant l'aérogel F :</u>

Pour obtenir un mélange ne présentant pas de

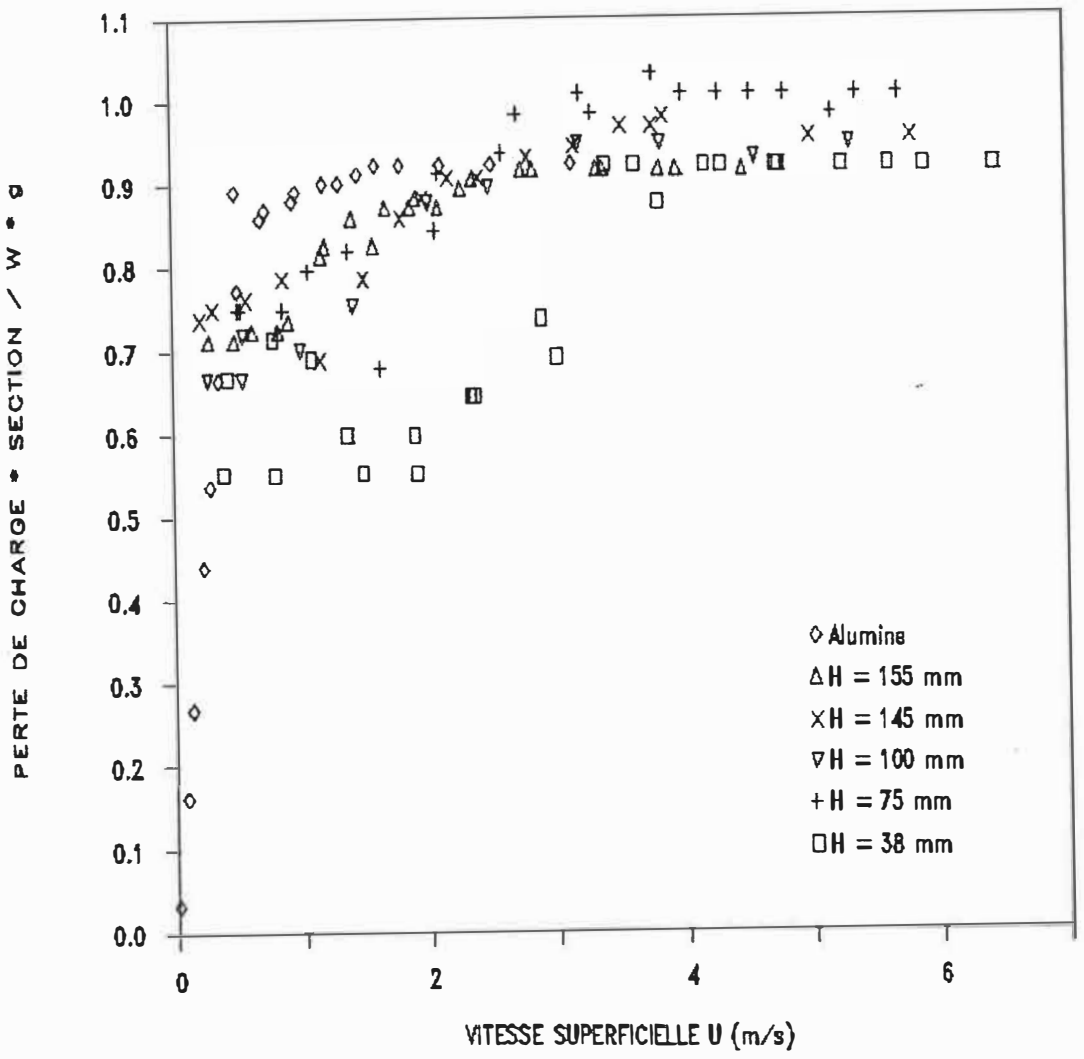


Figure 17 : Diagramme de fluidisation du mélange à 50% volumique d'alumine pour différentes hauteurs du lit, ainsi que pour l'alumine seule.

	BAYENS ET GELDART (1973)	LEVA (1959)	GRACE (1986)
Al_2O_3			
ρ_p = 3600 kg/m³ ρ_B = 1000 kg/m³ dp = 64 µm	Umf = 0.006 m/s	Umf = 0.005 m/s	Umf = 0.006 m/s
Mélange $Ni/SiO_2 + Al_2O_3$			
ρ_p = 2300 kg/m³ estimé ρ_B = 580 kg/m³ Umf = 0.03 m/s	dp = 195 µm	dp = 205 µm	dp = 175 µm

Tableau V : Estimation du dp des particules mixtes aérogel+alumine par différentes corrélations.

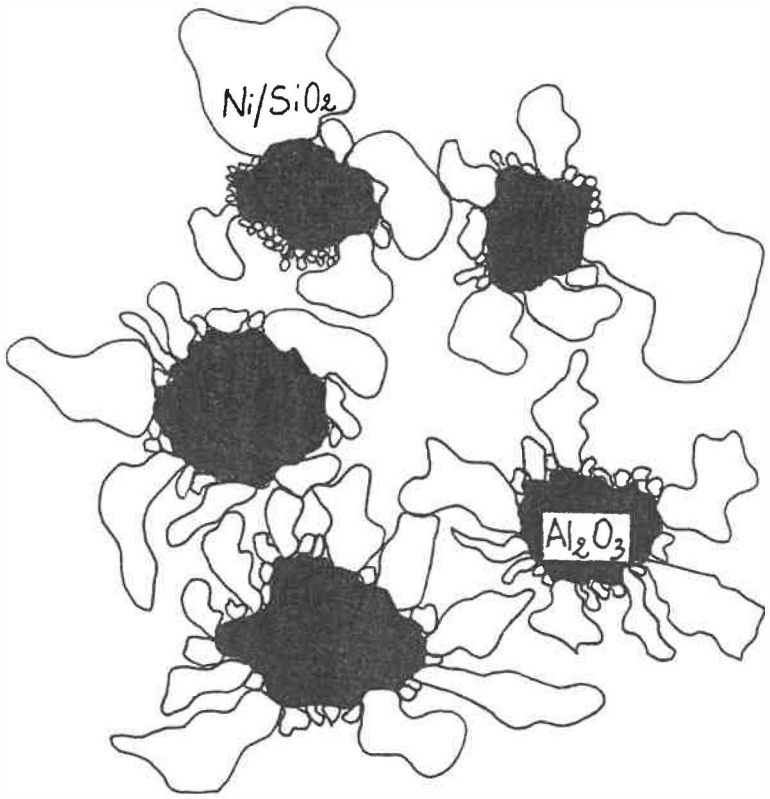


Figure 18 : Représentation schématique du mélange à 50% volumique Al_2O_3 + Ni/SiO_2 vu au microscope optique.

ségrégation lors de la fluidisation, il a été nécessaire d'ajouter 35% volumique d'alumine. Le mélange obtenu est très homogène, sa masse volumique est de 255 kg/m³ mais son aspect est très différent de celui des mélanges avec l'aérogel NF : il s'apparente à de la farine humide, il ne s'écoule pas lorsqu'il est placé dans un entonnoir. Au microscope optique, on note que toutes les particules d'alumine sont entourées d'aérogel mais l'ensemble est regroupé en amas fragiles de très grosse taille.

La fluidisation à l'azote dans la colonne de 0.05 m de diamètre est de très mauvaise qualité : nombreux chemins préférentiels, slugs ..., conduisant à un aspect très hétérogène du lit. Par contre, il n'y a aucune ségrégation entre l'aérogel et l'alumine. On a pu déterminer une vitesse critique d'environ 0.03 m/s en dessous de laquelle le lit s'effondre presque instantanément. Mais la mauvaise qualité de la fluidisation rend cette notion imprécise, à cause de l'existence des chemins préférentiels présents dans le lit : avec U = 0.06 m/s par exemple, le lit s'est effondré après 20 minutes lors d'un premier essai et après 1h 10 lors d'un second.

Discussion des résultats :

Comme le montrent les résultats obtenus avec

l'aérogel NF, l'ajout d'alumine conduit à une diminution globale des forces interparticulaires qui permet la fluidisation du mélange.

Les forces de Van des Waals sont proportionnelles au nombre de points de contact entre les solides et au coefficient de Lifshitz-Van der Waals hw des deux solides. D'après Visser (1989), hw prend les valeurs suivantes, selon les solides en présence, dans le vide :

hw Si-Si = 6.76 eV

hw Al_2O_3-Al_2O_3 = 4.68 eV

hw Al_2O_3-Si = $\sqrt{6.76*4.68}$ = 5.62 eV

Donc, au cours du mélange aérogel - alumine, la faible différence entre les valeurs de hw selon les solides ne permet pas de rendre compte de la diminution des forces. Par contre, la taille des particules d'alumine semble être responsable du comportement observé : lorsque le mélange contient assez d'alumine pour que la surface développée par ces particules soit suffisamment importante, les petits agglomérats et les particules primaires d'aérogel vont entrer en contact avec Al_2O_3 et se lier par des forces de Van der Waals. Il s'agit d'une compétition entre la probabilité de rencontre entre une particule d'aérogel avec une autre particule d'aérogel ou une particule d'alumine.

Il se forme alors de grosses particules "mixtes"

formées d'une particule d'alumine au centre, entourée d'aérogel. Pour un volume donné, le nombre de points de contact entre ces grosses particules est faible comparé à celui que l'on aurait si il y avait seulement de l'aérogel, bien que, par point de contact, la force interparticulaire soit du même ordre de grandeur. Il s'ensuit une diminution globale des forces interparticulaires qui deviennent inférieures à la force hydrodynamique exercée par le gaz passant entre les particules mixtes.

Cette explication peut aussi rendre compte des résultats proposés par Brereton et al. (1987). Ceux-ci n'ont pu obtenir un mélange stable entre un aérogel de SiO_2 et du sable d'Ottawa (dp = 149 µm, ρ_P = 2650 kg/m^3) dans un lit circulant que dans des proportions d'environ 1 pour 4 en volume. Les particules de sable étant très grosses, leur surface développée est faible comparée à celle de l'alumine pour un même volume. Donc, pour des proportions inférieures à 1 pour 4, la probabilité de rencontre d'une particule d'aérogel avec le sable est faible, et l'aérogel va former des agglomérats, comme il a été rapporté dans leur article.

Nous proposons pour conclure deux critères concernant le choix du diluant pour améliorer la fluidisation des particules cohésives:

- <u>la nature du diluant :</u> elle doit être suffisamment

proche de celle des particules C pour que le coefficient de Lifshitz-Van der Waals soit élevé, de manière à permettre une bonne adhésion entre les deux types de solides.

- la grosseur des particules de diluant : plus le diamètre des particules est élevé, et plus la résultante volumique des forces interparticulaires sera faible. D'un autre côté, il faudra rajouter une plus grande proportion de diluant, ce qui augmente la masse volumique du mélange et conduit à utiliser de plus grands volumes de réacteur pour un même effet catalytique.

IV-3-5 : Influence de la nature de la surface: oxyde métal (réduction du Nickel):

Nous avons voulu étudier ici l'influence de l'activation sur la fluidisation de l'aérogel F, opération nécessaire à son emploi pour l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé. Nous avons aussi couplé cette étude avec les mélanges de l'aérogel avec les particules d'alumine. Dans ce cas, le pourcentage minimum d'alumine à ajouter était le même qu'avec l'aérogel non activé, à savoir 35%. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.

CONDITIONS	Ni/SiO_2 (F) non activé	Ni/SiO_2 (F) activé	Ni/SiO_2 (F) activé + 35% Al_2O_3	Ni/SiO_2 (F) + 35% Al_2O_3 } activés
N_2 , 20°C dc = 0.05m	Uc = 0.02m/s	Uc = 0.035 à 0.04 m/s	Uc = 0.025 m/s Fluidisation médiocre	-
H_2 , 20°C dc = 0.05m	-		Fluidisation médiocre ou impossible	-
H_2 , 130°C dc = 0.1 m	-	Uc = 0.07m/s	-	Fluidisation médiocre

Tableau VI : Résultats concernant l'influence de l'activation sur l'aérogel F seul ou mélangé à l'alumine.

Aérogel F activé :

Après la procédure d'activation, l'aérogel est descendu dans le réacteur d'hydrogénation chauffé à 130 °C environ, en restant constamment sous atmosphère d'hydrogène. Lors du premier essai de fluidisation avec H_2, il se forme toujours quelques agglomérats au bas du lit (dp = 1 à 5 mm), leur diamètre diminue au cours des manipulations, du fait probable de l'attrition. La vitesse critique d'effondrement Uc était de 0.07 m/s. Une partie du lit a été soutirée sous vide, afin de tester son comportement dans la colonne de 5 cm de diamètre, sous azote. En évitant au maximum les contacts avec l'air, on a déterminé une vitesse critique de 0.04 m/s environ. Après avoir laissé l'aérogel au repos pendant 24h dans la colonne, cette vitesse critique n'était plus que de 0.013 m/s. Ce résultat peut être attribué à l'humidité ambiante qui a diminué les forces interparticulaires (voir IV-3-3) et à la réoxydation du Ni.

La différence entre les valeurs de Uc obtenues avec l'azote (0.04 m/s) et l'hydrogène (0.07 m/s) doit provenir de la différence de viscosité entre les deux gaz : selon Davidson et Harrison, Geldart et al., Wen et Yu (Hetsroni, 1982), la vitesse minimum de fluidisation est inversement proportionnelle à la viscosité du gaz:

$$\frac{Umf\ (H_2,\ 130°C)}{Umf\ (N_2,\ 20°C)} = \frac{\mu\ (N_2,\ 20°C)}{\mu\ (H_2,\ 130°C)} = \frac{0.175\ 10^{-4}\ Pa.s}{1.09\ 10^{-5}\ Pa.s} = 1.6$$

Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de 1.75 par l'analogie qui existe entre la vitesse minimum de fluidisation Umf et la vitesse critique d'effondrement Uc: Umf représente le point à partir duquel les forces hydrodynamiques (caractérisées par μ) peuvent vaincre le poids des particules, et Uc représente le point à partir duquel ces mêmes forces dépassent les forces interparticulaires et le poids des particules.

La différence entre les valeurs de Uc obtenues avec l'aérogel F non activé (Uc = 0.015 à 0.02 m/s) et activé (Uc = 0.04 m/s) fluidisé à l'azote peut être attribuée à la modification de la composition de la surface des particules au cours de l'activation : l'oxyde de Nickel, NiO, est réduit en Ni métallique et, d'après Visser (1989), la présence d'un oxyde à la surface diminue les forces interparticulaires. Dans ce cas, la vitesse superficielle pour laquelle la force hydrodynamique exercée par le gaz équilibre la somme du poids des particules et des forces interparticulaires (vitesse Uc) est inférieure au Uc obtenu lorsque le Nickel est sous forme métallique. Il aurait été intéressant de comparer le rapport des Uc obtenus avec les aérogels oxydé et non oxydé et le rapport des coefficients

de Lifshitz-Van der Waals pour Ni-Ni et NiO-NiO, afin de vérifier la proportionnalité entre Uc et les forces interparticulaires (si les rapports avaient à peu près la même valeur) . Toutefois, la valeur des coefficients n'étaient pas disponibles dans la littérature.

Les résultats obtenus en couplant les mélanges avec l'alumine et l'activation sont donnés dans l'annexe I.

Il apparaît au vu des résultats précédents que la réduction du Ni diminue la qualité de la fluidisation.

IV-3-6: Prédiction de l'expansion du lit :

L'évolution de la fraction de vide dans un lit fluidisé avec la masse volumique des particules peut être prédite par la corrélation de Richardson et Zaki (1954):

$$U/Ui = \epsilon^n \qquad \text{(IV-1)}$$

avec $\log Ui = \log U_t - dp/D$

et $n = f(Re_t^{-0.1})$ pour $1 < Re_t = \dfrac{dp * ó_l * U_t}{\mu} < 200$

Lorsque la masse volumique $ó_p$ augmente, U_t vitesse terminale diminue, Ui augmente, n diminue, donc pour une vitesse superficielle U donnée, la fraction de vide ϵ (inférieure à 1) doit diminuer, comme le montrent les résultats de la figure 14 page 70 obtenus avec les aérogels

à 0, 5, 9 et 11% de Ni et dont les masses volumiques sont respectivement de 28, 37.5, 42 et 45 kg/m³.

La corrélation de Richardson et Zaki (1954) a été établie pour la fluidisation liquide-solide avec des particules sphériques de diamètre uniforme. Toutefois, son application à la fluidisation gaz-solide pour des particules du type A de la classification de Geldart (1973) présentant une zone de fluidisation homogène (sans bulles) entre Umf et Umb, donne une droite similaire dans un graphe log-log, mais, en général, la valeur de la pente expérimentale est supérieure à celle que prédit la corrélation (voir e.g. Richardson, 1971).

La figure 19 représente les résultats expérimentaux sous la forme de la corrélation de Richardson et Zaki (1954) (fraction de vide versus U dans une représentation log-log) et permet de vérifier que pour des vitesses supérieures à la vitesse critique d'effondrement Uc, la dépendance de la fraction de vide ϵ en fonction de la vitesse superficielle U est bien de la forme de l'équation IV-1. La fraction de vide ϵ étant exprimée par :

$$\epsilon = 1 - \frac{M_s}{A * H * \rho_p}$$

nous avons dû supposer une valeur de la fraction de vide au repos, ϵ_R, puisque seule la masse volumique des particules

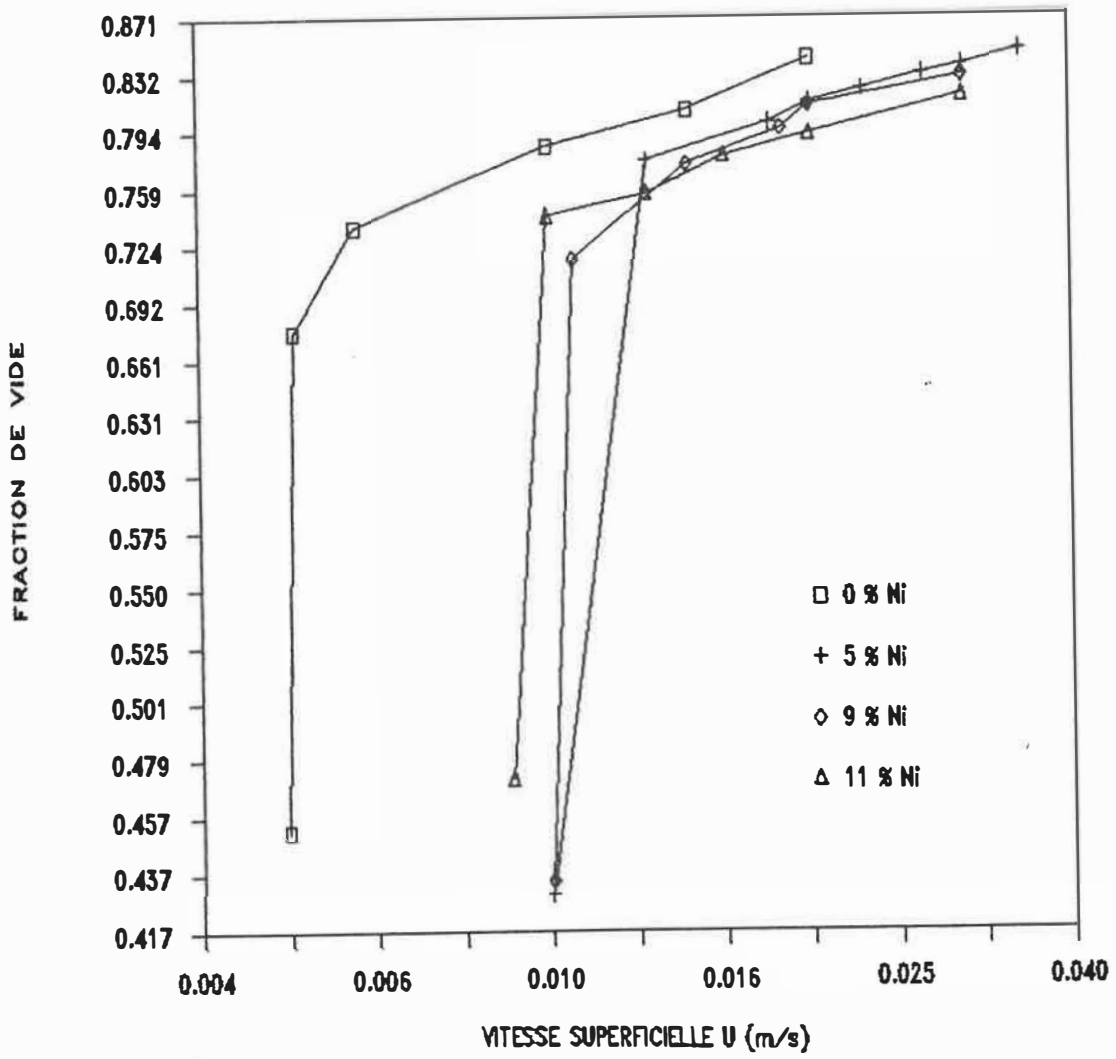


Figure 19 : Résultats expérimentaux concernant l'influence de la teneur en Ni sur la fluidisabilité, représentés en log-log sous la forme de la fraction de vide versus U (ε_R = 0.4).

au repos $\acute{o}_B$ était accessible expérimentalement.

La figure 20 montre l'influence de ce paramètre sur la représentation des résultats, dans le cas de l'aérogel à 5% de Ni.

Une régression linéaire effectuée sur les courbes du type de celles de la figure 19 permet de déterminer les valeurs expérimentales de U_i et n pour les différentes valeurs de ϵ_R supposées. Ces résultats sont présentés dans le tableau VII pour ϵ_R = 0.4 et dans l'annexe II pour les autres valeurs de ϵ_R. Pour comparer, nous avons aussi estimé Ui et n par la corrélation de Richardson et Zaki (1954) pour les quatre valeurs de ϵ_R ainsi que pour différents diamètres moyens de particules, puisque la valeur expérimentale n'était pas connue. La valeur maximale de dp (300 µm) correspondait à l'ouverture du tamis utilisé. Ces résultats figurent aussi dans le tableau VII et l'annexe II.

