



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT FRANCAIS
DU PETROLE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Option : GENIE DES PROCEDES

par

César A. VERGEL HERNANDEZ

INGENIEUR EN GENIE CHIMIQUE DE L'UNIVERSIDAD
INDUSTRIAL DE SANTANDER
(COLOMBIE)

Intitulée

**LES REACTEURS CATALYTIQUES A LIT FIXE AVEC ECOULEMENT
DE GAZ ET DE LIQUIDE.
COMPARAISON SUR LE PLAN THEORIQUE ET EXPERIMENTAL
DE LA PERFORMANCE DU REACTEUR DANS
DIFFERENTS SENS D'ECOLEMENT.**

Soutenue publiquement le 8 Septembre 1993 devant la Commission d'Examen

JURY

PRESIDENT : M. J. C. CHARPENTIER

RAPPORTEURS : M. M. CRINE
M. P. TRAMBOUZE

EXAMINATEURS : M. A. LAURENT
M. J. P. EUZEN
M. D. SCHWEICH
M. J. P. WAUQUIER
M. G. WILD (*Directeur de Thèse*)

*A mis Padres :
Hugo y Nora*

*A mis Hermanos :
Isabel, Alfonso, Hugo y Yaneth*

*A mis Sobrinos :
Andrés, Sergio, Daniel, William y
Alejandro*

A Sylvie

*A Lydie et ses filles,
Magali et Hélène*

AVANT-PROPOS

Cette étude a été réalisée au Centre d'Etude et de Développement Industriel de l'Institut Français du Pétrole à Solaize.

Je remercie Messieurs P. TRAMBOUZE et S. FRANCKOWIAK pour m'avoir accueilli et m'avoir fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse.

Je remercie aussi mon superviseur direct, Monsieur Jean Paul EUZEN pour sa confiance et son soutien continu pendant ce séjour. J'ai pu profiter de son expérience grâce au temps qu'il m'a consacré pendant la durée de cette thèse. Je le remercie également pour la liberté qu'il m'a accordé ainsi que pour la discussion et la correction de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Gabriel WILD pour avoir bien voulu être mon Directeur de Thèse, ainsi que pour ses précieux conseils et sa sympathie. Je le remercie également pour la discussion et la correction de ce rapport.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur M. CRINE du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège, Belgique et à Monsieur P. TRAMBOUZE Directeur du Centre d'Etude et de Développement Industriel de l'Institut Français du Pétrole à Solaize qui ont bien voulu accepter d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur J. C. CHARPENTIER de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

Je remercie Messieurs LAURENT, SCHWEICH et WAUQUIER d'avoir bien voulu évaluer ce travail .

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur G. LEGER et à son équipe de techniciens : MM. DUTHU, GIRARDON et TRIBALLEAU. C'est grâce à son aide et à son enthousiasme que la partie expérimentale de cette thèse a pu être réalisée.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr. Jean Pierre WAUQUIER. C'est grâce à ses actions servant de lien entre l'IFP et l'ICP, que j'ai pu réaliser cette thèse en France. Son accueil chaleureux et l'amitié qu'il m'a offert sont un de mes plus beaux souvenirs de mon séjour en France.

Mes remerciements vont enfin à mes camarades de thèse et plus particulièrement à Elisabeth, Luiz, Nicolas, Robert et Peter pour leur amitié.

Que toutes les personnes du C.E.D.I. dont j'ai fait la connaissance pendant ce séjour trouvent ici l'expression de ma sympathie.

L'Institut Colombien du Pétrole (ICP) est une institution de recherche et de développement appartenant à l'Entreprise Colombienne du Pétrole (ECOPETROL). Récemment créée, un de ses programmes initiaux a été la formation à haut niveau pour la recherche, dans le domaine pétrolier, d'un nombre important d'ingénieurs colombiens. C'est grâce à l'ICP et dans le cadre de ce programme que cette thèse a été réalisée.