Comme il a été précédemment rapporté par Massimilia et al. (1972) et Crowther et Whitehead (1978) par exemple, la valeur de la pente n expérimentale des systèmes gaz-solide est supérieure à celle que prédisent Richardson et Zaki pour les systèmes liquide-solide. Cela a été attribué à la non sphéricité des particules et la

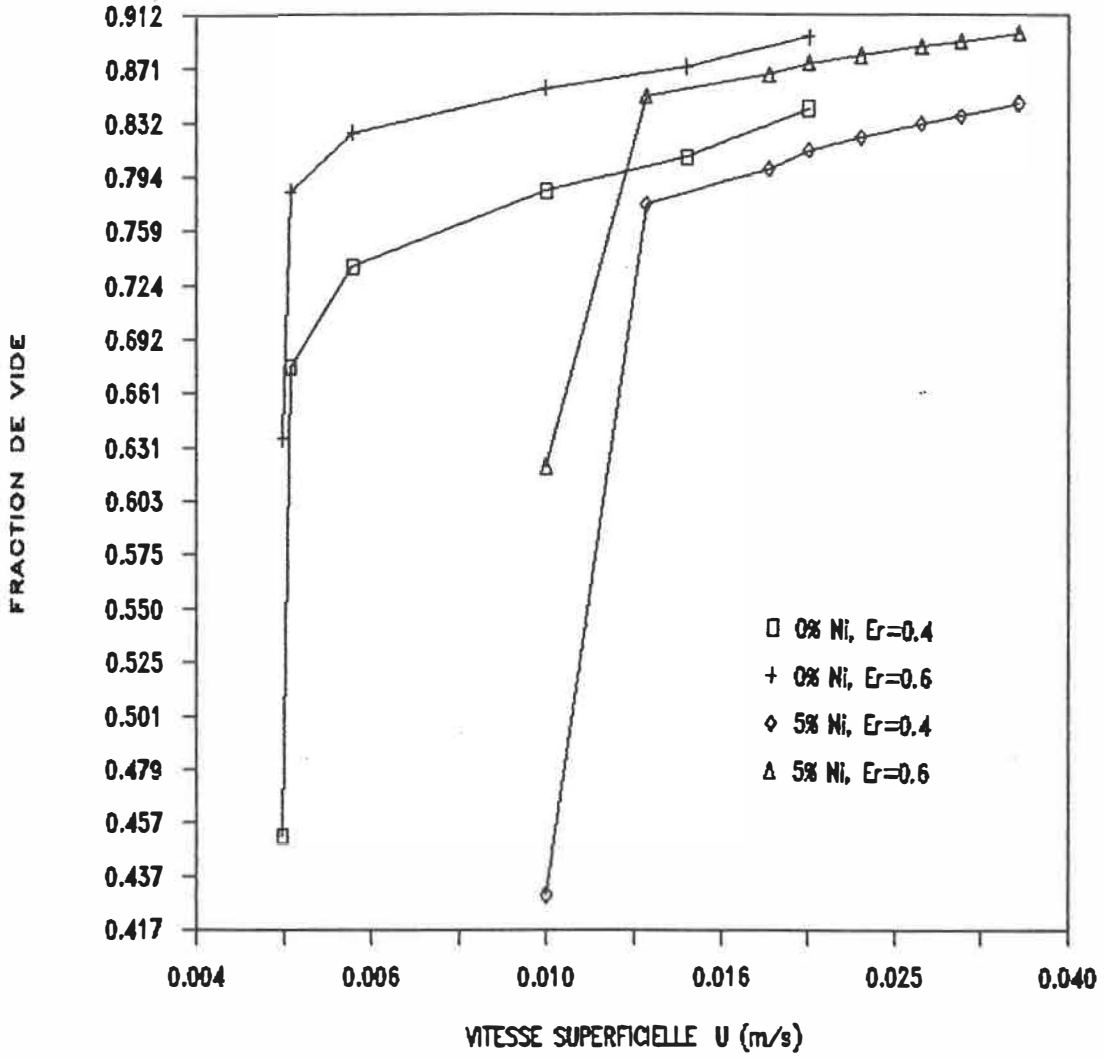


Figure 20 : Influence de la valeur de ε_r supposée sur la représentation des résultats pour les aérogels à 0 et 5% de Ni

		% Ni	0	5	9	11
		U_1 exp (m/s)	0.097	0.22	0.174	0.267
		n exp	9.14	11.28	9.81	11.02
Richardson et Zaki	dp = 20 µm	U_1 (m/s)	0.001	0.001	0.001	0.001
		n	5.38	5.38	5.38	5.38
	dp = 100 µm	U_1 (m/s)	0.013	0.018	0.020	0.021
		n	4.78	4.73	4.71	4.7
	dp = 300 µm	U_1 (m/s)	0.117	0.145	0.158	0.166
		n	4.14	4.06	4.02	4

Tableau VII: Valeurs de U_1 et n expérimentales et estimées par la corrélation de Richardson et Zaki (1954) pour les aérogels à 0, 5, 9 et 11% de Nickel (ϵ_{Fe} supposé = 0.4).

répartition des diamètres d'une part (e.g. Davies et Richardson (1966)) et à une différence fondamentale au niveau de la structure du lit d'autre part (Massimilia et al., 1972). une étude photographique menée par ces derniers auteurs sur de très fines particules de catalysueur de craquage fluidisées à l'air, a révélé des cavités dans les couches fluidisées. La taille de ces cavités est de l'ordre de grandeur des particules, et elles sont essentiellement stationnaires. Les particules qui les délimitent sont en contact les unes avec les autres, ont une mobilité limitée, probablement du fait des forces interparticulaires selon les auteurs. Cela pourrait être une des raisons expliquant les plus grandes valeurs de n obtenues en fluidisation gaz-solide par rapport à la fluidisation liquide-solide dans laquelle les forces de stabilisation de surface sont beaucoup moins importantes, conduisant à une expansion très homogène du lit. Dans le cas de la fluidisation gaz-solide, la structure cellulaire proposée par Massimilia et al. expliquerait l'expansion du lit par un grossissement des cavités lorsque l'on augmente la vitesse du gaz. Cette explication a été reprise par Geldart et Wong (1984) qui ont de plus établi deux corrélations donnant Ui et n pour la fluidisation gaz-solide de particules des groupes C et A de la classification de Geldart (1973). Le paramètre de ces corrélations est le rapport de Hausner HR défini par :

$$HR = \frac{\text{masse volumique des particules tassées}}{\text{masse volumique des particules non tassées}} = \frac{\rho_{LT}}{\rho_{LB}}$$

Ce rapport est une indication du degré de cohésion de la poudre puisqu'il augmente lorsque l'on se déplace vers le groupe C en faisant diminuer le diamètre moyen des particules. Nous avons donc utilisé les corrélations suivantes (Geldart et Wong, 1984) :

$$\frac{n}{4.65} = \left(\frac{HR}{1.11}\right)^{4.16} \qquad \text{(IV-2)}$$

$$\frac{n}{4.65} = 1.26 \left(\frac{U_i}{U_t}\right)^{0.132} \qquad \text{(IV-3)}$$

et les résultats sont présentés dans le tableau VIII. La comparaison entre les valeurs de Ui et n expérimentales et estimées par les corrélations de Geldart et Wong montre que l'équation IV-2 s'applique bien à l'estimation de n pour une fraction de vide au repos "raisonnable" de 0.4, alors que pour Ui, l'incertitude en ce qui concerne le dp expérimental ne permet pas de conclure.

Quant aux valeurs du rapport de Hausner HR, selon Geldart et al. (1984), elles classent les échantillons d'aérogel utilisés dans le groupe AC de la classification de Geldart (1973). Celui-ci présente des caractéristiques intermédiaires entre les groupes A et C de la même

% Ni	0	5	9	11
Masse de l'échantillon W (g)	6.5	7	7	7
ρ_{LB} (kg/m³)	28	37.5	42	45
ρ_{LT} (kg/m³)	38	51.4	57	63.5
HR	1.36	1.37	1.36	1.41
Ui/Ut (Geldart, 1984)	104.3	131.8	104.3	326.5
Ui (Geldart, 1984) dp=100µm ϵ_R=0.4	1.36	2.37	2.09	6.86
U_i exp ϵ_R = 0.4	0.097	0.22	0.174	0.267
n (Geldart, 1984)	10.8	11.2	10.8	12.6
n exp ϵ_R = 0.4	9.14	11.28	9.81	11.02

Tableau VIII: Comparaison des valeurs de Ui et n expérimentales et estimées par les corrélations de Geldart et Wong (1984).

classification, et les particules qui y appartiennent ont un HR compris entre 1.25 et 1.4.

Notons enfin que la forme de la corrélation de Richardson et Zaki (1954) est restée applicable après l'apparition des premières bulles (pour des vitesses supérieures à environ 2 cm/s) alors que certains auteurs comme Abrahamsen et Geldart (1980) et Simon et Harriot (1980) avaient constaté une contraction du lit au sortir de la plage de fluidisation homogène (particulaire) pour des particules de type A. Geldart et al. (1984) ont constaté ce phénomène pour des particules de type A et l'ont expliqué par le fait que le volume de la phase dense, dans le lit en régime de bullage, est réduit plus rapidement que n'augmente la fraction du lit occupée par les bulles (hold-up). Cela est causé par le passage des bulles qui dérange les contacts interparticulaires et, de ce fait, augmente la circulation globale des particules. Dans le cas de particules plus cohésives, les forces interparticulaires plus importantes permettent encore aux microcavités de croître, conduisant à une plus grande expansion de la phase dense. Cette dernière remarque confirme le fait que les échantillons se classent dans le groupe AC de la classification de Geldart.

En conclusion, cette étude montre que les paramètres

importants en ce qui concerne la hauteur du lit fluidisé pour une vitesse superficielle U fixée ne sont pas seulement les masses volumiques des particules, mais aussi le rapport de Hausner HR ainsi que la fraction de vide au repos ϵ_R. Puisque les rapports HR des différents échantillons sont quasiment identiques, on peut penser que, pour une vitesse donnée, les différentes hauteurs enregistrées (figure 14) sont attribuables à des petites différences dans les valeurs de ϵ_R pour chaque échantillon.

IV-3-7: Récapitulatif :

L'influence des paramètres étudiés dans ce chapitre est résumée dans le tableau IX. Les flèches ascendantes indiquent une amélioration de la qualité de la fluidisation, les flèches descendantes, le contraire. Les signes + indiquent que dans les domaines où nous avons fait varier les paramètres, leur influence était très importante.

PARAMETRE	INFLUENCE SUR LA FLUIDISABILITE
AUGMENTATION DE LA POROSITE INITIALE DU LIT	+
AUGMENTATION DE LA TENEUR EN NICKEL	
AUGMENTATION DE LA TENEUR EN HUMIDITE DU GAZ	+
REDUCTION DE L'OXYDE DE Ni EN Ni METALLIQUE	+
MELANGE AVEC DES PARTICULES D'ALUMINE	+

Tableau IX : Récapitulation de l'influence des paramètres testés sur la qualité de la fluidisation des aérogels de Ni/SiO_2.

CHAPITRE V

HYDROGENATION DU TOLUENE EN LIT FLUIDISE

V-1: MONTAGE EXPERIMENTAL:

Le montage expérimental utilisé pour l'étude de l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé est représenté à la figure 21. Il est constitué de quatre parties:

- la section d'alimentation en réactifs.
- le réacteur à lit fluidisé.
- l'enceinte pour l'activation.
- le bloc analytique.

V-1-1: Section d'alimentation:

L'hydrogène provient d'une bonbonne qui délivre une pression de sortie de 30 psi. Le débit est ajusté par la vanne V2, à la sortie du rotamètre. Le gaz peut alors être acheminé dans trois directions:

- vers le débimètre D qui permet une mesure précise du débit, connaissant la température et la pression (P_{atm}) de celui-ci. L'ouverture de la vanne V3 court-circuite les vannes V4 et V5.
- vers le réacteur d'activation, lorsque les vannes V3 et V4 sont fermées, et V5 est ouverte.
- vers le réacteur à lit fluidisé R lorsque V3 et V5

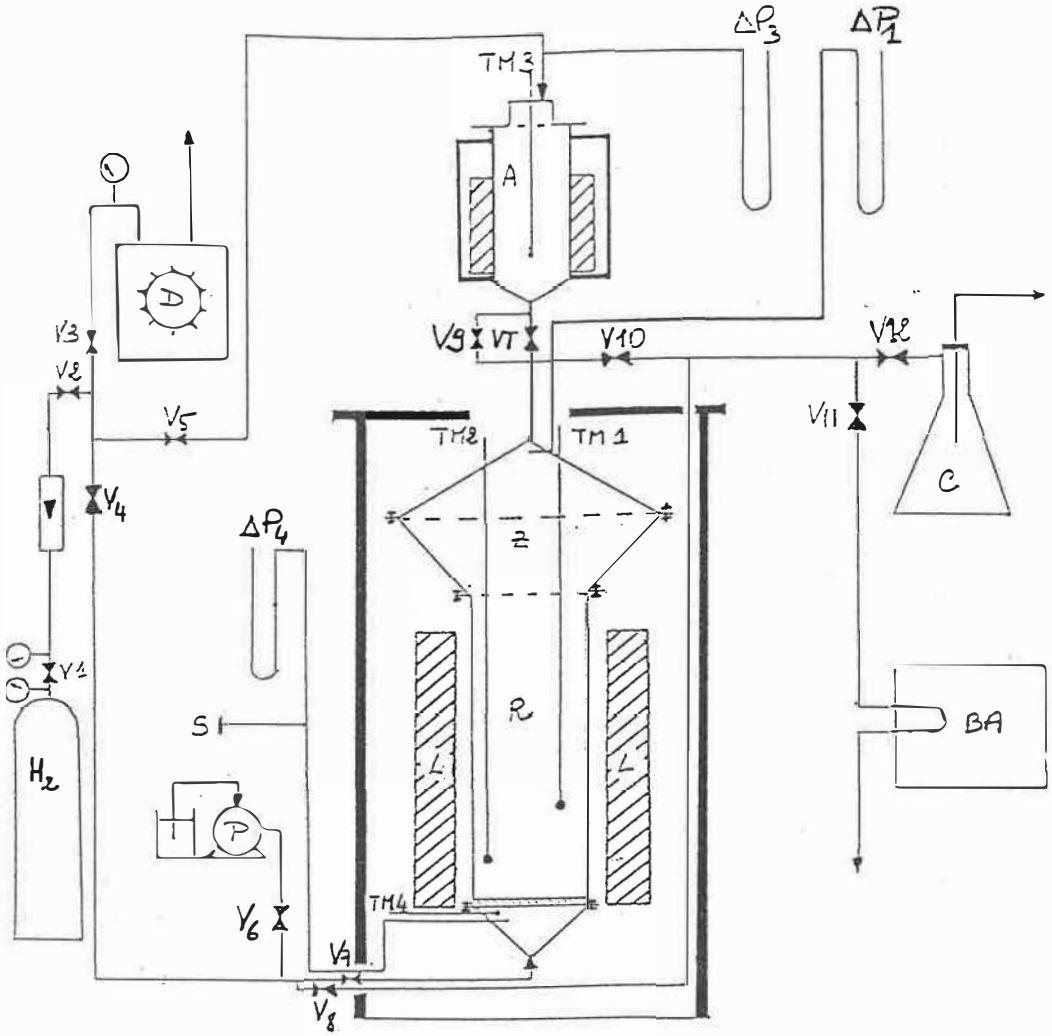


Figure 21 : Schéma du montage expérimental pour l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 en lit fluidisé.

LEGENDE DE LA FIGURE 21

A	:	REACTEUR D'ACTIVATION
BA	:	BLOC ANALYTIQUE
C	:	COLLECTEUR DE PARTICULES
D	:	DEBIMETRE A GAZ
H2	:	BONBONNE D'HYDROGENE
L	:	LAMPES A INFRA-ROUGE
P	:	POMPE DOSEUSE POUR L'INJECTION DU TOLUENE
R	:	REACTEUR A LIT FLUIDISE
S	:	SEPTUM
TM1 à TM4	:	THERMOCOUPLES
V1 à V12	:	VANNES MICROMETRIQUES
VT	:	VANNE TOUT OU RIEN
Z	:	ZONE DE DESENGAGEMENT
ΔP_1	:	MANOMETRE A Hg MESURANT LA PRESSION DANS LE REACTEUR
ΔP_2	:	MANOMETRE A Hg MESURANT LA PRESSION SOUS LE DISTRIBUTEUR
ΔP_3	:	MANOMETRE A Hg MESURANT LA PRESSION DANS LE REACTEUR D'ACTIVATION

sont fermées et V4 est ouverte.

L'alimentation en toluène se fait grâce à la pompe doseuse P pour des débits variant de 0.1 à 9.9 cm^3/min par incrément de 0.1 cm^3/min. Le conduit allant de la pompe P à l'entrée du réacteur R est chauffé par des résistances électriques, afin d'évaporer le toluène. Le toluène utilisé est fourni par la société Anachemia. Il s'agit de la qualité "Reagent" ayant une pureté de 99.5%.

V-1-2: Réacteur à lit fluidisé:

Le réacteur R est constitué par un tube en Pyrex de 0.1 m de diamètre et de 0.45 m de long. Le distributeur de gaz est une plaque poreuse de laiton de même diamètre que le réacteur, sous laquelle se trouve une partie conique permettant la répartition du gaz. Le thermocouple TM2 permet de mesurer la température du mélange de réactifs dans la partie conique et le manomètre ΔP_4 en indique la pression. Le septum S permet d'effectuer des prélèvements d'échantillons du mélange initial à l'aide d'une seringue à gaz munie d'un dispositif de fermeture étanche. Ces prélèvements sont ensuite injectés dans le chromatographe.

La partie Z constitue la zone de désengagement du réacteur qui permet de limiter l'emportement des

particules. Il s'agit de deux pièces coniques en acier inoxydable séparées par un joint de silicone. La partie supérieure laisse passer un thermocouple TM1 mesurant la température à une hauteur arbitraire dans le lit et relié au système de régulation du chauffage. Le couvercle est aussi traversé par un autre thermocouple TM2 qui peut se déplacer axialement grâce à une bague de téflon et donne la température du lit en fonction de la hauteur, et par une prise de pression statique reliée au manomètre ΔP_1 donnant la pression dans le réacteur.

Le chauffage du réacteur s'effectue à l'aide des lampes infrarouges L, dont la puissance de chauffe est couplée à un thermorégulateur lui-même relié au thermocouple TM1.

L'ensemble du réacteur à lit fluidisé est entouré par un cylindre de tôle, recouvert d'une couche de laine de verre et d'une pellicule de papier aluminisé, afin de limiter les pertes de chaleur. Une porte a été aménagée afin de permettre la visualisation de la fluidisation.

V-1-3: Enceinte pour l'activation:

Le réacteur A est constitué d'un cylindre d'acier inoxydable de 0.071 m de diamètre et de 0.4 m de long. Il

est chauffé par quatre résistances semi-cylindriques directement en contact avec la partie externe du réacteur. Le thermocouple TM3 placé au centre du réacteur et pouvant se déplacer axialement grâce à une bague de téflon, permet de lire la température qui est couplée au système de chauffage par un thermorégulateur, permettant l'affichage de la température désirée.

L'ensemble est placé dans une boîte d'acier, isolée par des plaques d'isolant thermique.

L'alimentation du réacteur en hydrogène se fait par le haut et la pression à l'intérieur de celui-ci est lue sur le manomètre ΔP_3.

Pendant l'activation, le gaz sort par la vanne V9, alors que la vanne Vt est fermée. Le tuyau conduisant de la sortie du réacteur à la vanne V9 est rempli de laine d'acier afin d'éviter l'écoulement des particules. Lorsque l'activation est terminée, le transport du catalyseur dans le réacteur de fluidisation se fait en ouvrant la vanne Vt.

L'existence de deux réacteurs distincts pour l'activation et l'hydrogénation est dûe aux hautes températures nécessaires à l'activation (400 °C) que ne peut pas supporter la colonne de Pyrex, nécessaire, elle,

pour visualiser la fluidisation. lorsque l'activation est terminée, le catalyseur doit donc être transporté entre les réacteurs. La désactivation du catalyseur par l'air (oxydation) étant très rapide, il ne doit y avoir aucun contact entre l'aérogel et l'air ambiant. La superposition des deux réacteurs permet d'éviter ce contact puisque tous les deux sont balayés par l'hydrogéne durant l'activation et le transport de l'aérogel se fait par gravité.

V-1-4: Bloc analytique:

Une faible partie du mélange gazeux sortant du réacteur R est acheminée vers le bloc analytique. Afin de maintenir une pression constante dans la vanne d'échantillonnage, le débit envoyé dans le bloc analytique est réglé grâce aux vannes V12 et V11:

- lorsque le débit total est faible, la vanne V11 est ouverte à fond et on règle le débit en fermant progressivement V12.
- Lorsque le débit total est important, la vanne V12 est ouverte à fond et le débit se règle en fermant progressivement V11.

Le bloc analytique est constitué de deux parties (figure 22):

- la boîte d'échantillonnage.

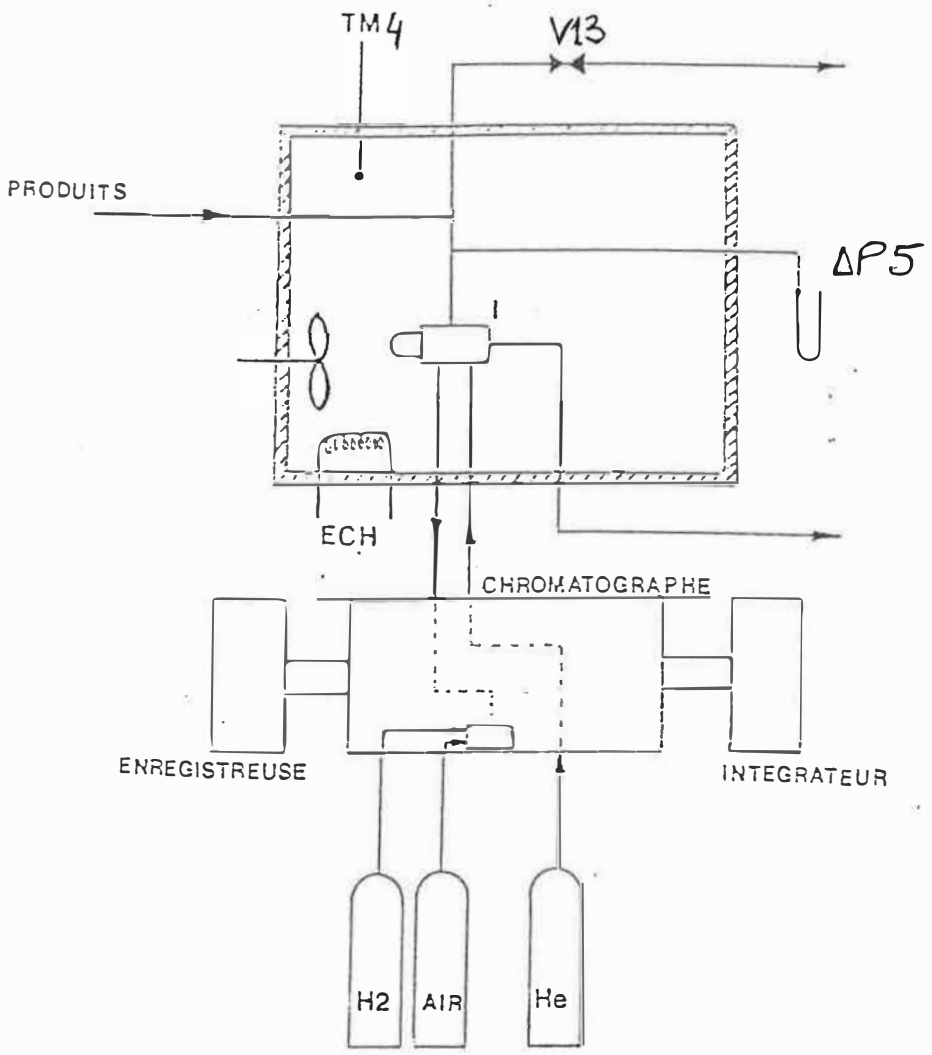


Figure 22 : Schéma du bloc analytique.

- le chromatographe en phase gazeuse.

La boîte d'échantillonnage est maintenue à température constante à l'aide d'un thermorégulateur. Elle contient la vanne d'injection I qui envoie à intervalle régulier un volume constant (0.516 cm^3) de mélange gazeux vers le chromatographe. Le thermocouple TM4 et le manomètre à eau ΔP_5 donnent la température et la pression de l'échantillon. On peut ainsi calculer le nombre de moles de toluène et de méthylcyclohexane injectées (connaissant la fraction molaire initiale de toluène), qui doit correspondre au nombre de moles détectées.

Pour éviter la condensation du toluène et du méthylcyclohexane entre la sortie du réacteur et la vanne d'injection, toute cette section est chauffée, pour une partie par des résistances, et pour l'autre par de l'huile (Terminol 66 de la compagnie Monsanto) circulant entre deux tubes coaxiaux.

Le chromatographe est un modèle Victoreen série 4400 de la compagnie Fischer. Il assure la séparation du toluène et du méthylcyclohexane dans une colonne de 1.4 m remplie de 10% de Carbowax 20M déposé sur Chromosorb. Les composants du mélange passent alors dans un détecteur à ionisation de flamme qui fournit un signal proportionnel au

nombre de moles. Ce signal est traduit par des pics sur l'enregistreuse graphique et leur surface est calculée grâce à l'intégrateur numérique couplé de marque Infotronics CRS 309. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium.

Les conditions d'opération du chromatographe sont les suivantes:

- pression d'air = 8 psi.
- pression d'hélium = 44 psi.
- pression d'hydrogène = 40 psi.
- température du four = 120 °C.

Dans ces conditions, le pic du méthylcyclohexane sort 1.4 minutes après l'injection, et celui du toluène après 2.9 minutes. La correspondance entre l'aire calculée et le nombre de moles injectées est donnée par la courbe d'étalonnage. Pour chacune des sensibilités utilisées lors de la fluidisation, une courbe d'étalonnage a été tracée à l'aide de trois points. Chaque point correspond à la moyenne des aires obtenues pour 8 injections de 2 µl d'un même mélange. Les mélanges, constitués de toluène et de méthylcyclohexane, étaient préparés à partir d'une solution mère et l'on procédait ensuite par dilution de moitié. Pour les courbes d'étalonnage du toluène, suivant les différents calibres, la solution mère contenait 30 ml/l de toluène

dans du méthylcyclohexane. On utilisait 5 solutions obtenues par dilution et dont la plus diluée contenait 1.875 ml/l. Pour les courbes d'étalonnage du méthylcyclohexane, la solution mère contenait 32 ml/l et on utilisait aussi 5 solutions dérivées. Le méthylcyclohexane utilisé était pur à 99%.

Il est important de noter que la courbe d'étalonnage du méthylcyclohexane n'est plus linéaire lorsque l'aire du pic dépasse 19000. Il a donc fallu adapter la quantité de mélange injectée afin de toujours se situer en deçà de cette limite, celà était réalisé par le choix du volume de la vanne d'injection.

Pour une même sensibilité, les courbes d'étalonnage du toluène et du méthylcyclohexane se confondent, ce qui permet de calculer la conversion par un simple rapport d'aire.

Les pentes des droites d'étalonnage étaient les suivantes:

sensibilité 64 10^4 : pente 3.5 10^{-11} mole/unité de surface

sensibilité 32 10^4 : pente 1.7 10^{-11} mole/unité de surface

sensibilité 16 10^4 : pente 8.1 10^{-12} mole/unité de surface

Les procédures opérationnelles d'activation et

d'hydrogénation en lit fluidisé sont données en annexe III.

V-2: CALCUL ET CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES:

Le but du travail était de trouver un modèle couplant les aspects hydrodynamiques et cinétiques de la réaction.

Si, durant la réaction, la cinétique est trop lente, elle devient contrôlante par rapport au transfert de matière qui est relié à l'hydrodynamique. Il s'ensuit que tous les modèles décrivant les réacteurs à lits fluidisés donnent les mêmes résultats (Horio et Wen, 1977; Fane et Wen, 1982). Il est donc important dans notre cas de se placer dans des conditions telles que la vitesse de réaction soit suffisamment rapide pour étudier l'influence de la diffusion à l'intérieur de l'agglomérat éventuel formé lors de la fluidisation et de la diffusion des réactifs entre la phase bulle et la phase contenant le catalyseur.

Fane et Wen (1982) donnent des critères permettant de déterminer la rapidité de la réaction. Il s'agit de la constante de pseudo premier ordre k et du nombre d'unités de réaction Nr.

La constante k se calcule en écrivant la vitesse de

réaction sous la forme du premier ordre par rapport au réactif limitant :

$$r_v = k\ C_{tol}$$

Le nombre d'unités de réaction Nr est défini par :

$$Nr = \frac{k\ Hmf}{U}$$

Le détail des calculs dans le cas de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 est donné dans l'annexe 3.

Selon Fane et Wen, on a :

- une réaction lente si $k \leq 0.5\ s^{-1}$ et $Nr < 1$.
  on peut alors appliquer n'importe quel modèle, ils donnent tous le même résultat. Les auteurs recommandent le modèle homogène piston.
- une réaction intermédiaire si $0.5 < k < 5\ s^{-1}$ et $1 < Nr < 10$. Dans ce cas, la conversion peut être limitée par la cinétique de réaction et/ou l'hydrodynamique. Il est alors nécessaire d'employer un modèle diphasique ou de bullage (voir VI-1). C'est le cas dans lequel nous désirons nous placer.
- une réaction rapide si $k > 5\ s^{-1}$ et $Nr > 10$. Il faut alors utiliser des modèles diphasiques couplés à des modèles pour les régions du distributeur et de la zone d'emportement. Comme nous allons le voir, ce cas n'était pas envisageable dans le cadre

de notre réaction avec nos limitations expérimentales et hydrodynamiques.

Pour déterminer les conditions les plus intéressantes expérimentalement, on a donc tracé l'évolution de k et Nr en fonction des paramètres opératoires qui sont :

- la température de la réaction.
- la masse de catalyseur W.
- la fraction molaire initiale de toluène Y^{o}_{Tol}.
- la vitesse superficielle du gaz U.

Les figures 23 et 24 présentent les variations de k en fonction de la masse de catalyseur W et de la température T, pour des fractions molaires initiales de toluène Y^{o}_{Tol} = 0.01 et Y^{o}_{Tol} = 0.12. Comme il faut s'y attendre pour une réaction irréversible, la vitesse augmente avec la température. Pour obtenir une vitesse de réaction la plus rapide possible, on a donc intérêt à travailler à température élevée. Toutefois, l'étude thermodynamique préliminaire à l'étude cinétique de la réaction (Kusohorsky, 1989) montre que l'équilibre thermodynamique devient limitant en conversion vers 210 °C. Afin d'éviter les limitations thermodynamiques, on se fixe donc une température maximum de 180 °C.

La figure 25 montre l'évolution de k en fonction de W

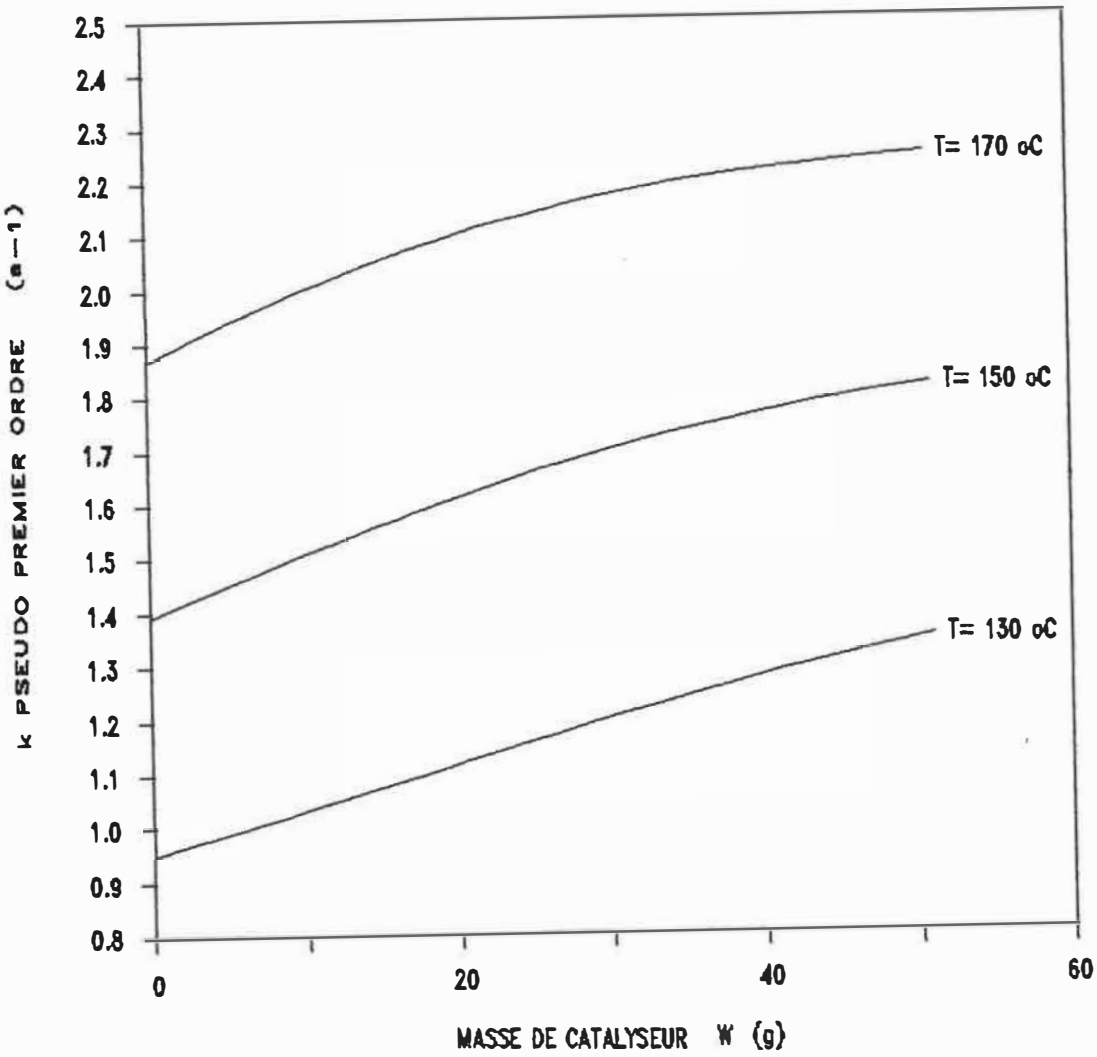


Figure 23 : Variation de k en fonction de W et T pour $U=0.11$ m/s et $Y^{o}_{TOL}=0.01$.

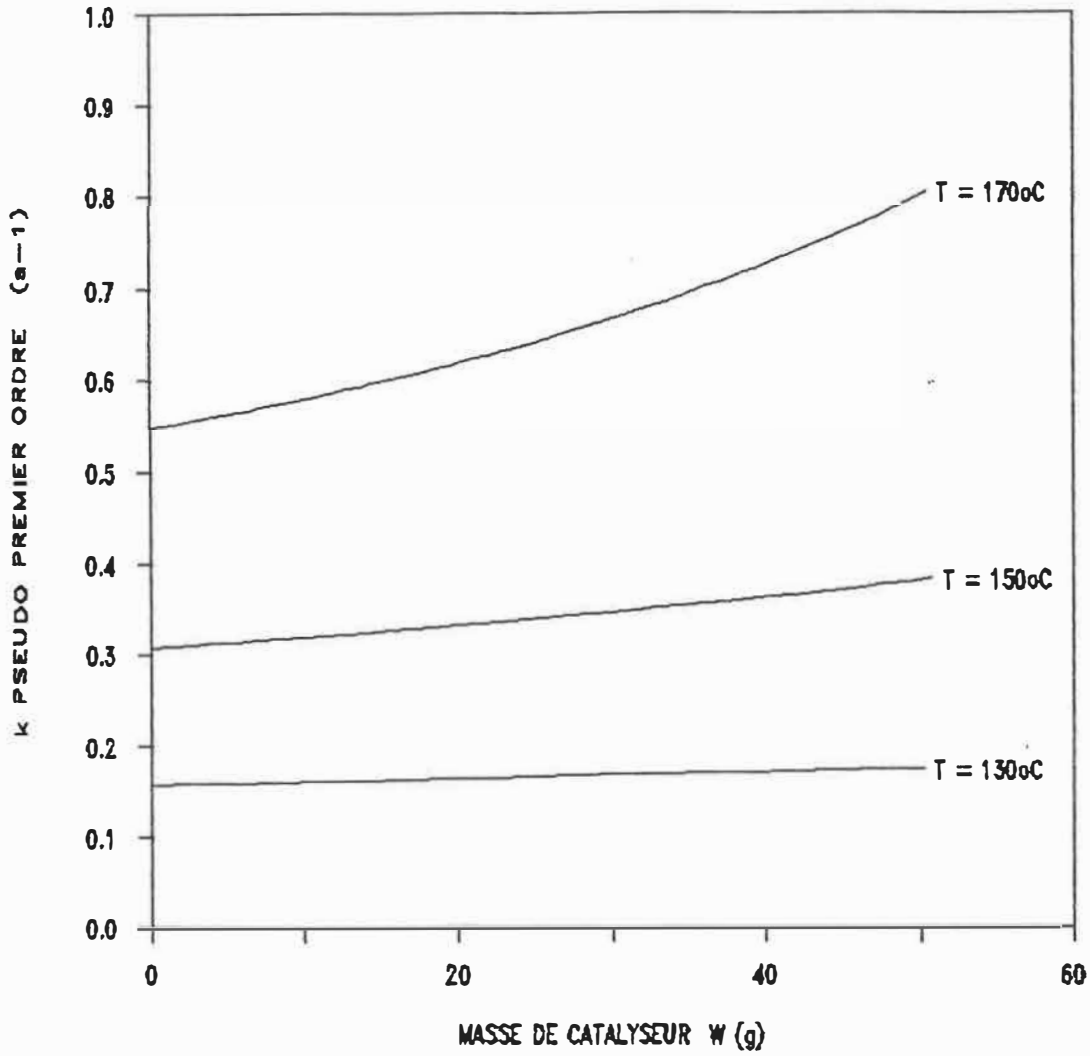


Figure 24 : Variation de k en fonction de W et T pour $U=0.11m/s$ et $Y^{o}_{TOL}=0.12$.

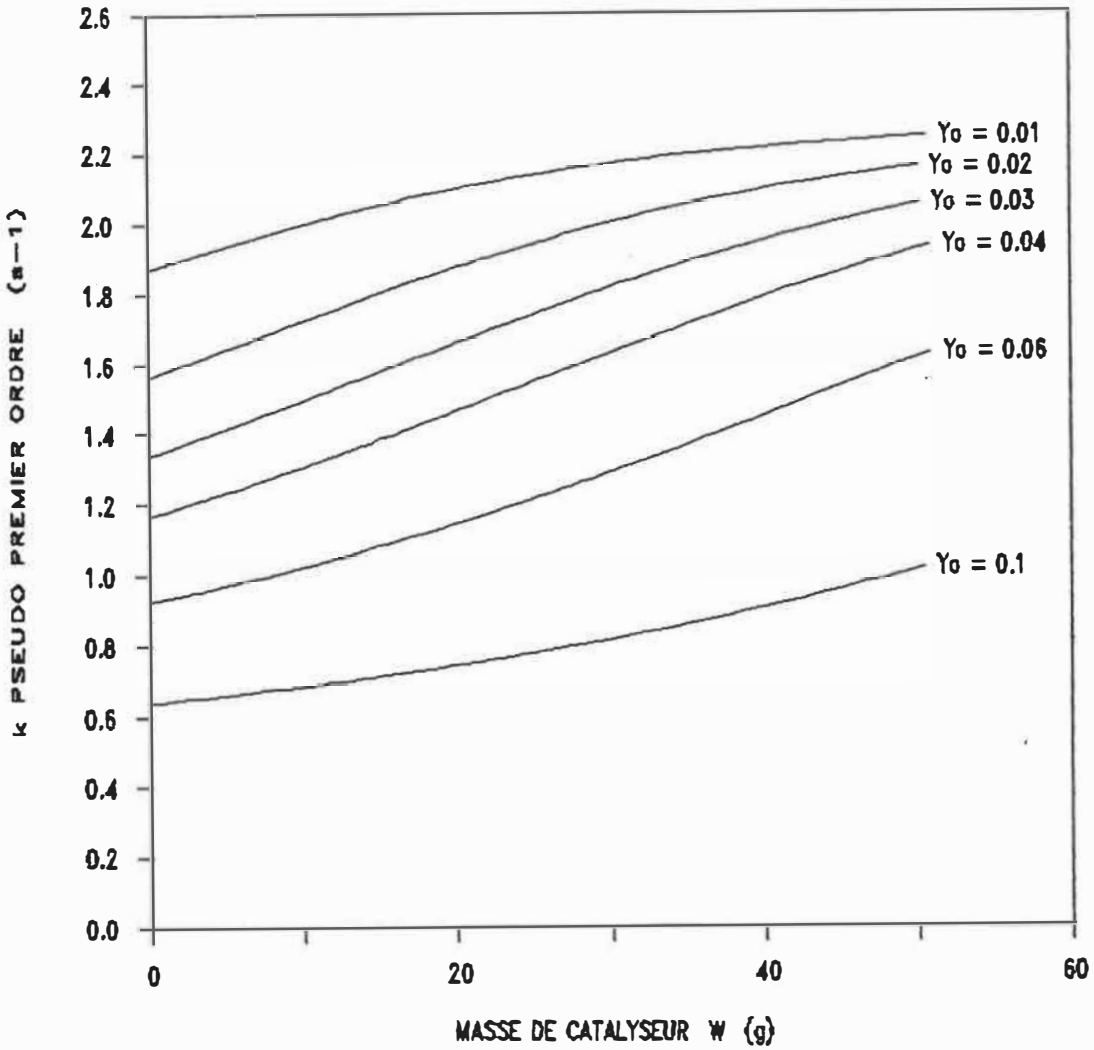


Figure 25 : Variation de k en fonction de W et Y^{o}_{TOL}

pour T=170°C et U=0.11 m/s.

et de la fraction molaire initiale de toluène Y^{o}_{Tol} pour la température T = 170 °C. On arrive donc à la conclusion que la constante k augmente avec la température et la masse de catalyseur et que Nr diminue lorsque la fraction molaire Y^{o}_{Tol} et la vitesse superficielle du gaz U augmentent (figure 26).

Il est intéressant de noter que lorsque la masse de catalyseur croît, cela revient à considérer des hauteurs de catalyseurs de plus en plus grandes dans le réacteur. Cela conduit à des conversions de plus en plus élevées. Or, la vitesse de réaction diminue lorsque la conversion augmente. La figure 27 montre que cela est vérifié, mais comme C_{Tol} décroît plus vite que r, k augmente puisque :

$$k = \frac{r_v}{C_{Tol}} = \frac{r\ \acute{o}_B}{C_{Tol}}$$

Le tableau X résume les conditions que suggèrent les calculs précédents ainsi que les limitations pratiques qui viennent les borner.

V-3: RESULTATS EXPERIMENTAUX:

Lors des manipulations, nous avons constaté que le lit de particules fluidisées n'était pas isotherme, contrairement à ce que nous attendions. En effet, dans la plupart des cas, le rapide transfert de chaleur qui

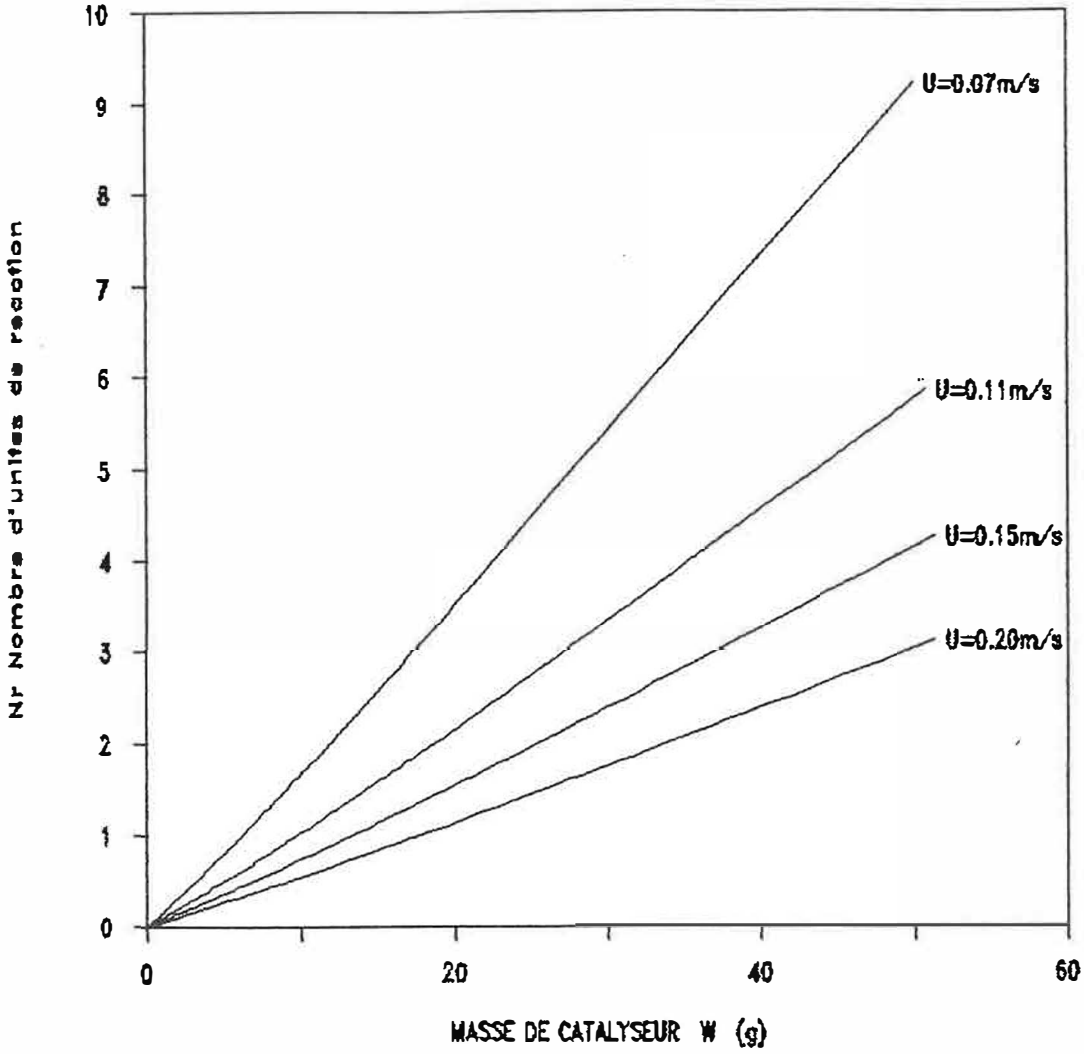


Figure 26 : Variation de Nr en fonction de W et U pour $T=170°C$ et $Y°_{TOL}=0.01$.