SOMMAIRE

RESUME.....	i
ABSTRACT.....	iv
RESUMEN.....	vii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES.....	5
1.1 LES REACTEURS GAZ - LIQUIDE - SOLIDE CATALYTIQUE.....	6
1.2 LES REACTEURS A LIT FIXE CATALYTIQUE	8
1.2.1 <i>LES PHENOMENES INTERVENANT DANS LA PERFORMANCE DES RCLFGL</i>	10
1.2.2 <i>L'ESTIMATION DES PHENOMENES INTERVENANT SUR LA PERFORMANCE DU REACTEUR</i>	13
CHAPITRE 2 : HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE MATIERE DES REACTEURS A LIT FIXE AVEC ECOULEMENT DE GAZ ET DE LIQUIDE.....	16
2.1 HYDRODYNAMIQUE DES RLFGL	17
2.1.1 <i>REGIMES D'ECOULEMENT</i>	18
2.1.1.1 Régimes d'écoulement dans les RCLFCD.....	19
2.1.1.2 Régimes d'écoulement dans les RCLFCA.....	23
2.1.1.3 Régimes d'écoulement dans les RCLFCC.....	25
2.1.2 <i>PERTE DE PRESSION ET RETENTION DE LIQUIDE</i>	26
2.1.2.1 Perte de pression et rétention de liquide dans le RCLFCD.....	29
2.1.2.2 Perte de charge et rétention de liquide dans le RCLFCA	31
2.1.2.3 Perte de pression et rétention de liquide dans le RCLFCC	34

2.1.3	<i>LA DISPERSION AXIALE.....</i>	3 6
2.1.4	<i>TAUX DE MOUILLAGE EXTERNE</i>	3 8
2.2.	<i>LE TRANSFERT DE MATIERE.....</i>	4 1
2.2.1	<i>TRANSFERT DE MATIERE GAZ - LIQUIDE</i>	4 2
2.2.1.1	Transfert de matière gaz-liquide dans le RCLFCD.....	4 4
2.2.1.2	Transfert de matière gaz-liquide dans le RCLFCA	4 5
2.2.1.3	Transfert de matière gaz-liquide dans le RCLFCC.....	4 7
2.2.2	<i>TRANSFERT DE MATIERE GAZ-SOLIDE</i>	4 8
2.2.3	<i>TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-SOLIDE</i>	4 8
2.2.3.1	Transfert de matière liquide-solide dans le RCLFCD.....	4 9
2.2.3.2	Transfert de matière liquide-solide dans le RCLFCA	5 0
2.2.3.3	Transfert de matière liquide-solide dans le RCLFCC.....	5 2
2.3	<i>LES PHENOMENES DE TRANSFERT A L'INTERIEUR DE LA PARTICULE.....</i>	5 3
2.3.1	<i>L'EFFICACITE DU GRAIN DE CATALYSEUR</i>	5 3
2.3.2	<i>EFFETS THERMIQUES A L'INTERIEUR DU GRAIN.....</i>	5 7
2.3.3	<i>EFFETS DU MOUILLAGE INCOMPLET SUR L'EFFICACITE</i>	5 8
 CHAPITRE 3 :		
LA MODELISATION DES REACTEURS A LIT FIXE AVEC ECOULEMENT DE GAZ ET DE LIQUIDE.....		7.3
3.1	<i>LE MODELE PISTON.....</i>	7 4
3.1.1	<i>EQUATIONS DU MODELE PISTON</i>	7 5
3.1.2	<i>RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE PISTON</i>	7 8

3.2 LE MODELE PISTON - DISPERSION AXIALE	7 8
3.2.1 EQUATIONS DU MODELE PISTON-DISPERSION	7 9
3.2.2 RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE	8 2
3.3 DESCRIPTION DU PROGRAMME	8 4
3.3.1 PROGRAMME MODEL.....	8 6
3.3.2 CALCUL DES PROPRIETES	8 6
3.3.3 CALCULS CINETIQUES.....	8 9
3.3.4 CALCUL DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES ET DE TRANSFERT DE MATIERE	9 1

CHAPITRE 4 :
COMPARAISON DE LA PERFORMANCE DU REACTEUR A CO-
COURANT ASCENDANT OU DESCENDANT. L'HYDROGENATION
SELECTIVE DU BUTADIENE RESIDUEL D'UNE COUPE C4.....9.3.

INTRODUCTION	9 4
4.1. DESCRIPTION DU PROCEDE.....	9 5
4.1.1 GENERALITES	9 5
4.1.2 CINETIQUE DE LA REACTION	9 6
4.1.3 SELECTIVITE DE LA REACTION.....	9 8
4.2. ETUDE EXPERIMENTALE.....	1 0 2
4.2.1 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION.....	1 0 2
4.2.2 RESULTATS OBTENUS AVEC LE REACTEUR DE DIAMETRE 5,5 cm	1 0 7
4.2.3 DETERMINATION DE LA SELECTIVITE INTRIN- SEQUE ET DE LA CONSTANCE DE REACTION.....	1 1 2
4.2.3.1 Calcul de la sélectivité intrinsèque	1 1 2
4.2.3.2 Calcul des constantes de vitesse de réaction	1 1 5