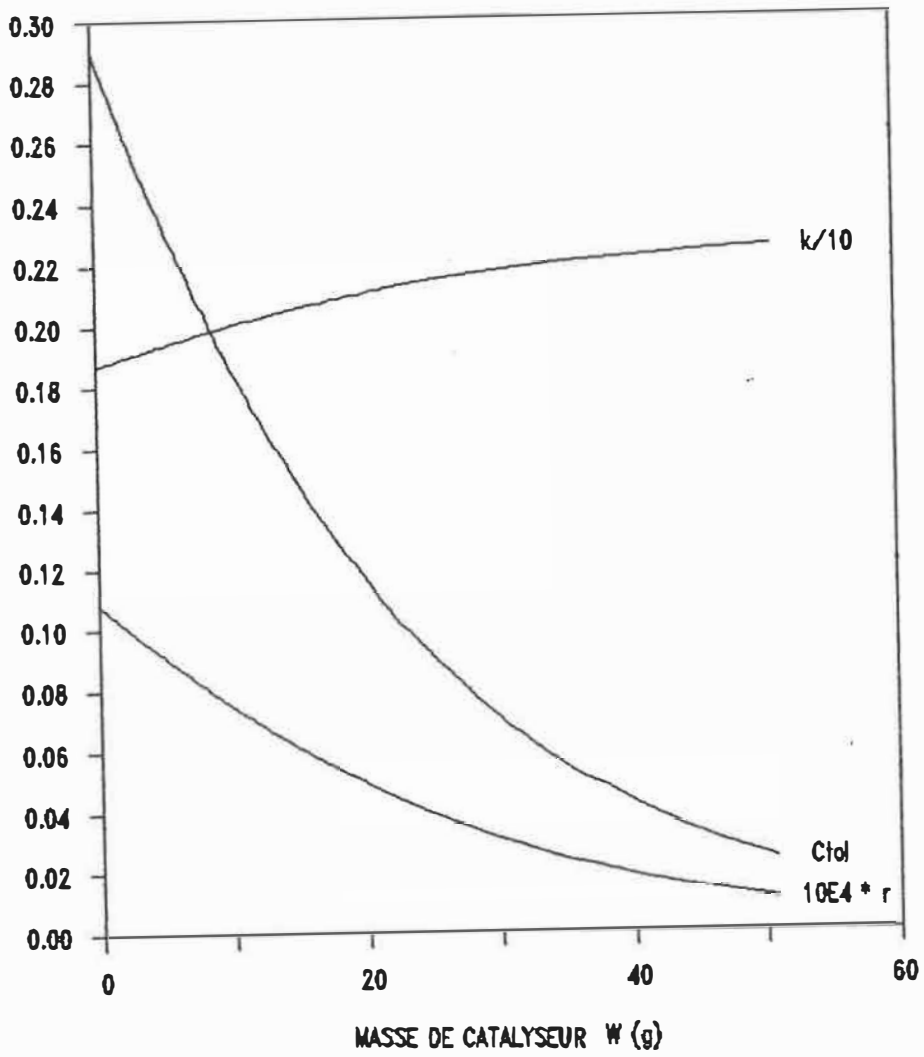


Figure 27 : Variation de k, r et C_{TOL} en fonction de W pour T=170°C, U=0.11 m/s et Y^{o}_{TOL}=0.01.

PARAMETRES	CONDITIONS SUGGEREES PAR LE CALCUL DE k ET Nr	LIMITATIONS PRATIQUES
TEMPERATURE	LA PLUS ELEVEE POSSIBLE	- THERMODYNAMIQUE: T_{MAX} = 210°C - VALEUR MAXIMALE TESTEE SUR LE MODELE CINETIQUE EN LIT FIXE (PISTON): T_{MAX} = 170°C
FRACTION MOLAIRE DE TOLUENE	LA PLUS PETITE POSSIBLE	- VALEUR MINIMALE TESTEE LORS DE L'ETABLISSEMENT DU MODELE CINETIQUE (KUSCHORSKY, 1989): Y^{o}_{Tol} = 0.02
MASSE DE CATALYSEUR	LA PLUS ELEVEE POSSIBLE	- EMPORTEMENT IMPORTANT - LA CONVERSION DOIT RESTER INFERIEURE A 100%
VITESSE DU GAZ	LA PLUS PETITE POSSIBLE	- LA VITESSE D'EFFONDREMENT DOIT ETRE DEPASSEE - NECESSITE DE FAIRE VARIER U POUR TESTER LES MODELES

Tableau X: Conditions opératoires suggérées par le calcul de k et Nr ainsi que les limitations pratiques.

caractérise les lits fluidisés est responsable de l'isothermicité du lit, du moins macroscopiquement (Van Swaaij, 1985).

Après stabilisation de la température au niveau du thermocouple de régulation et lorsque la conversion de sortie était stable à ± 5%, nous avons relevé des écarts de température entre le bas et le haut du lit allant jusqu'à 40 °C pour certaines expériences.

En déplaçant le thermocouple TM2 (voir figure 21) nous avons relevé la température de centimètre en centimètre sur toute la hauteur du lit. Les courbes correspondantes T = f(H) ont été lissées par des polynômes de degré 3 ou 5 et sont présentées sur les figures 28.

L'explication de ce profil de température réside d'une part dans la manière de réguler le chauffage pour obtenir rapidement le régime permanent, et d'autre part dans le type de fluidisation de ces particules. Le démarrage de la réaction occasionnant une hausse brutale de la température, il fallait augmenter la température de régulation, afin que le chauffage continue à fonctionner pour compenser les pertes de chaleur vers l'extérieur. Pour les expériences à fort débit total, l'équilibre thermique était atteint quand la puissance de chauffe était assez

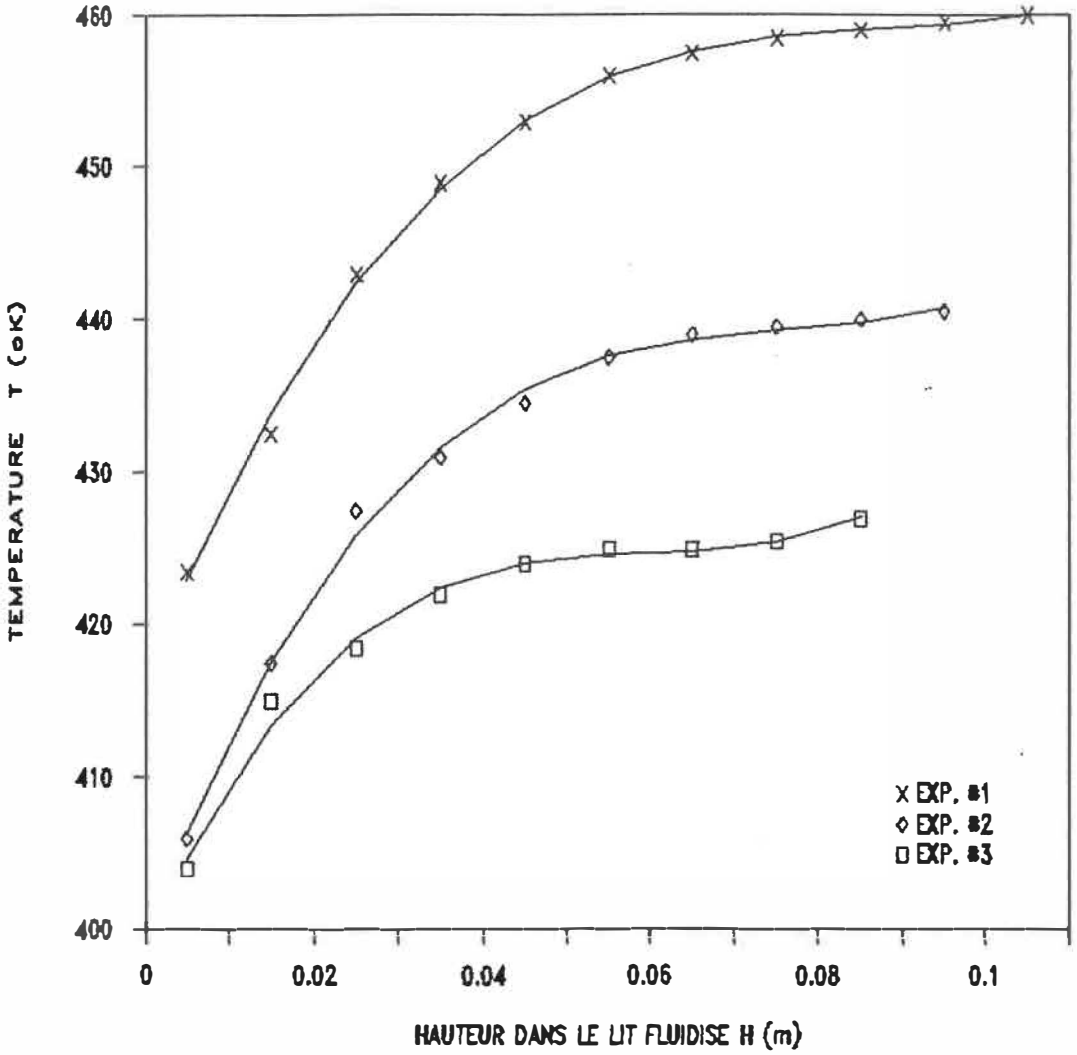


Figure 28-a : Profils de température dans le lit fluidisé pour les expériences #1, 2 et 3.

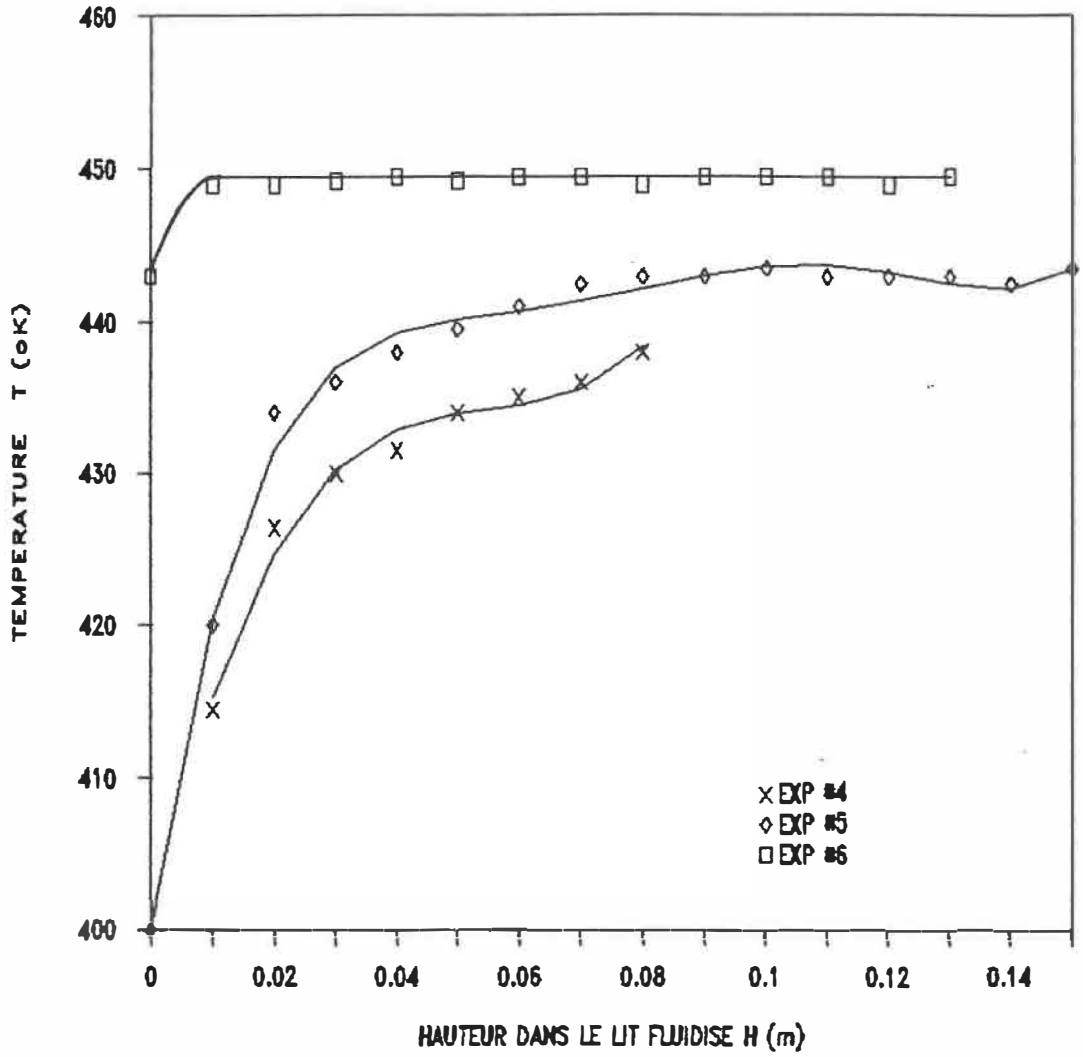


Figure 28-b : Profils de température dans le lit fluidisé pour les expériences #4, 5 et 6.

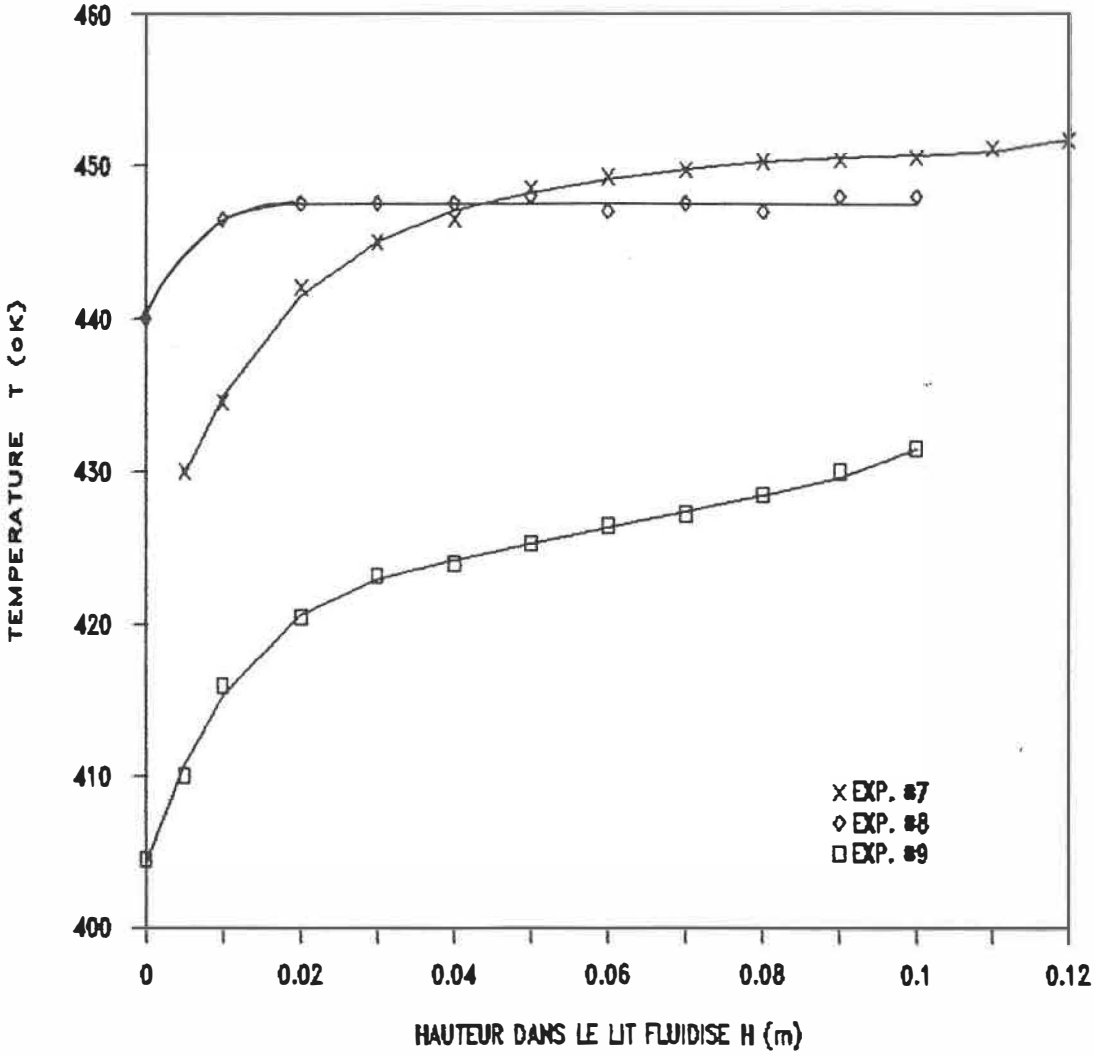


Figure 28-c : Profils de température dans le lit fluidisé pour les expériences #7, 8 et 9.

importante. D'autre part, le préchauffage à l'entrée de la colonne n'était pas réglable, la chaleur apportée au système étant constante. Il s'ensuit que la température d'entrée du gaz pour les expériences à fort débit était plus faible que pour les expériences à faible débit. Dans ce cas, le gradient de température entre l'entrée du gaz et la consigne de régulation était très important. Cette température ne pouvait pas être atteinte tout de suite à cause du brassage médiocre des particules. C'est certainement la raison pour laquelle nous avons obtenu des profils de température tels que sur les figures 28. Pour les expériences #6 et #8, le débit de réactif étant plus faible, la température d'entrée des réactifs était plus élevée, la quantité de chaleur produite par la réaction était aussi plus faible (Q = 103 J/s pour la réaction #6 contre Q = 118 J/s pour la réaction #5), et l'équilibre thermique était atteint avec un gradient de température vis à vis de la régulation moins important (chauffage plus doux) , le mélange réactionnel atteignait donc cette température dès les premières couches de catalyseur.

Lorsque les thermocouples TM1 et TM2 (voir figure 21) sont placés à la même hauteur dans le lit, nous avons en général constaté des écarts de température de 2 à 4 °C entre les deux valeurs. Cela s'explique par la proximité entre éléments chauffants et TM2 (voir figure 29). Cette

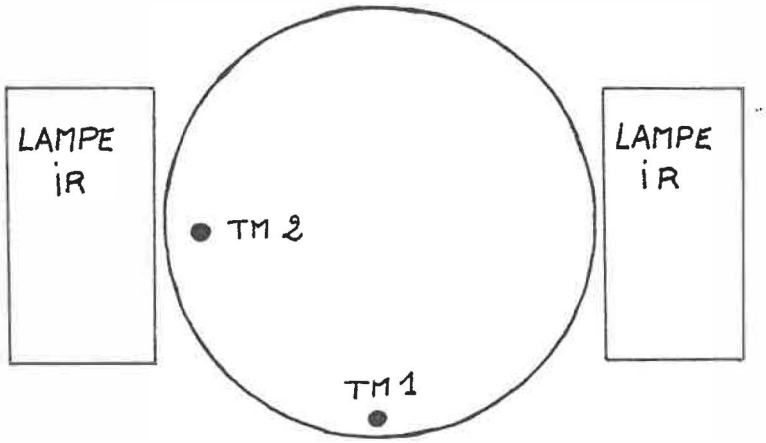


Figure 29 : Disposition des thermocouples sur une coupe radiale du réacteur.

différence étant faible, nous avons supposé que le profil radial de température était plat et nous avons considéré dans les calculs du chapitre VI que la température à une hauteur donnée du lit était égale à la valeur indiquée par TM2.

Les résultats expérimentaux présentés au tableau XI ont été obtenus lors de deux séries d'expériences, la première avec une masse initiale de catalyseur de 25g, et la deuxième avec 30g. Les masses de catalyseur mentionnées sont le résultat de la moyenne entre le poids au début et à la fin de la réaction. La différence (de l'ordre de 1 à 1.5g suivant les expériences) était mesurée en pesant le catalyseur récupéré dans le collecteur C (figure 20) à la fin de la réaction.

N° DE L'EXP.	W (g)	Ho (cm)	H (cm)	Pr (kPa)	T_{amb} °C	Q_{H2} $10^{-3}m^3/s$	$F°_{H2}$ mole/s	$F°_{Tol}$ 10^{-3}mole/s	$Y°_{Tol}$	Uo (m/s)	Xexp
1	19.5	5	10.5	109.05	26	0.982	0.0429	1.254	0.028	0.18	31%
2	18.5	4.75	9.5	108.92	25.5	0.986	0.0401	1.254	0.03	0.16	24%
3	17	4.2	9	111.19	25	1.138	0.0467	1.443	0.03	0.18	15%
4	16	4	8	109.19	26	0.972	0.0401	0.831	0.02	0.16	26%
5	26.5	6.5	14.5	109.06	26	0.987	0.0408	1.27	0.03	0.16	44%
6	25.5	6.25	13	105.19	26	0.644	0.0263	0.815	0.03	0.12	60%
7	23.7	5.8	11.75	109.19	22	0.979	0.0405	1.254	0.03	0.17	37%
8	22.5	5.4	10	104.92	26	0.633	0.0258	0.533	0.02	0.12	64%
9	21.3	5.2	10.5	109.19	26	1.144	0.0465	0.941	0.02	0.186	26%

Tableau XI: Résultats expérimentaux d'hydrogénation du toluène.

CHAPITRE VI

MODELISATION DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE EN LIT FLUIDISE

IV-1:REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MODELES A LIT FLUIDISE:

Le but de la modélisation d'une réaction catalytique en lit fluidisé est, à partir de paramètres mesurés ou estimés, de prédire la conversion des réactifs à la sortie du réacteur. Les mêmes modèles sont aussi utilisés pour le design de réacteurs à lit fluidisé, en partant de la conversion désirée à la sortie, mais ce dernier type d'approche ne correspond pas à notre propos.