4.2.4	<i>ETUDE DES PARAMETRES SUSCEPTIBLES D'AFPECTER LA SELECTIVITE DE LA REACTION</i>	 1 2 1
4.2.4.1	Régimes d'écoulement.....	1 2 2
4.2.4.2	Effet des résistances au transfert de matière.....	1 2 3
4.2.4.3	Effet de la dispersion axiale.....	1 2 6
4.2.4.4	Effet d'une mauvaise distribution des fluides.....	1 2 8
4.2.5	<i>COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC DES REACTEURS DE DIAMETRES DIFFERENTS</i>	 1 3 2
4.2.5.1.	Résultats avec dispositif pour la distribution initiale des fluides.....	1 3 5
4.3.	CONCLUSIONS.....	1 3 8
 CHAPITRE 5 :		
ETUDE SUR LA DISTRIBUTION DU LIQUIDE DANS UN REACTEUR A CO-COURANT DESCENDANT.....		1 4 0
INTRODUCTION		1 4 1
5.1 REVUE DE LA LITTERATURE		1 4 1
5.2 MONTAGE EXPERIMENTAL		1 4 4
5.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....		1 4 7
5.4 OBSERVATIONS EXPERIMENTALES		1 4 8
5.4.1	<i>DESCRIPTION DE L'ECOULEMENT.....</i>	1 4 8
5.4.2	<i>PHENOMENE D'HYSTERESIS DANS LE LIT.....</i>	1 5 2
5.4.3	<i>LES MESURES DE DISTRIBUTION DU LIQUIDE</i>	1 5 3
5.4.4	<i>EFFET DE LA VERTICALITE</i>	1 6 0
5.5	COMPARAISON DES SENS D'ECOULEMENT SUR LA BASE DE L'ANALYSE DE LA SEGREGATION DES FLUIDES.....	1 6 0
5.6	CONCLUSIONS.....	1 6 5

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	167
NOMENCLATURE.....	172
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	181
ANNEXES	

RESUME

Une comparaison de la performance des réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide, opérant dans différents sens d'écoulement, a été faite dans cette étude.

Du point de vue théorique, nous avons fait une revue bibliographique de l'état des connaissances sur les différents paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière, susceptibles d'affecter la performance du réacteur. Dans cette partie, on a essayé de caractériser les différences liées au sens d'écoulement pour chacun de ces paramètres. Une compilation des principales corrélations empiriques proposées dans la littérature pour l'estimation des divers paramètres, dans les différents sens d'écoulement, a aussi été faite.

Un modèle mathématique, du type piston ou piston avec dispersion axiale, a été développé pour ce type de réacteurs. L'objectif de ce modèle est de servir comme outil pour décoder la façon dont chacun des paramètres inhérents au réacteur affecte sa performance.

Des expériences réalisées en unité pilote ont permis de comparer expérimentalement les résultats de conversion et de sélectivité obtenus en opérant soit à co-courant descendant, soit à co-courant ascendant. Deux tailles de réacteur, de 5,5 et 10,5 cm de diamètre interne, ont été utilisées. La vitesse superficielle du liquide a été variée entre 0,5 et 1,5 cm/s et celle du gaz entre 1,4 et 4,4 cm/s. Le catalyseur utilisé est présenté sous forme de billes de diamètre moyen de 2,2 mm. La réaction mise en jeu au cours de ces essais est l'hydrogénation sélective du butadiène dans une coupe C4.

Dans les expériences réalisées avec le réacteur de plus petite taille, la sélectivité obtenue dans la disposition à co-courant ascendant reste invariable dans toute la gamme des vitesses de liquide utilisée. Par contre, pour la disposition à co-courant descendant, la situation est différente : pour les plus hautes vitesses des fluides, la sélectivité obtenue est proche de celle des expériences avec la

disposition ascendante ; d'autre part, on observe une dégradation de la sélectivité au fur et à mesure que l'on se dirige vers les plus faibles valeurs de vitesse superficielle du liquide.

Le modèle mathématique du réacteur proposé plus haut a été utilisé pour expliquer la dégradation de la sélectivité observée dans la disposition à co-courant descendant, à faibles vitesses du liquide. Il en résulte que, bien que les résistances au transfert de matière aient eux aussi un effet négatif sur la sélectivité de la réaction, la dégradation observée est principalement la conséquence de problèmes de mauvaise distribution du liquide à travers le lit catalytique. La réaction étudiée ici est en effet particulièrement sensible aux problèmes de mauvaise distribution.