Les modèles de réacteurs catalytiques à lit fluidisé existants peuvent être classés en trois catégories:

- <u>les modèles simples:</u> il s'agit des modèles qui considèrent le lit fluidisé comme une phase homogène et décrivent l'écoulement des réactifs suivant les modèles classiques: écoulement piston, parfaitement mélangé ou avec dispersion axiale.

- <u>les modèles diphasiques simples:</u> ces modèles prennent en compte une constatation expérimentale souvent rencontrée: lors de la fluidisation d'un lit de particules, il existe deux phases, distinctes par leur densité. La

phase dense, souvent appelée émulsion, entoure des régions de plus faible densité, appellées bulles, par analogie avec la fluidisation gaz-liquide. Suivant les modèles, la phase bulle peut contenir des particules solides (très diluées) ou non. La caractéristique principale des modèles diphasiques simples est que la taille des bulles est considérée comme constante sur toute la hauteur du lit. Les paramètres utilisés dans les modèles sont ,pour certains, calculés d'après des corrélations, ou plus rarement par des expressions phénoménologiques, et pour d'autres, mesurés expérimentalement. Une représentation schématique des modèles diphasiques simples est données à la figure 30.

- <u>modèles de bullage:</u> ces modèles ne font pas intervenir de paramètres expérimentaux. Ils sont basés sur la croissance du diamètre de bulle avec la hauteur du lit et tous les paramètres de calcul sont reliés à la taille des bulles. Ces modèles sont souvent les plus performants puisqu'ils prennent en compte la coalescence des bulles observée expérimentalement dans beaucoup de cas. On considère aussi dans certains cas que les bulles sont accompagnées d'une pellicule de particules à leur surface (nuage) et éventuellement d'un sillage de particules, situé dans la partie inférieure (voir figure 31). Toutefois, l'utilisation des expressions phénoménologiques peut aussi devenir un inconvénient lorsque l'on désire modéliser des

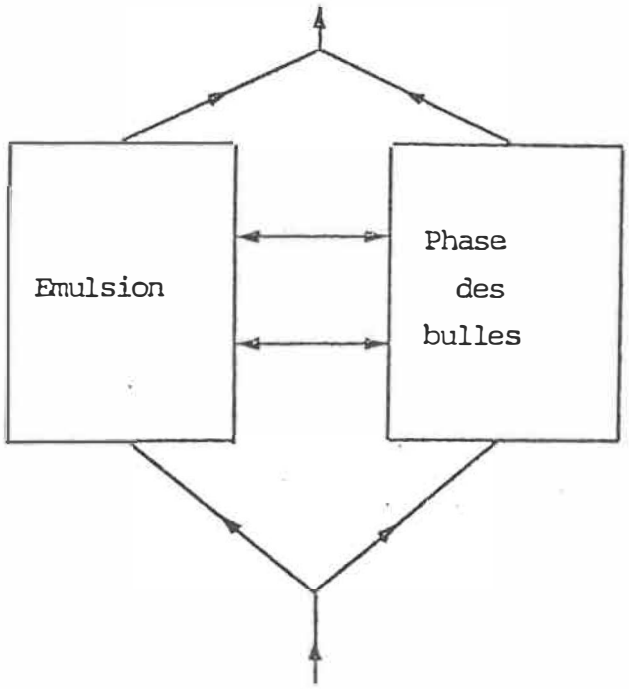


Figure 30 : Représentation schématique des modèles diphasiques simples. (d'après J. Chaouki, 1984)

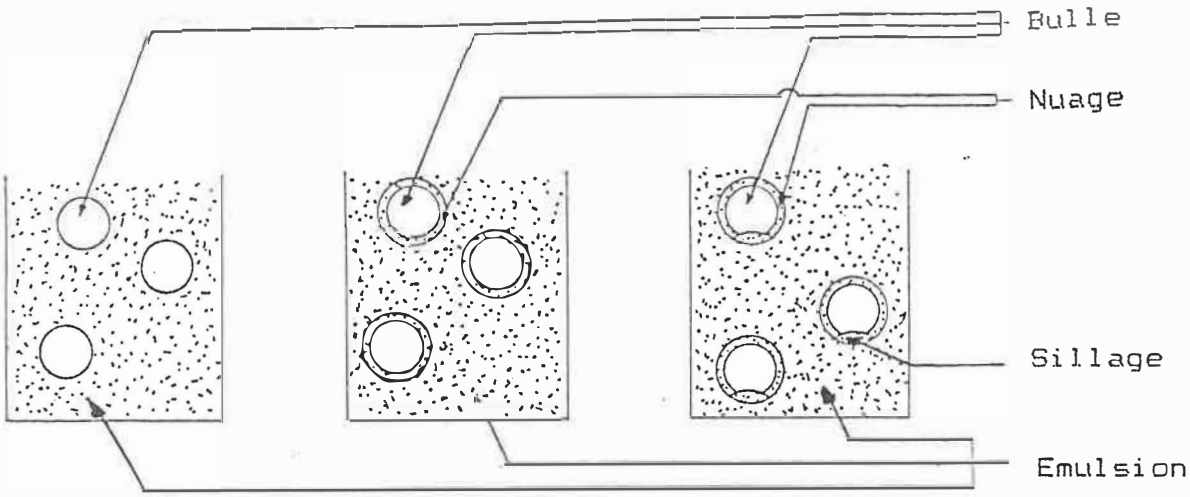


Figure 31 : Schéma des différentes phases utilisées dans les modèles de réacteurs à lit fluidisé.

systèmes qui ne sont pas bien décrits par les comportements hydrodynamiques qui ont servi à la détermination des modèles. Dans le cas des modèles diphasiques, on peut alors garder le diamètre de bulle, par exemple, comme paramètre ajustable, ce qui n'est pas possible avec les modèles de bullage.

Les différentes hypothèses avancées par les auteurs des principaux modèles diphasiques ont été regroupées par Chaouki (1985).

L'existence de nombreux modèles différents met en évidence le fait que l'hydrodynamique des lits fluidisés est encore bien mal connue. Toutefois, il est apparu que certains modèles permettent de modéliser des expériences de manière tout à fait convenable. On peut citer par exemple Mori et Wen (1975) utilisant le modèle de Kato et Wen (1969), Fogler et Brown (1981) utilisant le modèle de Kunii-Levenspiel (1969) ou Johnson et al. (1987) dont les résultats peuvent être prédits par les modèles de Kato et Wen, Kunii-Levenspiel et Grace (1986).

Le choix des modèles utilisés pour la simulation doit être fait avec discernement, étant donnée leur compléxité assez variable. Les temps de calcul nécessaires pour chaque modèle peuvent varier de façon très sensible (Shaw et al.,

1974) et même devenir la cause du rejet d'un modèle.

Hormis ces problèmes, il convient aussi de choisir des conditions opératoires telles que les modèles puissent être distingués. Pour cela, il faut que les aspects hydrodynamique et cinétique dont la combinaison forme le modèle, puissent jouer chacun leur rôle et exercer leur propre influence.

Le passage des bulles dont la vitesse ascensionnelle est supérieure à celle du gaz dans l'émulsion (pour les particules fines) provoque un court-circuit du mélange de réactifs. Ce phénomène est amoindri par l'échange de matière entre les phases lors de l'ascension des bulles et par le brassage plus ou moins intense de l'émulsion qu'elle provoque.

Si la vitesse de réaction est très lente, quelque soit la qualité du transfert de matière interphase, le système sera limité par la cinétique. Dans ce cas, l'usage d'un modèle homogène suffit, par exemple une série de n réacteurs parfaitement agités.

Fane et Wen (1981) ont proposé des critères permettant de distinguer les vitesses de réaction lentes, intermédiaires et rapides (voir V-3).

Tous les modèles considèrent que l'écoulement du gaz dans la phase bulle est de type piston, alors que, selon Fane et Wen (1981), le type d'écoulement dans l'émulsion dépend de la vitesse de fluidisation:

- si U/Umf < 6 à 11: phase émulsion en écoulement piston.
- si U/Umf > 6 à 11: phase émulsion en écoulement parfaitement mélangé.

Dans notre cas où la notion de vitesse minimum de fluidisation était plutôt remplacée par une vitesse critique d'effondrement, le choix à priori du type d'écoulement dans la phase dense n'était pas évident. C'est pourquoi nous avons testé un modèle correspondant à n réacteurs parfaitement agités en série.

En ce qui concerne la non isothermicité des lits fluidisés, il existe très peu de références bibliographiques. Bukur et al. (1974) ont proposé un modèle couplant des bilans massiques et thermiques dans un lit fluidisé non isotherme à alimentation continue en catalyseur. Nous n'avons pas pu appliquer ce modèle par manque de données relatives au transfert de chaleur, notre appareillage n'ayant pas été conçu au départ pour recueillir de telles informations.

VI-2: MODELE PROPOSE:

Comme de très nombreux auteurs (e.g. Grace, 1986), la première hypothèse que nous avons posée concerne la théorie des deux phases selon laquelle le débit gazeux qui traverse l'émulsion est le même qu'au minimum de fluidisation, l'excédent constituant les bulles. Cela se traduit par les relations suivantes:

$$Q_T = Q_e + Q_b = A * U \qquad \text{(VI-1)}$$

$$Q_b = A * (U - Umf) = A * \epsilon_b * U_b \qquad \text{(VI-2)}$$

Cette hypothèse est généralement adoptée pour les modèles à lit fluidisé.

La valeur de Umf a été prise comme étant celle que nous avons mesurée expérimentalement pour Uc, c'est à dire 0.07 m/s. Dans ce cas, la fraction de vide par rapport au lit au repos était de 0.45. Dans la suite, on l'appelle $\epsilon mf = 0.45$.

Pour estimer la vitesse ascensionnelle des bulles, Ub, nous avons utilisé la corrélation la plus courante, selon la forme proposée par Davies et Taylor (1950) pour une bulle seule:

$$Ub = 0.71 * \sqrt{g\ db} + (U - Umf) \qquad \text{(VI-3)}$$

VI-2-1: Calcul du diamètre de bulle:

Comme on dispose du profil de température en fonction de la hauteur du lit fluidisé, il est important que dans notre cas la hauteur totale du lit corresponde à peu près à la hauteur mesurée. Il s'agit donc de calculer un diamètre de bulle qui soit compatible avec :

- la hauteur du lit lors de la fluidisation, H.
- le poids de catalyseur dans la colonne, W.

Pour cela, un calcul itératif a été mené pour chaque expérience. Les données expérimentales nécessaires étaient les suivantes :

- masse de catalyseur dans la colonne, W.
- débits molaires initiaux de toluène et d'hydrogène, F^{o}_{Tol} et F^{o}_{H2}.
- hauteur du lit au repos Ho.
- hauteur du lit fluidisé H.
- profil de température de h = 0 à h = H (polynôme de lissage de degré 3 ou 5).

La séquence de calcul est alors:

- on fixe un diamètre de bulle db
- on divise le lit en n tranches de hauteur db (n étant l'entier le plus proche de H/db)
- on calcule la température moyenne sur chaque tranche i:

$$T_{moy}(i) = \frac{T_{sortie}(i) - T_{sortie}(i-1)}{2}$$

- on calcule les paramètres suivants qui dépendent de db et de $T_{moy}(i)$:

  * vitesse superficielle totale du gaz: U(i)

$$U(i) = \frac{(F^o_{H2} + F^o_{Tol}) * R * T_{moy}(i)}{Pr * (\pi\ dc^2/4)}$$

  A ce niveau, on fait l'hypothèse que le débit molaire total reste constant, ceci étant justifié par le fait que l'hydrogène est employé en grand excès.

  * vitesse ascensionnelle des bulles: Ub(i)

$$Ub(i) = 0.71 \sqrt{g\ db} + U(i) - 0.07$$

  * fraction du lit occupée par les bulles: $\epsilon b(i)$

$$\epsilon b(i) = \frac{U(i) - 0.07}{Ub(i)}$$

  * masse de catalyseur contenue dans la tranche i: M(i)

$$M(i) = (1 - \epsilon b(i))(1 - \epsilon mf)\ \acute{o}_b\ \pi\ dc^2/4$$

$$\text{avec } \acute{o}_b = \frac{W}{\frac{\pi\ dc^2}{4}\ Ho}$$

- quand ces paramètres sont calculés pour les n tranches, on fait la somme des M(i) et on obtient la masse totale de catalyseur contenue dans la

colonne pour des bulles de diamètre db et une hauteur fluidisée H, soit $W_{calculé}$.

- on incrémente db de manière à avoir le $W_{calculé}$ pour plusieurs db, et on choisit le db qui donne un $W_{calculé}$ suffisamment proche du W expérimental, tout en ayant une valeur comparable aux observations expérimentales (db = 2 à 3 cm environ).Nous avons en effet constaté que suivant les valeurs du pas d'incrémentation sur db et l'écart toléré entre $W_{calculé}$ et W, plusieurs solutions pour db étaient parfois possibles.

- le db choisi est alors utilisé dans le modèle que nous allons décrire.

VI-2-2: Modèle proposé pour le lit non isotherme:

Les paramètres principaux utilisés dans les modèles diphasiques simples, comme le coefficient d'échange de matière, la vitesse ascensionnelle, la vitesse de réaction, dépendent de la température. Dans le but d'obtenir une forme mathématique simple, nous avons proposé de considérer le réacteur fluidisé comme une juxtaposition de n tranches de l'épaisseur d'une bulle, db, chacune étant parfaitement

mélangée au niveau de l'émulsion. Ainsi, lorsque le débit de gaz diminue, le diamètre de bulle diminue et on se rapproche de l'écoulement piston (infinité de réacteurs parfaitement mélangés en série), ce qui correspond à la moindre mobilité des particules constatée expérimentalement.

Au niveau de chaque tranche, la température est considérée comme constante, et est la moyenne entre les températures d'entrée et de sortie de chaque tranche. Donc, dans chaque tranche i, la vitesse ascensionnelle du gaz U(i), la vitesse de bulle Ub(i), la fraction du lit occupée par les bulles $\epsilon b(i)$, le coefficient d'échange de matière KgtA(i), la masse de catalyseur M(i) et la concentration de toluène Ce(i) sont des constantes.

La corrélation utilisée pour le transfert de masse est celle que préconise Grace (1986):

$$KgtA(i) = \frac{Umf}{3} + 2 \left[\frac{D_{Tol} * \epsilon mf * Ub(i)}{\pi * db} \right]^{0.5}$$

Nous avons supposé de plus que la phase bulle était en écoulement piston, rejoignant ainsi l'hypothèse de la plupart des auteurs. Pour simplifier les calculs, nous avons aussi considéré qu'il n'y avait pas de particules de catalyseur dans la phase bulle, donc pas de réaction dans celle-ci.

La figure 32 donne une vue schématique du modèle proposé.

Bilan sur la phase bulle:

Il est effectué sur une hauteur dz à l'intérieur de la tranche isotherme i :

variation de la concentration de toluène = diffusion vers l'émulsion

$$A\ \epsilon b\ Ub \frac{dCb}{dz}\ dz = KgtA(i)\ A\ dz\ (Ce - Cb)$$

$$\frac{dCb}{(Ce - Cb)} = \frac{KgtA(i)\ dz}{\epsilon b\ Ub}$$

on intègre sur db:

$$\int_{Cbo(i)}^{Cbs(i)} \frac{dCb}{(Ce - Cb)} = \int_{H(i-1)}^{H(i)} \frac{KgtA(i)\ dz}{\epsilon b(i)\ Ub(i)}$$

avec Cbo(i) = concentration de la phase bulle à l'entrée de la tranche i (correspondant à la hauteur H(i-1) dans le lit)

Cbs(i) = concentration de la phase bulle à la sortie de la tranche i (correspondant à la hauteur H(i) dans le lit)

on a Cbs(i-1) = Cbo(i)

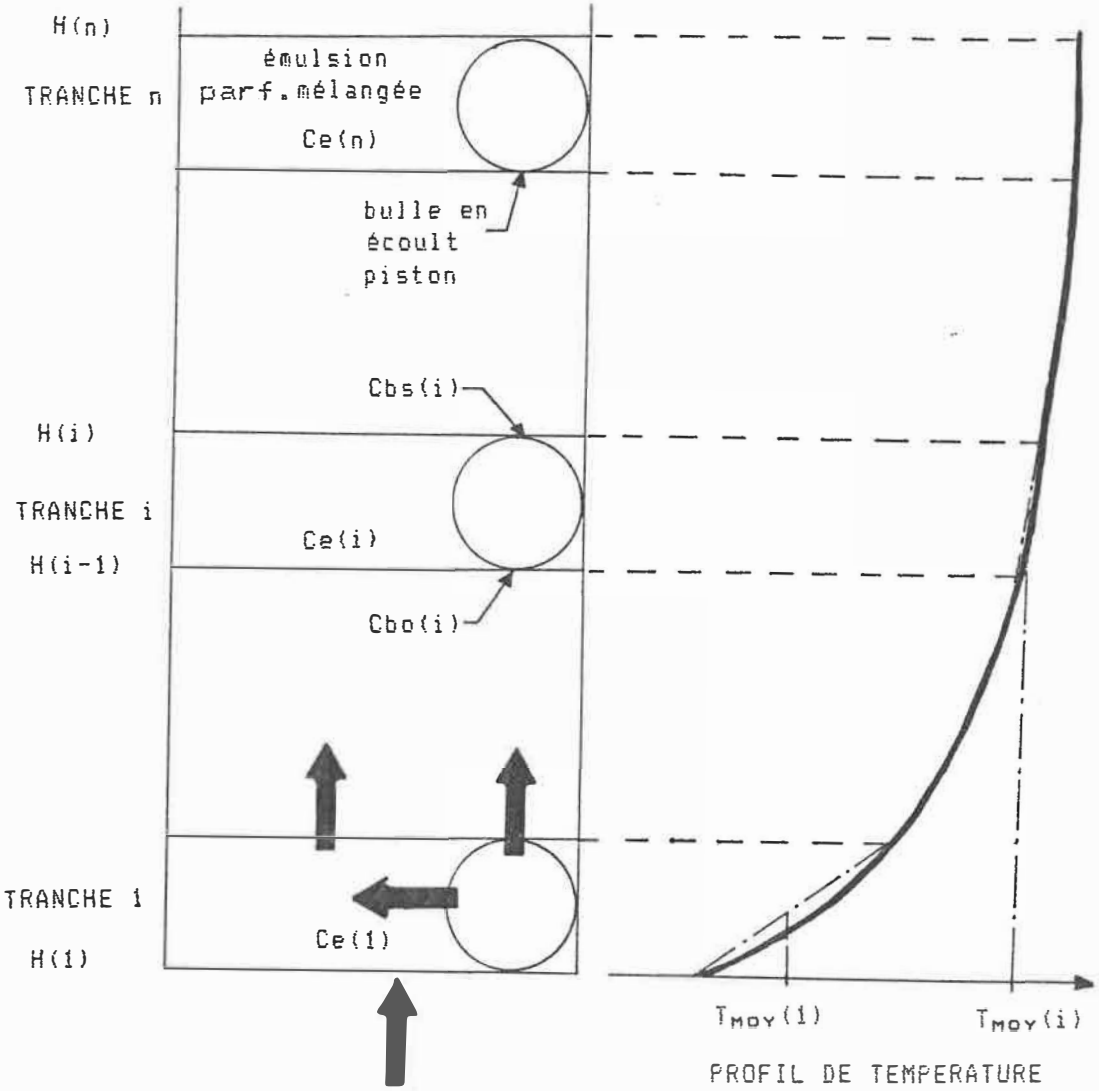


Figure 32 : Schéma du modèle proposé pour le lit non isotherme.

et pour i = 1, $Cbo(1) = \dfrac{Pr\ Y^{o}_{Tol}}{R\ T(0)}$

L'intégration donne:

$$\mathrm{Log}\ \frac{Ce(i) - Cbs(i)}{Ce(i) - Cbo(i)} = -\ \frac{KgtA(i)}{\epsilon b(i)\ Ub(i)}\ (\ H(i) - H(i-1)\ )$$

or, $H(i) - H(i-1) = db$

$$\text{donc}\quad Cbs(i) = Ce(i) + (Cbo(i) - Ce(i))\ \exp(\ -\ \frac{KgtA(i)\ db}{\epsilon b(i)\ Ub(i)}\ )$$

(équation VI-1)

<u>**Bilan sur la phase émulsion**</u>

Il est effectué sur la tranche i entière puisque l'émulsion est parfaitement mélangée:

Débit molaire de toluène entrant par convection + diffusion = débit molaire sortant par convection + réaction

$$A\ Umf\ Ce(i-1) + KgtA(i)\ A \int_{H(i-1)}^{H(i)} (Cb(i) - Ce(i))\ dz = A\ Umf\ Ce(i) + r\ M(i)$$

$$Umf\ (Ce(i-1) - Ce(i)) + KgtA(i)\ (Cbo(i) - Ce(i)) \int_{H(i-1)}^{H(i)} \exp(-\ \frac{KgtA(i)\ z}{\epsilon b(i)\ Ub(i)})dz - \frac{r\ M(i)}{A} = 0$$

Or la vitesse de réaction r est donnée par :

$$r = \frac{\alpha\ P_{H2}\ P_{Tol}}{1 + \beta\ P_{Tol}} \qquad \text{avec } P_{Tol} = R\ T\ Ce$$

En remplaçant dans l'équation précédente, on obtient :

$$U_{mf}\,(Ce(i-1) - Ce(i)) + (Ce(i) - Cbo(i))\,\varepsilon b(i)\,Ub(i)\,\left(\exp\left(-\frac{KgtA(i)\,H(i)}{\varepsilon b(i)\,Ub(i)}\right) - \exp\left(-\frac{KgtA(i)\,H(i-1)}{\varepsilon b(i)\,Ub(i)}\right)\right)$$

$$-\frac{M(i)}{A}\left(\frac{\alpha\,Pr\,R\,T\,(1 - Y^{o}_{Tol})\,Ce(i)}{1 + \beta\,R\,T\,Ce(i)}\right) = 0$$

Dans cette équation Ce(i-1) et Cbo(i) sont connus, il faut en tirer Ce(i). On pose :

$$\delta = \frac{\varepsilon b(i)\,Ub(i)}{Umf}\left(\exp\left(-\frac{KgtA(i)\,H(i)}{\varepsilon b(i)\,Ub(i)}\right) - \exp\left(-\frac{KgtA(i)\,H(i-1)}{\varepsilon b(i)\,Ub(i)}\right)\right)$$

$$\gamma = \frac{M(i)\,\alpha\,Pr\,R\,T\,(1 - Y^{o}_{Tol})}{A\;Umf}$$

On obtient alors une équation du second degré en Ce(i):

$$Ce(i)^2\,(\beta\,R\,T\,(\delta - 1)) + Ce(i)\,(-1 + \beta\,R\,T\,Ce(i-1) + \delta - \delta\,\beta\,R\,T\,Cbo(i) - \gamma) + Ce(i-1) - \delta\,Cbo(i) = 0$$

On pose encore :

$$\varphi = \beta\,R\,T\,Ce(i-1) - 1 + \delta - \delta\,\beta\,R\,T\,Cbo(i) - \gamma$$

Le discriminant Δ est:

$$\Delta = \varphi^2 - 4\,(\beta\,R\,T\,(\delta - 1))\,(Ce(i-1) - \delta\,Cbo(i))$$

et finalement Ce(i) s'écrit :

$$Ce(i) = \frac{-\varphi - \sqrt{\Delta}}{2\,\beta\,R\,T\,(\delta - 1)}$$

On peut alors le remplacer dans l'équation VI-1 , on a Ce(i) et Cbs(i) et on passe à la tranche supérieure i+1.

A la sortie du réacteur, la concentration est Cs:

$$Cs = \frac{Umf\ Ce(n) + (U - Umf)\ Cbs(n)}{U(n)}$$

Cette concentration s'entend à la température de sortie du réacteur et il convient de la ramener à la température d'entrée dans la colonne pour calculer la conversion X:

$$X = \frac{Cbo(1) - Cs_{corrigé}}{Cbo(1)}$$

Le programme correspondant à l'ensemble du calcul est donné en annexe VI.

Le résultat de la modélisation ainsi que sa comparaison avec les données expérimentales figurent dans le tableau XII et sur la figure 33 . Sur ce même tableau, nous avons aussi porté les conversions calculées par les modèles simples piston et parfaitement mélangé, à la température maximale relevée dans le lit ainsi qu'à la température moyennée sur l'ensemble du lit. Ces résultats apparaissent aussi sur les figures 34 et 35. Les détails du calcul ainsi que le programme utilisé sont dans l'annexe V.

VI-3: DISCUSSION DES RESULTATS :

A la vue du tableau XII, il apparait que le modèle proposé permet bien de rendre compte des conversions expérimentales. Toutefois, on remarque que pour certaines

N° DE L'EXP.	X EXP	PISTON A T_{MAX}	MELANGE A T_{MAX}	PISTON A T_{MOY}	MELANGE A T_{MOY}	W CALCULE (g)	DB (cm)	MODELE A TRANCHES ISOTHERMES
1	31%	44%	38%	40%	35%	19.5	3	31%
2	24%	32%	29%	27%	25%	18	2.7	23%
3	15%	25%	23%	23%	22%	17.5	3.4	14%
4	26%	31%	28%	27%	25%	15.7	3	20%
5	44%	43%	38%	41%	36%	26.2	3	39%
6	60%	61%	50%	61%	50%	25.4	3.2	58%
7	37%	44%	39%	42%	37%	23.3	3.3	38%
8	64%	60%	49%	59%	49%	22.7	2.8	58%
9	26%	32%	29%	29%	27%	20.4	3	26%

Tableau XII: Résultats de la modélisation.

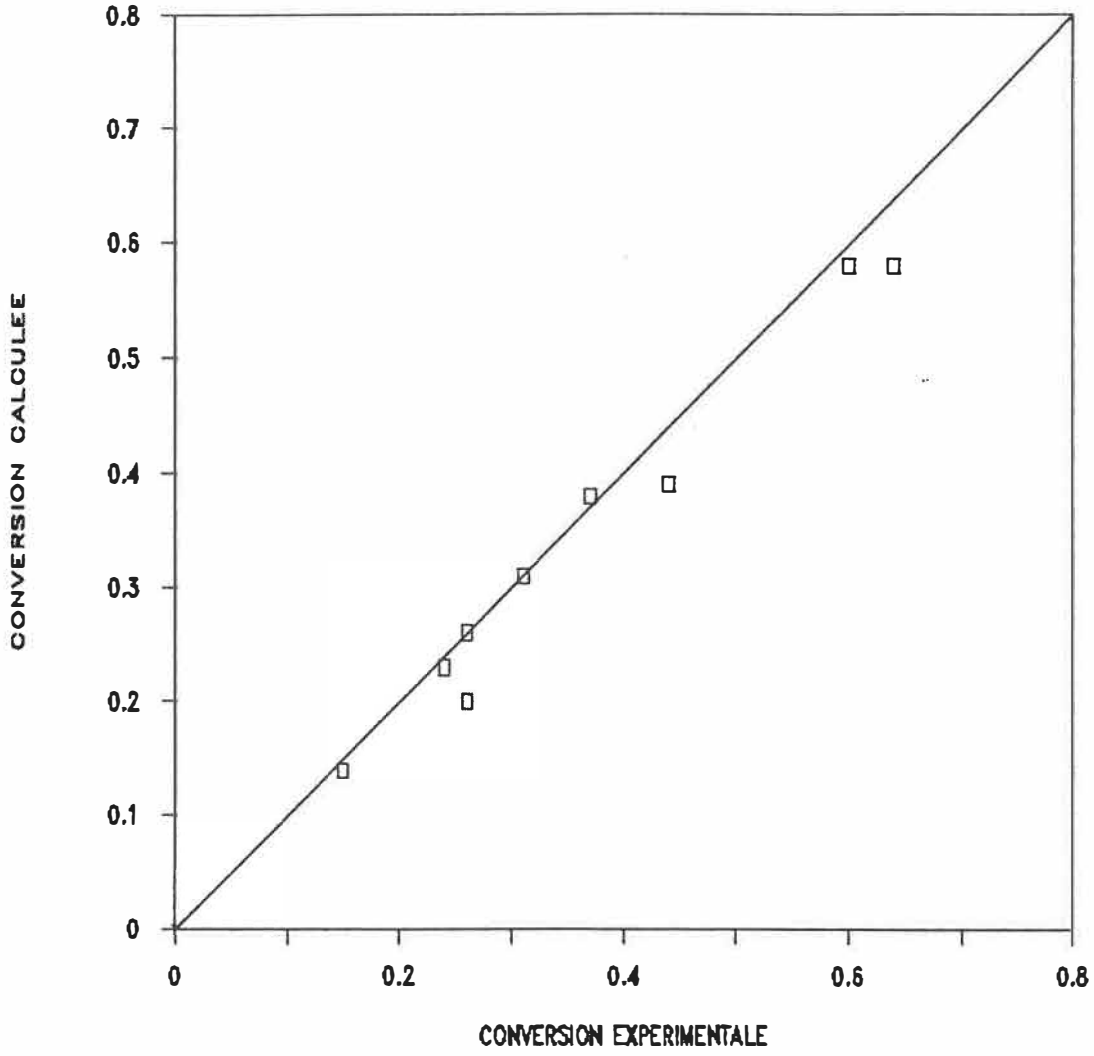


Figure 33: Conversion expérimentale versus conversion calculée par le modèle proposé pour le lit non isotherme.

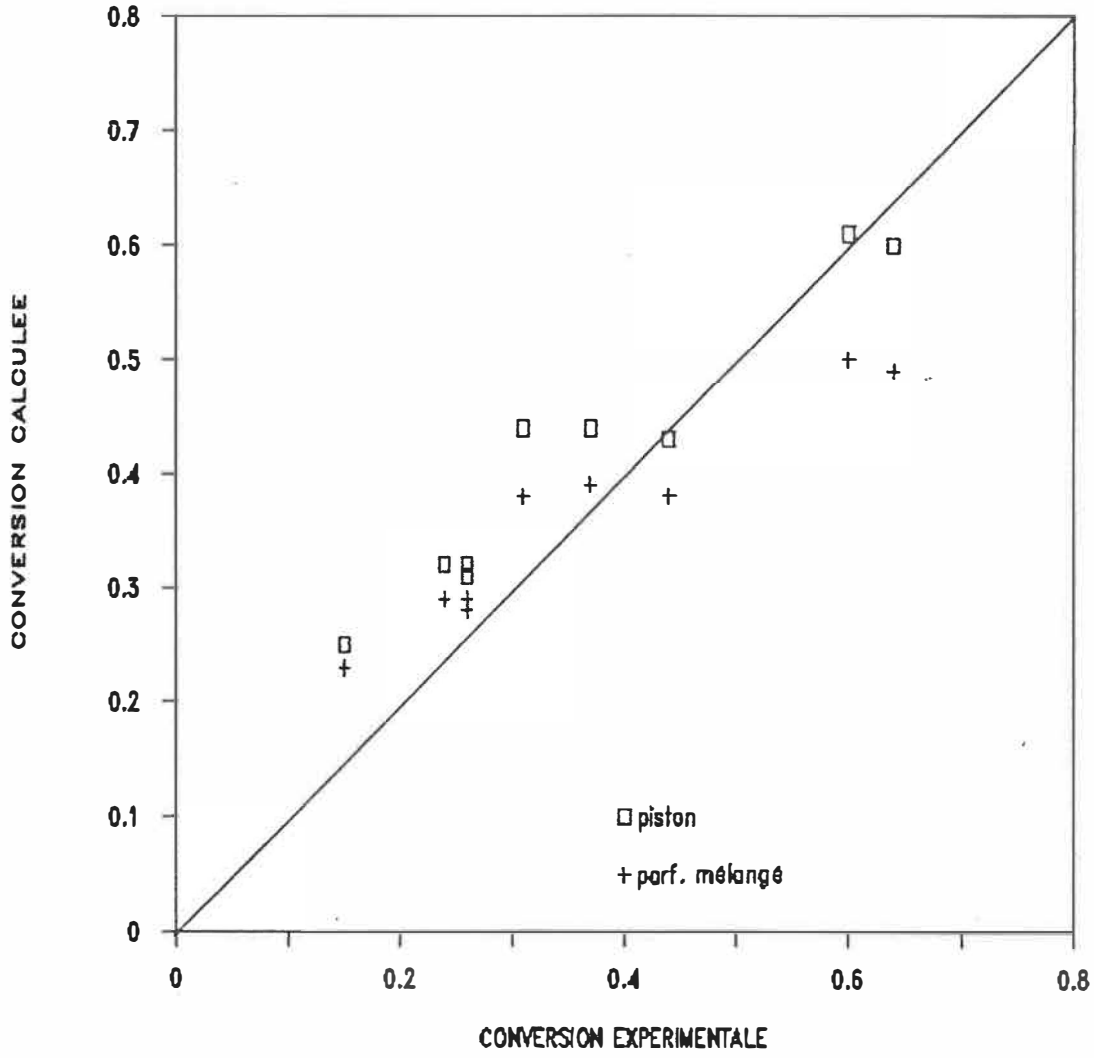


Figure 34: Conversion expérimentale versus conversion calculée à la température maximale dans le lit fluidisé par les modèles piston et parfaitement mélangé.

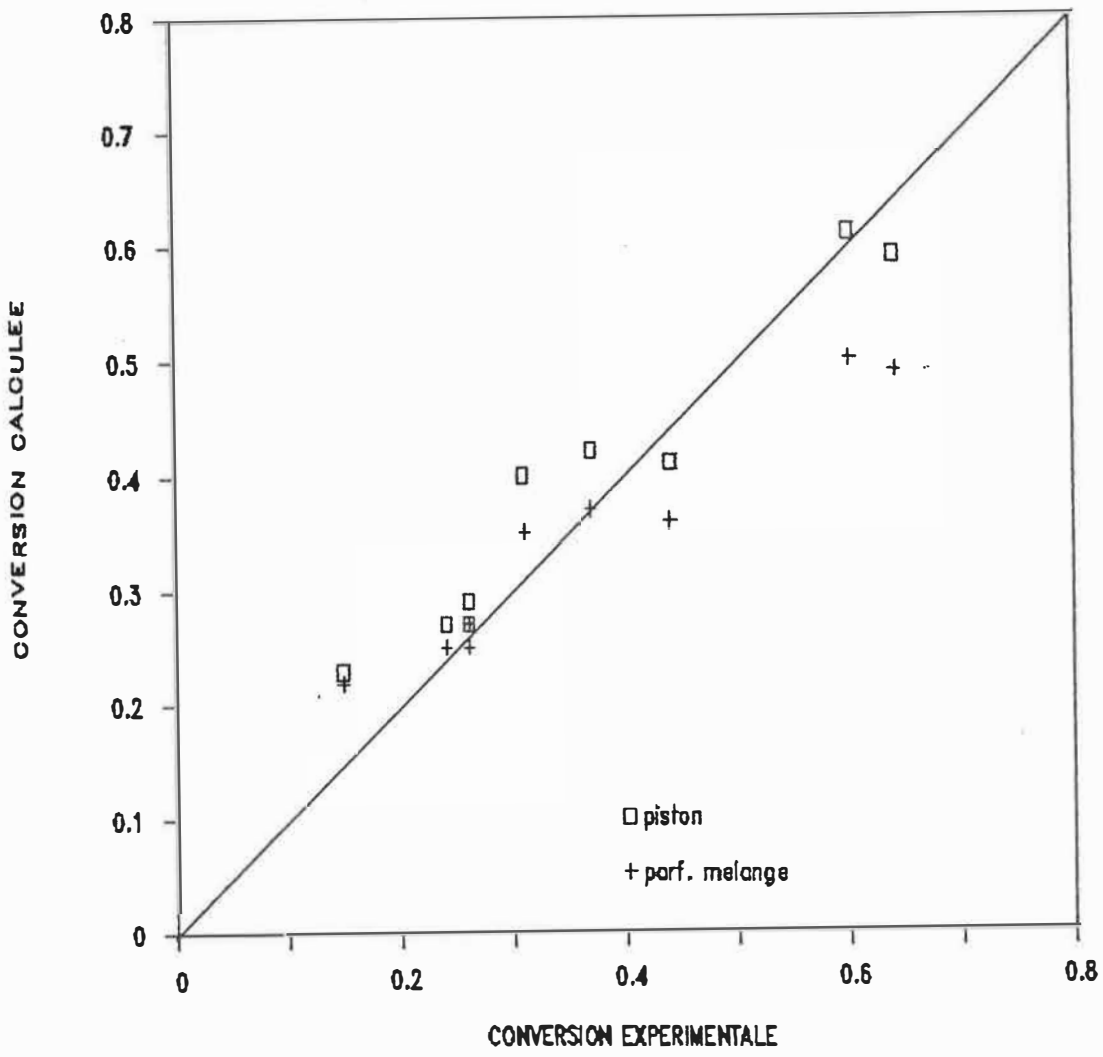


Figure 35: Conversion expérimentale versus conversion calculée à la température moyenne dans le lit fluidisé par les modèles piston et parfaitement mélangé.

expériences, les modèles piston et parfaitement mélangé permettent aussi de prédire la conversion.

Il est difficile de tirer une conclusion générale de ces résultats étant donné que nous n'avons pas pu estimer la précision des résultats expérimentaux. Au niveau du bloc analytique, la précision est inférieure à 5% mais les deux plus grosses sources d'erreur possibles se trouvent dans le profil de température et dans le poids de catalyseur. Il est nécessaire de connaître le profil radial de température et de caractériser l'emportement et l'adhésion des particules dans la colonne pour pouvoir trancher quant au meilleur modèle à utiliser.

Néanmoins, le modéle proposé semble satisfaisant sous la forme présentée dans la mesure où il peut permettre d'obtenir des résultats proches des expériences, en utilisant des ordres de grandeur pour des variables comme le diamètre de bulle qui correspondent à ceux que l'on a pu observer expérimentalement dans le réacteur.

Le fait que nous ayons pu obtenir une bonne correspondance entre les conversions expérimentales et calculées par le modèle prouve de plus que l'on n'a pas de problèmes de limitations diffusionnelles à l'intérieur des particules d'aérogel. Cela a été confirmé par un calcul du facteur d'efficacité qui est égal à 1.

CHAPITRE VII

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

VII-1: CONCLUSION:

Ce travail a consisté à étudier le comportement de l'aérogel Ni/SiO_2 appartenant au groupe C de la classification de Geldart (particules cohésives) en lit fluidisé et à modéliser un réacteur mettant en oeuvre cet aérogel pour l'hydrogénation du toluène.

Cette étude a montré que l'hydrodynamique de l'aérogel est gouvernée par les forces interparticulaires, qu'il est possible de diminuer pour obtenir une bonne qualité de fluidisation.

Les forces interparticulaires, qui sont principalement de type Van der Waals dans le cas des aérogels, sont proportionnelles au nombre de points de contact entre les particules, au coefficient de Lifshitz-Van der Waals hw du matériau constituant la surface du solide, et inversement proportionnelles à la taille des particules.

Il s'ensuit qu'un compactage de l'aérogel, qui favorise le rapprochement des particules, donc le nombre de

points de contact, conduit à une dégradation de la qualité de fluidisation. Par contre, un tamisage sur tamis à mailles fines augmente la porosité de la poudre, diminue le nombre de points de contact et favorise une bonne fluidisation.

Nous avons aussi constaté que l'utilisation d'azote humide faisait disparaitre la vitesse critique d'effondrement au dessous de laquelle les forces hydrodynamiques crées par le gaz devenaient inférieures aux forces interparticulaires (on assistait à un effondrement du lit en chemins préférentiels). Nous avons expliqué ce phénomène par la formation d'une couche d'eau adsorbée à la surface des grains d'aérogel. L'eau ayant un coefficient de Lifshitz-Van der Waals inférieur à celui de la silice, on avait donc une diminution des forces interparticulaires.

Nous avons aussi mélangé de l'aérogel avec des particules d'alumine de diamètre moyen 60 µm et il en a résulté une diminution des forces interparticulaires. L'observation au microscope a révélé que les grains d'aérogel venaient se fixer autour de l'alumine et qu'à partir d'une certaine proportion d'alumine, l'ensemble n'était plus constitué que de particules "mixtes" dont le noyau était constitué par Al_2O_3 entourée d'aérogel. Ces particules résultantes étant de relativement gros diamètre,

les forces interparticulaires sont donc moins importantes.

En ce qui concerne la teneur en Ni, son influence est difficilement dissociable de celle de la masse volumique, à cause de la différence qui existe entre les masses molaires de Si et Ni. Néanmoins, il semble que l'augmentation de la teneur en Ni améliore la fluidisation puisque le coefficient de Lifshitz-Van der Waals du Ni est inférieur à celui de Si.

L'influence de l'activation de l'aérogel (réduction de Ni) a aussi été testée. Lorsqu'il est sous forme métallique, le nickel a un coefficient de Lifshitz-Van der Waals supérieur à celui de NiO. Les forces interparticulaires sont donc supérieures et conduisent à une moins bonne qualité de fluidisation. Cela a été constaté expérimentalement.

En ce qui concerne l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé, il s'est avéré que, dans les conditions opératoires choisies, le lit fluidisé n'était pas isotherme. Un modèle a alors été proposé pour rendre compte des conversions expérimemtales. Il s'agit de décomposer le réacteur fluidisé en tranches de la hauteur d'une bulle, dans lesquelles on moyenne la température ainsi que les paramètres en dépendant. Dans chaque tranche, on considère

que la phase émulsion est en écoulement parfaitement mélangé, et la phase bulle en écoulement piston, avec échange de matière entre les deux phases.

VII-2: RECOMMANDATIONS:

Les aérogels sont des matériaux nouveaux dont on commence à peine à découvrir les multiples intérêts industriels et qui ouvrent donc un vaste champ d'investigation.

Dans un cadre plus général, les particules C de la classification de Geldart (1973) ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années. Leur mise en oeuvre restant souvent le principal obstacle à leur utilisation industrielle, de nombreuses études restent encore à faire. Pour compléter l'étude de l'hydrodynamique de l'aérogel de Ni/SiO_2 fluidisé, nous proposons d'étudier l'influence des paramètres suivants:

- le diamètre initial des particules: la diminution du diamètre des particules augmentant les forces interparticulaires, il serait intéressant de vérifier l'importance de ce paramètre.

- la fraction de fines ($dp < 24$ µm): en effet, Dry et

al. (1988) ont montré que la fraction de vide dans la phase dense était fortement affectée par la quantité de fines, ϵ augmentant avec celle-ci. D'autre part, les particules très fines peuvent venir se loger dans les interstices laissés par les particules plus grosses, augmentant ainsi le nombre de points de contact. L'influence de ce paramètre étant incertaine, il serait important de l'estimer expérimentalement.

- la viscosité du gaz fluidiseur: comme on l'a constaté dans le paragraphe IV-3-5, ce paramètre pourrait être utilisé pour améliorer la fluidisation lors d'une réaction, en mélangeant le gaz réactif avec un gaz inerte plus visqueux.

- enfin nous suggérons une expérience assez simple qui permettrait de conclure de façon sûre quant au rôle de la couche d'eau à la surface des particules lorsque le gaz fluidiseur est humide: Après avoir vérifié l'existence d'une vitesse critique d'effondrement Uc, il s'agit de faire fluidiser un échantillon d'aérogel avec de l'azote saturé d'humidité, à température ambiante. Quand il n'y a plus de vitesse critique d'effondrement, on augmente la température du système jusqu'à 100°C et on remplace l'alimentation en azote humide par de l'azote sec. A cette température, l'eau physisorbée à la surface des particules

doit s'évaporer alors que l'eau condensée dans les pores y restera; on évite ainsi l'effondrement de la structure de l'aérogel par les forces capillaires (voir II-2-1). Si c'est la couche d'eau qui est responsable de la diminution des forces interparticulaires, après refroidissement de l'échantillon, et toujours avec le gaz sec, on doit retrouver Uc.

De plus, une des grandes lacunes dans le domaine reste qu'il n'existe pas de moyen de mesurer directement les forces interparticulaires à l'intérieur d'un lit. La mise au point d'une méthode faciliterait grandement les travaux ultérieurs et pourrait être appliquée aux autres particules cohésives.

En ce qui concerne l'utilisation de l'aérogel en lit fluidisé pour l'hydrogénation du toluène, il serait très intéressant de modifier le réacteur existant afin de :

- mesurer les profils axiaux et radiaux de température.

- mesurer les flux de chaleur pour pouvoir prédire le profil de température.

- assurer une meilleure répartition du chauffage

autour de la colonne, et améliorer le système de préchauffage de l'alimentation en réactifs pour obtenir une température d'entrée contrôlable à la demande.

- pouvoir augmenter la vitesse superficielle de gaz, ce qui conduirait certainement à une meilleure isothermicité (il faudrait alors pouvoir utiliser de plus grandes quantités de catalyseur afin d'obtenir des conversions suffisemment élevées).

- étudier l'emportement en régime de fonctionnement.

Enfin, nous pensons qu'il serait important de vérifier la validité du modèle cinétique utilisé, dans les domaines de très faible faction molaire initiale de toluène ($Y^{o}_{Tol} \leq 0.02$) et de haute température ($T \geq 170$ °C).

BIBLIOGRAPHIE

-**ABRAHAMSEN** A.R., GELDART D.: Powder Technology, 26, 35 (1980)

-**ARMOR** J. N.: Mater. Lett. USA (1986)

-**BAIKER** A., BERGOUGNOU M.: Can. J. Chem. Eng.,63, 138-145 (1985)

-**BAYENS** J. et GELDART D.: Congrès de Toulouse, 263 (1973)

-**BILBAO** R., LEZAUN J., ABANADES J.C.: Powder technology, 52, 1-6 (1987)

-**BRERETON** C., CHAOUKI J., GRACE J.R., LEGROS R., YEUNG J.: 37th Can. Chem. Eng. Conf., Montreal, 113-115 (1987)

-**BROOKS** E.F., FITZGERALD T.J.: "Fluidization V", Ostergaard & Sorensen Ed, Eng. Found., 217-224 (1986)

-**BRUN** P.: Catalyse et catalyseurs en chimie organique, Masson et Cie, Paris (1970)

-**CHAOUKI** J., CHAVARIE C., KLVANA D., PAJONK G.: Powder Technology, 43 117-125 (1985)

-**CHAOUKI** J.: Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Montréal (1985)

-**CHAVARIE** C., PAJONK G., KLVANA D., CHAOUKI J., TEICHNER S.J.: 2th World Congres of Chem. Eng., Montreal, 82 (1981)

-**CHAVARIE** C., DOBSON K., CLIFT R., SEVILLE J.P.K.: 37th Can. Chem. Eng. Conference, Montreal, 110 (1987)

-**CROWTHER** M.E., WHITEHEAD J.C.: in "Fluidisation" (J.F. DAVIDSON et D.L. KEAIRNS,ed) p. 65, Cambridge University

Press, London and N.Y (1978)

-**D'AMORE** M., DONSI G., MASSIMILLA L.: Powder Technology, 23, 253-259 (1979)

-**DAVIES** L., RICHARDSON J.F.: Trans. Inst. Chem. Eng., 44, 293 (1966)

-**BUKUR** D.B., WITTMANN C.V., AMUNDSON N.R.: Chem. Eng. Sc., 29, 1173 (1974)

-**DRY** R.J., CHRISTENSEN I.N., THOMAS G.C.: Chem. Eng. Sci.,43, 5, 1033-1038 (1988)

-**DRY** R.J., JUDD M.R., SHINGLES T.: Powder Technology, 34, 213-223 (1983)

-**FANE** A.G., WEN C.Y.: "Handbook of multiphase systems", G. Hetsroni ed., Hemisphere Publishing Corp. (1982)

-**FOGLER** H.S., BROWN L.F.: "Chemical Reactors", ACS Symposium Series, 168 (1981)

-**FRICKE** J.: Aerogels, Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg (1985)

-**GELDART** D.: Powder technology, 7, 285-292 (1973)

-**GELDART** D., HARNBY N., WONG A.C.: Powder Technology, 37, 25-37 (1984)

-**GELDART** D., WONG A.C.: Chem. Eng. Sci., 39, 10, 1481-1488 (1984)

-**GERMAIN** J.E., MAUREL R., BOURGEOIS Y., SINN R.: J. Chim. Phys., 60, 1219-1226 (1963)

-**GINGRAS** J.: Projet de fin d'études, Ecole Polytechnique, Montréal, (1988).

-**GOETZBERGER** A., WITTWER V.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg , (1985)

-**GRACE** J.R.: "Chemical Reactor Design and Technology", (H. de Lasa, ed.), M. Nijhof Pub., Den Haag (1986)

-**GREEMFIELD** H., AN N.Y.: Acad. Sci., 214, 233 (1973)

-**GRONAUER** M., KADUR A., FRICKE J.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg, (1985)

-**GRONAUER** M., FRICKE J.: Acustica, 59 , 3, 177-181 (1986)

-**HENNING** S., SVENSSON L.: Physica Scripta, 23, 697-702 (1981)

-**HERBO** C.: Bull. Soc. Chim. Belg., 50, 257-296 (1941)

-**HETSRONI** G.: "Handbook of multiphase systems", Hemisphere Pub. Corp. (1982)

-**HORIO** M., WEN C.Y.: A.I.Ch.E. Symp. Ser., 73, 161, 9-21 (1977)

-**HUNT** A.J.: "Ultrastruct. Process. Ceram.,Glasses,Compos.", Proc. Int. Conf., 549-557 (1984)

-**JOHNSSON** J.E., GRACE J.R., GRAHAM J.J.: A.I.Ch.E. Journal, 33, 4 (1987)

-**KATO** K., WEN C.Y.: Chem. Eng. Sci., 24, 1351 (1969)

-**KEHOE** J.P.G., BUTT J.B.: J. Appl. Chem. Biotech., 22, 23-30 (1972)

-**KIPERMAN** S.L.: "Studies in Surface Science and catalysis", Cerveny Ed., Elsevier, 27 (1986)

-**KIRK** R.E., OTHMER D.F.:"Encyclopedia of Chemical Technology", 3nd ed., J. Willey and sons ed., New York

(1979)

-**KOCK-MIRAMOND** L.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg, (1985)

-**KUNII** D., LEVENSPIEL O.: "Fluidization Engineering", Willey ed., New York (1969)

-**KUSOHORSKY** D.: Mémoire de maitrise, Ecole Polytechnique, Montréal (1989)

-**LAMPERT** C.M., MAZUR J.H.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg, (1985)

-**LANGBEIN** D.: J. Adh., 1, 237 (1969)

-**LI** H., LEGROS R., BRERETON C.M.H., GRACE J.R., CHAOUKI J.: soumis à Powder Technology, (1989)

-**LEPAGE** J.F.: "Catalyse de contact", Technip, Paris (1978)

-**MAMALADZE** L.M., KIPERMAN S.L.: Kinetika i Kataliz, 16, 6, 1501-1509 (1975)

-**MASSIMILLA** L., DONSI G., ZUCCHINI C.: Chem. Eng. Sci., 27, 2005 (1972)

-**MASSIMILLA** L., DONSI G.: Powder Technology, 15, 253-260 (1976)

-**MIRODATOS** C.: J. Phys. Chem., 90, 481-487 (1986)

-**MIRODATOS** C., DALMON J.A., MARTIN G.A.: J. of Catalysis, 105, 405-415 (1987)

-**MOLERUS** O.: Powder Technology, 33, 81-87 (1982)

-**MORI** S., WEN C.Y.: "Fluidization Technology",(D.L. KEAIRNS ed.), Hemisphere Pub. Corp., Washington (1975)

-**MOUTEL** J.: Thèse de doctorat, Universite de Lyon (1977)

-**NICOLAI** J., MARTIN R., JUNGERS J.C.: Bull. Chim. Belg., 57, 555 (1948)

-**PAAL**, AMBERGER : Ber. , 38, 1407 (1905)

-**PACEK** A.W., NIENOW A.W.: soumis à Powder Technology (1989).

-**PAJONK** G.M., TEICHNER S.J.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg, (1985)

-**PEARCE** R., PATERSON W.R.: "Catalysis and Chem. Processes", J. Willey and sons Ed, 317 (1981)

-**PRASSAS** M.: Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Montpellier (1981)

-**RICHARDSON** J.F., ZAKI W.N.: Trans. Inst. Chem. Eng., 32, 35 (1954)

-**RICHARDSON** J.F.:in "Fluidisation" (J.F. DAVIDSON et D. HARRISON,ed) Academic Press, London, 44-54 (1971)

-**RIETEMA** K.: Powder Technology, 37, 5-23 (1984)

-**ROSS** R.A., WALSH B.G.: J. appl. Chem., 11, 469 (1961)

-**RUBIN** M., LAMPERT C. M.: Sol. Energy Mater., 7, 4, 393-400 (1983)

-**SCHAEFER** D.W., KEEFER K.D.: Physical Review Letters, 56, 20, 2199-2202 (1986)

-**SCHUCK** G., DIETRICH W., FRICKE J.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg, (1985)

-**SHAW** I.D., HOFFMAN T.W., REILLY P.M.: A.I.Ch.E. Symposium Series, 141, 70 (1974)

-**SICA** A.M., VALLES E.M., GIGOLA C.E.: J. of Cataysis, 51,

115-125 (1978)

-**SIMONE** S., HARRIOTT P.: Powder Technology, 26, 35 (1980)

-**SMITH** H.A.: "Catalysis", P.H.Emmett ed., Reinhold Pub. Corp., 5 (1957)

-**THONGLIMP** V., HIQUILY N., LAGUERIE C.: Powder Technology, 38, 233 (1984)

-**VAN SWAAIJ** W.P.M.: "Fluidization", 2nd ed., (Davidson, Clift et Harrison ed.), Academic Press (1985)

-**VISSIER** J.: Powder Technology, 58, 1-10 (1989)

-**WOIGNIER** T.: Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Montpellier (1984)

-**ZARZYCKI** J., WOIGNIER T.: "Aerogels", Proc. of the 1st Int. Symp., Wurzburg, (1985)

-**ZENZ** F.A., OTHMER D.F.: "Fluidization and Fluid Particules Systems", Reinhold Publishing Corp.,(1960)

ANNEXE I

RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS EN COUPLANT LES MELANGES DE L'AEROGEL AVEC L'ALUMINE ET L'ACTIVATION

AEROGEL F ACTIVE + 35% VOLUMIQUE D'ALUMINE

Ce mélange a été effectué dès le soutirage de l'aérogel de la colonne d'hydrogénation, en versant l'alumine sur l'aérogel, dans la colonne de 0.05 m de diamètre. Le gaz fluidiseur était H_2.

On a obtenu une ségrégation quasi complète des deux poudres, quelque soit le débit de gaz utilisé.

Après avoir laissé l'ensemble au repos pendant 48h, il a été possible d'homogénéiser le mélange, mais la fluidisation était de très mauvaise qualité : chemins préférentiels dans toutes les directions, slugs ...., soit un comportement typique du groupe C de la classification de Geldart.

On a alors remplacé l'hydrogène par l'azote et la fluidisation a été améliorée. On a pu déterminer une vitesse critique d'environ 0.025 m/s.

(AEROGEL F + 35% VOLUMIQUE D'ALUMINE) ACTIVES:

Dans ce cas, le mélange a été effectué avant l'activation. Il a tout d'abord été testé dans la colonne d'hydrogénation. A cause des limitations en pression, la vitesse superficielle maximum était de 0.17 m/s. A cette vitesse, la fluidisation n'était pas complète du fait de la présence de chemins préférentiels sur la moitié inférieure du lit. Néanmoins, dans la partie supérieure, on notait la présence de grosses bulles (0.05 m de diamètre environ) et pas de séparation de phase. Ce comportement était stable au moins une heure.

La même procédure a été recommencée avec une quantité plus importante de mélange, correspondant à 25 g de Ni/SiO_2 au lieu de 19.6 g pour la première activation. Un comportement tout à fait similaire a été obtenu. Ce mélange a ensuite été laissé au repos à 130 °C sous H_2 pendant 5 jours. Lors d'un nouvel essai de fluidisation, on a obtenu un effondrement du lit au bout de 5 à 10 minutes, et ce, même avec des vitesses allant jusqu'à 0.28 m/s (après modification de la sortie du réacteur pour diminuer la pression). Ce comportement a été attribué au tassement du mélange qui est survenu durant la période de repos.

ANNEXE II

VALEURS DE Ui ET n EXPERIMENTALES ET ESTIMEES PAR LA CORRELATION DE RICHARDSON ET ZAKI (1954) POUR LES AEROGELS A 0, 5, 9 ET 11% DE Ni ET POUR DIFFERENTES VALEURS DE ε_R.

		ε_R	0.35	0.4	0.45	0.6
		$U_i$exp (m/s)	0.095	0.097	0.1	0.107
		n exp	8.28	9.14	10.29	15.06
RICHARDSON ET ZAKI	dp = 20 µm	U_i (m/s)	0.001	0.001	0.001	0.001
		n	5.38	5.38	5.38	5.38
	dp = 100 µm	U_i (m/s)	0.012	0.013	0.014	0.02
		n	4.8	4.78	4.76	4.71
	dp = 300 µm	U_i (m/s)	0.11	0.117	0.125	0.158
		n	4.17	4.14	4.12	4.02

Tableau A2-1: AEROGEL A 0% DE NICKEL.

		ε_R	0.35	0.4	0.45	0.6
		$U_i$exp (m/s)	0.214	0.22	0.224	0.24
		n exp	10.2	11.28	12.54	18.26
RICHARDSON ET ZAKI	dp = 20 µm	U_i (m/s)	0.001	0.001	0.001	0.001
		n	5.38	5.38	5.38	5.38
	dp = 100 µm	U_i (m/s)	0.016	0.018	0.019	0.027
		n	4.75	4.73	4.72	4.67
	dp = 300 µm	U_i (m/s)	0.137	0.145	0.155	0.195
		n	4.08	4.06	4.03	3.94

Tableau A2-2: AEROGEL A 5% DE NICKEL.

		ε_R	0.35	0.4	0.45	0.6
		U_1 exp (m/s)	0.167	0.174	0.175	0.188
		n exp	8.81	9.81	10.87	15.88
RICHARDSON ET ZAKI	dp = 20 µm	U_1 (m/s)	0.001	0.001	0.001	0.001
		n	5.38	5.38	5.38	5.38
	dp = 100 µm	U_1 (m/s)	0.018	0.02	0.022	0.06
		n	4.73	4.71	4.7	4.56
	dp = 300 µm	U_1 (m/s)	0.148	0.158	0.168	0.211
		n	4.05	4.02	4	3.91

Tableau A2-3: AEROGEL A 9% DE NICKEL.

		ε_R	0.35	0.4	0.45	0.6
		U_1 exp (m/s)	0.257	0.267	0.275	0.305
		n exp	9.92	11.02	12.3	18.1
RICHARDSON ET ZAKI	dp = 20 µm	U_1 (m/s)	0.001	0.001	0.001	0.001
		n	5.38	5.38	5.38	5.38
	dp = 100 µm	U_1 (m/s)	0.02	0.021	0.024	0.063
		n	4.71	4.7	4.69	4.55
	dp = 300 µm	U_1 (m/s)	0.156	0.166	0.176	0.222
		n	4.02	4	3.98	3.89

Tableau A2-4: AEROGEL A 11% DE NICKEL.

ANNEXE III

PROCEDURES OPERATIONNELLES

PROCEDURE D'ACTIVATION:

Avant d'utiliser l'aérogel Ni/SiO_2 pour l'hydrogénation du toluène, il est nécessaire de l'activer. Cette opération consiste à faire percoler un courant d'hydrogène à travers la masse de catalyseur à 400 °C.

Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère ambiante, l'aérogel est en effet de couleur vert pâle, caractéristique de l'oxyde vert de Nickel (Kirk-Othmer, 1982). Sous cette forme, le Nickel ne permet pas l'hydrogénation.

La réduction de l'oxyde à 400 °C sous hydrogène est une réaction lente. C'est pourquoi, afin de s'assurer de la réduction de toute la masse d'aérogel, les conditions d'activation sont maintenues 48h.

La procédure opérationnelle était la suivante (voir figure 21 page 105) :

- les vannes V1, V5, V7, V8,V9 et V12 sont ouvertes.
- les vannes V2, V3, V4, V6, V10, V11 et Vt sont

fermées.

Cela permet à l'hydrogène sortant du réacteur A de balayer le réacteur R, afin d'en chasser toute trace d'air.

- on place 255 g de sable tamisé, de diamètre de particules supérieur à 212 µm, lavé à l'eau puis séché, au fond du réacteur A. Ceci est fait dans le but de remplir les conduits et le fond du réacteur afin que tout le catalyseur se trouve dans la zone de chauffe.

- on place ensuite la quantité voulue d'aérogel, au préalable pesée et tamisée.

- on ferme ensuite le réacteur A, l'étanchéité étant assurée par un boudin de colle au silicone.

- on ouvre alors la vanne V2 très progressivement, en surveillant la pression dans le réacteur sur le manomètre ΔP_3. Le débit utilisé correspondait à une différence de pression de 400 mmHg.

- la montée en température doit alors être effectuée avec circonspection afin d'éviter le frittage du nickel. Au delà de 250 °C, le taux maximal d'augmentation de la température est de 30 °C par heure. Etant donné que le thermocouple TM3 est situé au centre du réacteur et que l'aérogel a une très faible conductivité thermique, il est fort probable que, lors de la montée en température, l'aérogel situé près des parois subit des températures supérieures à 400 °C. L'impact de la température d'activation sur la cinétique d'hydrogénation du toluène a

été mesurée par D. Kusohorsky à l'aide du montage ayant servi à la détermination de celle-ci (Kusohorsky, 1989). Pour deux températures d'activation de 400 °C et 450 °C, il en résulte que l'écart constaté au niveau des conversions est suffisamment faible pour que l'on conserve l'expression de la vitesse de réaction donnée par Kusohorsky (1989).

- lorsque l'activation est terminée, on arrête le chauffage du réacteur A et on porte le réacteur R entre 100 et 120 °C. Au fond de celui-ci on aura au préalable mis une couche de billes de plomb de diamètre supérieur à 425 µm pour assurer une répartition plus efficace du gaz lors de la fluidisation.

- on ouvre la vanne Vt pour permettre l'écoulement du sable et de l'aérogel. Une petite hélice placée sur le thermocouple TM3 facilite ce transport.

- on change le sens d'écoulement de l'hydrogène en ouvrant les vannes V4 et V10 et en fermant simultanément les vannes V5, V8, V9 et Vt.

PROCEDURE D'HYDROGENATION DU TOLUENE EN LIT FLUIDISE:

Les opérations préliminaires à la prise de données expérimentales sont la mise en température du réacteur R, de la portion comprise entre la pompe P et l'entrée du réacteur, et du terminol 66 pour l'acheminememt du mélange gazeux vers le chromatographe. L'allumage du chromatographe

doit être effectuée au minimum 30 minutes avant le début de l'expérience pour qu'il atteigne son régime de fonctionnement stable.

- on ouvre alors la vanne V3 et on règle le débit d'hydrogène à la valeur désirée, par la vanne V2. La mesure du débit se fait à l'aide du débimètre D et d'un chronomètre, en connaissant la valeur de la pression atmosphérique et la température ambiante.

- on ferme alors la vanne V3 et on ouvre les vannes V4 et V7. L'hydrogène s'écoule dans la colonne.

- on affiche le débit de toluène sur la pompe P et on ouvre la vanne V6. La réaction commence.

- on ouvre la vanne V11 de manière à lire une différence de pression de 10 cm d'eau sur le manomètre ΔP_5 (figure 13). Une partie du mélange sortant de la colonne est acheminée vers le bloc analytique et on met en route les systèmes d'injection et d'intégration.

La réaction étant fortement exothermique, le démarrage occasionne une déstabilisation du système de régulation de la température : le chauffage s'éteint. La perte de chaleur vers l'extérieur fait baisser la température, la vitesse de réaction diminue, et entraine une plus faible quantité de chaleur produite. il faut alors régler la température de régulation au seuil de déclanchement du chauffage afin que l'apport de chaleur

soit très progressif et que le système réactionnel se stabilise le plus rapidement possible. Cela nécessite en général 20 à 30 minutes.

Lorsque les pics détectés donnent une conversion stable à ± 5%, on relève les paramètres expérimentaux suivants:

- pression atmosphérique P_{atm} en kPa (météo Dorval)
- pression relative dans le réacteur ΔP_1 en mm Hg
- pression relative dans la vanne d'échantillonnage ΔP_5 en mmH_2O
- pression relative sous le distributeur ΔP_4 en mm Hg
- température ambiante T_{amb} en °C
- température de régulation en °C
- température de la vanne d'échantillonnage T_v en °C
- volume mesuré avec le débimètre D et temps associé: Q_{H2} en l/s
- débit de toluène affiché sur la pompe P : Q_{Tol} em ml/min
- hauteur initiale du lit H_o en cm
- hauteur du lit fluidisé H en cm
- sensibilité du chromatographe
- surface moyenne des pics de méthylcyclohexane S_{MCH}
- surface moyenne des pics de toluène S_{Tol}
- température du lit en fonction de la hauteur T en °C

Les données précédentes permettent de calculer les paramètres expérimentaux suivants:

- flux molaire initial d'hydrogène : F^{o}_{H2} en mole/min

$$F^{o}_{H2} = \frac{P_{atm} * 133.32 * Q_{H2} * 60\ 10^{-3}}{8.314 * (T_{amb} + 273)}$$

- flux molaire initial de toluène : F^{o}_{Tol} en mle/min

$$F^{o}_{Tol} = Q_{Tol} * \frac{0.867}{92.15}$$

- fraction molaire initiale de toluène : Y^{o}_{Tol}

$$Y^{o}_{Tol} = \frac{F^{o}_{Tol}}{F^{o}_{Tol} + F^{o}_{H2}}$$

- vitesse superficielle du gaz à l'entrée de la colonne Uo en m/s

$$Uo = \frac{(F^{o}_{Tol} + F^{o}_{H2}) * (T(H=0) + 273) * 8.314 * 4}{60 * (P_{atm} + \Delta P_1) * 133.32 * \pi * 0.01}$$

- conversion à la sortie du réacteur X

$$X = \frac{S_{MCH}}{(S_{MCH} + S_{Tol})}$$

ANNEXE IV

CALCUL DE LA CONSTANTE DE PSEUDO PREMIER ORDRE k ET DU NOMBRE D'UNITES DE REACTION Nr POUR LE CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

A-1: CALCUL DE LA CONSTANTE DE PSEUDO PREMIER ORDRE k:

Elle est définie par l'expression:

$$R = k * C_{Tol} \qquad (A-1)$$

Comme la vitesse de réaction R n'est pas du premier ordre par rapport au toluène, la valeur de k n'est pas constante. Il faut donc choisir un modèle d'écoulement qui permette de calculer l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de l'avancement de la réaction. Notre choix s'est porté sur le modèle piston idéal. Ce modèle conduit aux plus fortes conversions à la sortie du réacteur, donc au plus grand écart de vitesse possible entre l'entrée et la sortie du réacteur. On obtient alors la plus grande plage de variation possible pour la constante k.

L'étude cinétique menée par Kusohorsky (1989) a conduit à l'expression de la vitesse de réaction r (équation A-2):

$$r = \frac{1.907\ 10^{-12} \exp(-10255/8.31/(Tr + 273))\ P_{Tol}\ P_{H2}}{1 + 4.11\ 10^{-8} \exp(39962/8.31/(Tr + 273))\ P_{Tol}}$$

r est alors exprimé en mole/s.g alors que R est en

mole/s.m³ de réacteur. Dans le cas du réacteur piston, où le catalyseur occupe le même volume qu'au repos, la correspondance entre les deux vitesses est de la forme :

$$r_v = r * \acute{o}_c \qquad \text{avec } \acute{o}_c = 5\ 10^4\ g/m^3 \qquad (A\text{-}3)$$

On a donc : $$k = \frac{r * \acute{o}_c}{C_{Tol}} \qquad (A\text{-}4)$$

La concentration en tuluène C_{Tol} peut s'exprimer par :

$$C_{Tol} = \frac{P_{Tol}}{8.31 * (Tr + 273)} \qquad (A\text{-}5)$$

D'autre part, l'équation du modèle piston étant :

$$\frac{W}{F^o_{Tol}} = \int_o^X \frac{dX}{r} \quad \text{(détail en annexe III)} \quad (A\text{-}6)$$

une des façons de calculer k, à partir des paramètres Tr, W, Y^o_{Tol} et U, peut être la suivante :

- on fixe une conversion X.
- P_{H2} et P_{Tol} s'expriment en fonction de X:

$$P_{H2} = Pr * \left(1 - \frac{1}{\frac{1}{Y^o_{Tol}} - 3X}\right) \qquad (A\text{-}7)$$

$$P_{Tol} = Pr * \left(\frac{1 - X}{\frac{1}{Y^o_{Tol}} - 3X}\right) \qquad (A\text{-}8)$$

  on calcule donc P_{H2} et P_{Tol}
- on remplace (A-7) et (A-8) dans (A-2) et on calcule l'intégrale par la méthode de Simpson.
- on connait alors le poids de catalyseur

correspondant au X fixé:

$$W = F^{o}_{Tol} * \int_{o}^{X} \frac{dX}{r}$$

avec $$F^{o}_{Tol} = \frac{Pr * Y^{o}_{Tol} * U * A}{8.31 * (Tr + 273)}$$

- les valeurs numériques de P_{Tol} et P_{H2} sont reportées dans (A-2) et on connait r.
- on calcule C_{Tol} par (A-5).
- on calcule k par (A-4).

A-2: CALCUL DE NOMBRE D'UNITES DE REACTION Nr:

Nr est défini par : $$Nr = \frac{k * Hmf}{U} \qquad (A-9)$$

k a été calculé en considérant un écoulement piston et ne tient pas compte de l'hydrodynamique. Par contre, Nr contient le terme Hmf/U, homogène à un temps de séjour.

Hmf, hauteur au minimum de fluidisation, dépend de la quantité de catalyseur par l'expression suivante :

$$Hmf = \frac{H_o}{(1 - \epsilon_{mf})} \qquad (A-10)$$

ϵ_{mf} représente la fraction de vide qui apparaît dans le lit lors de la fluidisation. C'est le rapport de la hauteur du lit au repos divisé par la hauteur du lit au minimum de fluidisation. On prend ϵ_{mf} = 0.45 d'après les

essais effectués lors des expériences préliminaires :

$$\text{De plus : } H_o = \frac{W}{\acute{o}_c * A} \qquad \text{(A-11)}$$

$$\text{donc} \qquad Hmf = \frac{W}{\acute{o}_c * A * (1-\epsilon_{mf})} \qquad \text{(A-12)}$$

Le programme kspeudo, présenté à la page suivante, permet de :

- rentrer les données : Pr, Y^o_{Tol}, Tr, U.
- les imprimer sur l'imprimante et dans un fichier NONO.DAT.
- calculer W, C_{Tol}, k, Hmf, et Nr pour X variant de 0 à 1 par pas de 0.01 ou jusqu'à ce que W dépasse 50g, valeur maximale admissible dans le réacteur d'activation.
- imprimer ces valeurs sur l'imprimante et dans le fichier NONO.DAT.
- refaire l'ensemble de ces opérations autant de fois que l'on le désire, en chageant simplement la valeur limite de j dans l'instruction UNTIL de la première boucle.

L'écriture des données dans le fichier facilite les manipulations de données, pour le traçage des courbes par exemple.

```
program kpseudo;

uses printer;
var fichier: text;
var P,T,Yo,W,U,X,k,Nr,Ctol,A,Ptol,Fo,r,h,Ph2,Hmf : real;
    j : integer;

 { fonction calculant 1/r en fonction de X }

function F(X:real) :real;
var C:real;

begin;
C:=(1/Yo)-3*X;
F:=(C+(4.11e-9*exp(39962/8.314/T)*P*(1-X)))/(1.907e-12*exp(-10255/8.314/T)
*sqr(P)*(1-X)*(C-1)/C);
end;

{ debut du programme }

begin;
assign(fichier,'b:\nono.dat');
rewrite(fichier);
j:=1;

{boucle permettant d'avoir plusieurs "runs" dans le meme fichier }
repeat
  writeln('Entrer la pression du reacteur P');
  readln(P);
  writeln(LST,'P =',P:3:0);
  writeln(fichier,'P =',P:3:0);
  P:=P*133.32;
  writeln('Entrer la fraction molaire initiale du toluene');
  readln(Yo);
  writeln(LST,'Yo =',Yo:5:3);
  writeln(fichier,'Yo =',Yo:5:3);
  writeln('Entrer la temperature de la reaction');
  readln(T);
  writeln(LST,'T =',T:3:0);
  writeln(fichier,'T =',T:3:0);
  T:=T+273;
  writeln('Entrer la vitesse de fluidisation U');
  readln(U);
  writeln(LST,'U =',U:4:2);
  writeln(fichier,'U =',U:4:2);
  writeln(fichier,'   X    W    Ctol    k    Hmf   Nr ');

  A:=pi*0.01/4;
  X:=0;

{boucle calculant W,Ph2,r,k,Hmf et Nr pour X variant par pas de 1%}
     repeat
     Ptol:=P*((1-X)/((1/Yo)-(3*X)));
     Ctol:=Ptol/8.314/T;
     Fo:=P*Yo*U*A/8.314/T;
     h:=X/20;
     W:=Fo*h/3*(F(0)+4*F(h)+2*F(2*h)+4*F(3*h)+2*F(4*h)+4*F(5*h)+2*F(6*h)
     +4*F(7*h)+2*F(8*h)+4*F(9*h)+2*F(10*h)+4*F(11*h)+2*F(12*h)+4*F(13*h)
     +2*F(14*h)+4*F(15*h)+2*F(16*h)+4*F(17*h)+2*F(18*h)+4*F(19*h)+F(X));
     Ph2:=P*(1-(1/((1/Yo)-(3*X))));
     r:=1.907e-12*exp(-10255/8.314/T)*Ptol*Ph2/
```

```
      (1+4.11e-9*exp(39962/8.314/T)*Ptol);
      k:=r*50*1000/Ctol;
      Hmf:=W/50000/A/(1-0.55);
      Nr:=k*Hmf/U;

      write(LST,'  X =',X:4:2);
      write(LST,'  W =',W:4:1);
      write(LST,'  Ctol =',Ctol:5:3);
      write(LST,'  k =',k:5:3);
      write(LST,'  Hmf =',Hmf:5:3);
      writeln(LST,'  Nr =',Nr:5:2);

      write(fichier,' ',X:4:2);
      write(fichier,' ',W:4:1);
      write(fichier,' ',Ctol:5:3);
      write(fichier,' ',k:5:3);
      write(fichier,' ',Hmf:5:3);
      writeln(fichier,' ',Nr:5:2);

      X:=X+0.01;
      until(X>=1)or(W>=50);

   writeln(LST);
   j:=j+1;
   until (j>=7);

close (fichier);
end.
```

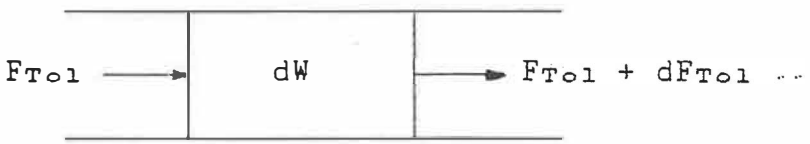
ANNEXE V

EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX:

-CALCUL DE LA CONVERSION PAR LE MODELE PISTON

-CALCUL DE LA CONVERSION PAR LE MODELE PARFAITEMENT AGITE

B-1: CALCUL DE LA CONVERSION PAR LE MODELE PISTON:



Bilan de matière sur une tranche de réacteur contenant dW g de catalyseur:

Entrée - Sortie = Réaction

$$F_{Tol} - (F_{Tol} + dF_{Tol}) = r\, dW$$

$$- dF_{Tol} = r\, dW = - d(F^{o}_{Tol}\,(1 - X))$$

$$= - F^{o}_{Tol}\, d\,(1 - X)$$

$$r\, dW = F^{o}_{Tol}\, dX$$

$$\frac{dW}{F^{o}_{Tol}} = \frac{dX}{r}$$

Equation du modèle piston : $\dfrac{W}{F^{o}_{Tol}} = \displaystyle\int_{0}^{X} \frac{dX}{r}$

Expression de r :

$$r = \frac{k^{o} \exp(-E/RT)\, K^{o}_{Tol} \exp(-Q/RT)\, P_{Tol}\, P_{H2}}{1 + K^{o}_{Tol} \exp(-Q/RT)\, P_{Tol}}$$

avec $k^{o} = 4.64\ 10^{-4}$ mole/g.s.Pa

$K^{o}_{Tol} = 4.11\ 10^{-8}\ Pa^{-1}$

$E = 50217$ J/mole

$Q = -39962$ J/mole

soit :

$$r = \frac{1.907\ 10^{-12} \exp(-10255/8.31\ T)\ P_{Tol}\ P_{H2}}{1 + 4.11\ 10^{-8} \exp(39962/\ 8.31\ T)\ P_{Tol}}$$

r [=] mole/g.s

on pose : $\alpha = 1.907\ 10^{-12} \exp(-10255/8.31\ T)$

$\beta = 4.1\ 10^{-8} \exp(39962/8.31\ T)$

$$r = \frac{\alpha\ P_{Tol}\ P_{H2}}{1 + \beta\ P_{Tol}}$$

Il faut exprimer P_{Tol} et P_{H2} en fonction de X et des variables opératoires Pr, Y^{o}_{Tol}, F^{o}_{Tol} et Tr:

Equations de départ : - $P_{Tol} = Y_{Tol}\ Pr$

$$- Y_{Tol} = \frac{F_{Tol}}{F_{Tol} + F_{H2} + F_{MCH}}$$

$$- X = \frac{F^{o}_{Tol} - F_{Tol}}{F^{o}_{Tol}}$$

Expression des débits molaires:

- <u>pour le toluène</u> : $F_{Tol} = F^{o}_{Tol} - X\ F^{o}_{Tol}$

  $= F^{o}_{Tol}\ (1 - X)$

- <u>pour l'hydrogène</u> : $F_{H2} = F^{o}_{H2} - 3\ X\ F^{o}_{Tol}$

  si $F^{o}_{MCH} = 0$: $F^{o}_{H2} = (1 - Y^{o}_{Tol})\ F^{o}_{Total}$

  or $Y^{o}_{Tol} = F^{o}_{Tol}/F^{o}_{Total}$

  d'où $F^{o}_{Total} = F^{o}_{Tol}/Y^{o}_{Tol}$

  et $F^{o}_{H2} = (1 - Y^{o}_{Tol})\ F^{o}_{Tol}/Y^{o}_{Tol}$

$$= F^{o}_{Tol} \left(1/Y^{o}_{Tol} - 1 \right)$$

finalement $F_{H2} = F^{o}_{Tol} \left(1/Y^{o}_{Tol} - 1 - 3\,X\right)$

- <u>pour le méthylcyclohexane</u> : $F_{MCH} = X\, F^{o}_{Tol}$

Expression de la fraction molaire de toluène :

$$Y_{Tol} = \frac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}$$

Expression des pressions partielles de H2 et de toluène:

$$P_{Tol} = Y_{Tol}\, Pr = \frac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\, Pr$$

$$P_{H2} = Y_{H2}\, Pr = \left(1 - Y_{Tol} - Y_{MCH}\right) Pr$$

$$= \left(1 - \frac{1}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X} \right) Pr$$

On remplace P_{Tol} et P_{H2} dans l'expression de r:

$$r = \frac{\alpha\, Pr^{2} \left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right) \left(1 - \dfrac{1}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)}{1 + \beta\, Pr \left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)}$$

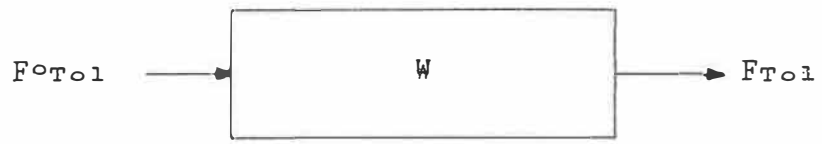
On remplace dans l'expression du modèle piston:

$$\frac{W}{F^{o}_{Tol}} = \int_{0}^{X} \frac{\left[1 + \beta\, Pr \left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right) \right] dX}{\alpha\, Pr^{2} \left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right) \left(1 - \dfrac{1}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)}$$

La fonction sous le signe d'intégration est appelée F(X) et on calcule l'intégrale de F(X) par la méthode de Simpson.

On mène alors un calcul itératif en calculant la valeur de l'intégrale pour un X fixé et en incrémentant X jusqu'à ce que l'intégrale soit égale à W/F^{o}_{Tol} (voir le programme à la fin de l'annexe.

CALCUL DE LA CONVERSION PAR LE MODELE PARFAITEMENT MELANGE:



Bilan de matière sur l'ensemble du réacteur:

$$F^{o}_{Tol} - F_{Tol} = r\,W = X\,F^{o}_{Tol}$$

$$\frac{W}{F^{o}_{Tol}} = \frac{X}{r} = \frac{X\left[1 + \beta\,Pr\left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)\right.}{\alpha\,Pr^{2}\left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)\left(1 - \dfrac{1}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)}$$

$$\frac{W}{F^{o}_{Tol}} = \frac{X\left(1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X + \beta\,Pr\left(\dfrac{1 - X}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)\right.}{\alpha\,Pr^{2}\,(1 - X)\left(1 - \dfrac{1}{1/Y^{o}_{Tol} - 3\,X}\right)}$$

```
program piston;
var A,B,Z,i,T,P,y,H,Ptot,Tc,W,X : real;
function F(X:real) :real;
var C:real;
begin ;
C:=(1/y)-3*X;
F:=(C+(B*P*(1-X)))/(A*P*P*(1-X)*(C-1)/C);
end;
begin ;
   writeln('Entrer la pression totale en mmHg');
   readln(Ptot);
   P:=Ptot*133.32;
   writeln('Entrer la temperature en oC');
   readln(Tc);
   T:=273+Tc;
   writeln('entrer la fraction molaire initiale du toluene');
   readln(y);
   writeln('Entrer le temps de sejour W/Fo tol en g.min/mole');
   readln(W);
   W:=W*60;
   A:=1.907e-12*exp(-10255/(8.31*T));
   B:=4.1e-9*exp(39962/(8.31*T));
   X:=0;
   repeat
   H:=X/20;
   i:=(H/3)*(F(0)+4*F(H)+2*F(2*H)+4*F(3*H)+2*F(4*H)+4*F(5*H)+2*F(6*H)+4*F(7*H)+2
*F(8*H)+4*F(9*H)+2*F(10*H)+4*F(11*H)
   +2*F(12*H)+4*F(13*H)+2*F(14*H)+4*F(15*H)+2*F(16*H)+4*F(17*H)+2*F(18*H)+4*F(19
*H)+F(X));
   X:=X+0.01;
   until(i>=W)or(X=1);
   if(X=1) then
   writeln('La conversion piston est de 100%')
   else
   writeln('La conversion piston est de :',X-0.01);

   X:=0;
   repeat
   Z:=X*F(X);
   X:=X+0.01;
   until(X=1)or(Z>=W);
   if(X=1)then
   writeln('La conversion infiniment melange est de 100%')
   else
   writeln('La conversion infiniment melange est de :',X-0.01)
   end.
```

ANNEXE VI

PROGRAMME PERMETTANT LE CALCUL DE LA CONVERSION PAR LE MODELE PROPOSE POUR LE LIT NON ISOTHERME

```
program trancheOrcutt;
uses printer;
var  A,A0,A5,A1,A2,A3,A4,B,Cbs,Ce,D,delta,DB,F,FoH2,FoTol,G,L,L0,MT,pas,Ptot,Q,R
Q,
     W,X,Yo,Z,v : REAL;
var i,j,n:integer;
var T :array[1..30] of real;
var M :array[1..30] of real;
var H :array[0..30] of real;
var U :array[1..30] of real;
var Ub :array[1..30] of real;
var Eb :array[1..30] of real;
var KgtA :array[1..30] of real;
var Cbo:array[0..30] of real;
var Ce:array[0..30] of real;

function TT(Q:real) :real;
begin;
TT:=a5*Q*Q*Q*Q*Q+a4*Q*Q*Q*Q+a3*Q*Q*Q+A2*Q*Q+a1*Q+a0;
end;


begin;

writeln('ENTRER LA PRESSION TOTALE DANS LE REACTEUR Ptot EN mmHg');
readln(Ptot);
writeln(lst,'Ptot = ',ptot,'mmHg');
Ptot:=Ptot*133.32;

writeln('ENTRER LA MASSE DE CATALYSEUR W EN G');
readln(W);
writeln(lst,'  W = ',W,' g');

writeln('ENTRER LE DEBIT MOLAIRE INITIAL D'HYDROGENE EN MOLE/MIN');
readln(FoH2);
writeln(lst,'  FoH2 = ',FoH2,' mole/min');
FoH2:=FoH2/60;

writeln('ENTRER LE DEBIT MOLAIRE INITIAL DE TOLUENE EN MOLE/MIN');
readln(FoTol);
writeln(lst,'  FoTol = ',Fotol,' mole/min');
FoTol:=FoTol/60;
Yo:=FoTol/(FoTol+FoH2);

writeln('ENTRER LA HAUTEUR DU LIT AU REPOS EN CM');
readln(L0);
writeln(lst,'Ho = ',L0);
R0:=W*4e-3/pi/0.01/L0/1e-2;

writeln('ENTRER LA HAUTEUR DU LIT FLUIDISE EN CM');
readln(L);
writeln(lst,' Hf = ',L);
L:=L*1e-2;

writeln('ENTRER LA VARIATION DE T EN FONCTION DE LA HAUTEUR H');
writeln('DE LA FORME : T = A5*H^5 + A4*H^4 + A3*H^3 + A2*H^2 +A1*H + A0');
writeln('entrer A5');
readln(A5);
writeln('entrer A4');
readln(A4);
```

```
writeln('ENTRER A3 ');
readln(A3);
writeln('ENTRER A2');
readln(A2);
writeln('ENTRER A1');
readln(A1);
writeln('ENTRER A0 ');
readln(A0);
writeln(lst,'T = ',A5,' * H^5 + ',A4,' * H^4 + ',A3,' * H^3 + ',A2,' * H^2 + ',A
1,' * H + ',A0);

db:=0.005;
repeat
  v:=L/db;
 { writeln('L/db =',n);}
  n:=round(v);
{  writeln('Nombre d'etages n = ',n);}
  i:=1;
  repeat
  T[i]:=0;H[i]:=0;M[i]:=0;U[i]:=0;Ub[i]:=0;Eb[i]:=0;KgtA[i]:=0;
  i:=i+1
  until(i>=30);
  H[0]:=0;
  i:=1;
  repeat
    H[i]:=i*db;
    T[i]:=(TT(H[i-1])+TT(H[i]))/2;
    U[i]:=(FoH2+FoT01)*8.314*T[i]*4/Ptot/Pi/0.01;
    Ub[i]:=0.71*sqrt(9.81*db)+(U[i]-0.07);
    Eb[i]:=(U[i]-0.07)/Ub[i];
    KgtA[i]:=(0.975*sqrt(6e-5*sqrt(9.81/db)))*6*Eb[i]/db;
    M[i]:=(1-Eb[i])*(1-0.45)*ro*pi*0.01*db/4;
    i:=i+1
  until(i=n+1);
  i:=1;
  Mt:=0;
  repeat
  Mt:=Mt+M[i];
  i:=i+1
  until(i=n+1);
  Mt:=Mt*1000;
  writeln(lst,'Masse de catalyseur : ',Mt,' pour db = ',db);
  db:=db+0.001
  until(db>=0.05);
{  if(db>=0.05) then
  writeln(lst,'il n'est pas possible d'approcher W avec precision');
  if((Mt>=(W-1))and(Mt<=(W+1))) then
  db:=db-0.001;
writeln(lst,'Masse de catalyseur : ',mt,' pour db = ',db);}
writeln('entrer le db convenable en m');
readln (db);
i:=1;
repeat
  H[i]:=0;T[i]:=0;M[i]:=0;U[i]:=0;Ub[i]:=0;Eb[i]:=0;KgtA[i]:=0;
  i:=i+1;
  until(i>=30);

v:=L/db;
writeln(lst,'L/db = ',v);
n:=round(v);
writeln(lst,'n = ',n);
i:=1;
repeat
  H[i]:=i*db;
  T[i]:=(TT(H[i-1])+TT(H[i]))/2;
  U[i]:=(FoH2+Foto1)*8.314*T[i]*4/Ptot/Pi/0.01;
```

```
  Ub[i]:=0.71*sqrt(9.81*db)+(U[i]-0.07);
  Eb[i]:=(U[i]-0.07)/Ub[i];
  KgtA[i]:=(0.975*sqrt(6e-5*sqrt(9.81/db)))+6*Eb[i]/db;
  M[i]:=(1-Eb[i])*(1-0.45)*ro*pi*0.01*db/4;
  i:=i+1
  until(i=n+1);
  i:=1;
  Mt:=0;
  repeat
  Mt:=Mt+M[i];
  i:=i+1
  until(i=n+1);


j:=0;
Cbo[1]:=Yo*Ptot/8.314/TT(0);
pas:=db/100;
H[0]:=0;
Ce[0]:=Cbo[1];

repeat
  j:=j+1;
  write(lst,j,'  Cbo= ',cbo[j]);
  A:=1.907e-12*exp(-10255/8.31/T[j]);
  B:=4.11e-9*exp(39962/8.314/T[j]);
  D:=Eb[j]*Ub[j]/0.07*(exp(-KgtA[j]*H[j]/Eb[j]/Ub[j])
     -exp(-KgtA[j]*H[j-1]/Eb[j]/Ub[j]));
  F:=M[j]*1000*A*Ptot*8.314*T[j]*(1-Yo)*4/(Pi*0.01*0.07);
  G:=8.314*B*T[j]*Ce[j-1]-1+D-(D*B*T[j]*8.314*Cbo[j])-F;
  Delta:=G*G-4*(8.314*B*T[j]*(D-1))*(Ce[j-1]-(D*Cbo[j]));
  Ce[j]:=(-G-sqrt(Delta))/(2*8.314*B*T[j]*(D-1));
  writeln(lst,'  Ce= ',Ce[j]);
  Cbs:=Ce[j]+(Cbo[j]-Ce[j])*exp(-KgtA[j]*db/Eb[j]/Ub[j]);
  Cbo[j+1]:=Cbs
until(j>=n);

Cs:=((U[j]-0.07)*Cbs+(0.07*Ce[j]))/U[j];
write(lst,'Cs a T[j] = ',Cs);
Cs:=Cs*T[j]/TT(0);
writeln(lst,'  Cs corrige = ',Cs);
X:=(Cbo[1]-Cs)/Cbo[1];
writeln(lst,'la conversion a la sortie est de : ',X:4:2);
end.
```

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290841 4