L'existence des problèmes de mauvaise distribution a été postérieurement confirmée dans les expériences avec le réacteur de plus grande taille. Avec ce réacteur, des problèmes de distribution existent même pour la disposition à co-courant ascendant. Dans ce cas, ces problèmes sont dus à une mauvaise distribution initiale, comme le prouve la grande amélioration observée avec la mise en place d'un dispositif conduisant à une meilleure distribution initiale des fluides. Dans le cas de l'écoulement à co-courant descendant, les problèmes de mauvaise distribution sont d'une nature plus complexe, puisque liés à la nature même de l'écoulement ruisselant ; l'amélioration de la répartition initiale des fluides n'est pas suffisante pour les résoudre.

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de réaliser une étude sur la distribution du liquide dans l'écoulement à co-courant descendant. Cette étude a été réalisée dans une colonne en verre de 10 cm de diamètre interne, avec des billes d'alumine de la même taille que les particules du catalyseur utilisées dans les expériences d'hydrogénation. L'eau et l'air ont été utilisées comme fluides. On a observé que dans le régime ruisselant, malgré une répartition initiale acceptable, il existe des hétérogénéités prononcées à l'échelle de la dizaine de particules. En effet, on a observé une structure de l'écoulement dans laquelle le liquide s'écoule sous la forme de filets et où l'on observe des zones de particules avec une

irrigation déficiente ou inexistante. Un phénomène d'hystérésis dans les mesures de perte de charge à travers le lit a aussi été observé. Ce phénomène indique la possibilité de trouver des états hydrodynamiques différents pour des conditions opératoires identiques, selon la façon dont les débits des phases ont été modifiés pour atteindre les conditions données. L'histoire du lit peut aussi affecter le point de transition entre régimes d'écoulement.

MOTS CLES :

Réacteur gaz-liquide à lit fixe catalytique, Ecoulement à co-courant descendant, Ecoulement à co-courant ascendant, Ecoulement à contre-courant, Comparaison, Modélisation, Conversion, Sélectivité, Hydrogénation, Distribution du liquide, Hystérésis.

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the effect of various flow configurations on the performance of a gas-liquid fixed-bed catalytic reactor.

From a theoretical point of view, a review of the state of the art concerning the different hydrodynamics and mass transfer parameters, which may affect the reactor performance, has been done. In this part, we try to compare the effect of different flow arrangements on the basis of the differences found for each of these parameters. A compilation of the main empirical equations proposed in the literature for the estimation of the different parameters, for the various flow configurations, has also been done.

A plug flow or plug flow with axial dispersion model has been developed for this type of reactor. The goal of this model is to serve as tool to determine the way in which each one of the parameters affects the reactor performance.

An experimental study in a pilot unit has allowed us to compare the differences in conversion as well as in selectivity obtained when the reactor operates in a cocurrent downflow or upflow arrangement. A 5.5 and a 10.5 cm internal diameter reactor was used. The liquid velocity was varied between 0.5 and 1.5 cm/s and the gas velocity between 1.4 and 4.4 cm/s. Catalyst particles were spherical with a 2.2 mm mean diameter. The IFP process for the selective hydrogenation of butadiene in a C4 cut has been used for this experimental study.

The results obtained with the 5.5 cm internal diameter reactor show that, in the case of upflow arrangement, the selectivity does not change with the velocity in the range of velocities studied. In this case the selectivity of the reaction is not affected by hydrodynamics or mass transfer parameters. For the downflow

arrangement the situation is quite different : for the higher liquid velocities the obtained values for the selectivity are close to those corresponding to the upflow operation ; on the other hand decreasing the liquid velocity leads to a degradation in the observed selectivity.

The mathematical model of the reactor has been used to explain the poor performance observed at low liquid velocities in the downflow operation. It has been shown that even though the mass transfer resistances have a negative effect on the selectivity, the degradation observed is mainly due to problems of fluid distribution across the bed. The reaction used in this study appears to be particularly sensitive to problems of fluid distribution.

The existence of distribution problems has been confirmed by the results obtained with the 10.5 cm internal diameter reactor. With this reactor, problems of fluid distribution have been found even for the upflow operation. In this case, these problems are caused by a non-uniform initial fluid distribution. The use of a device to improve the initial fluid distribution has allowed us to obtain better results in this case. For the downflow case the distribution problems are more complex. They are not only caused by a non-uniform initial distribution but they also depend on the structure of the trickling flow. In this case, improving the initial fluid distribution is not enough to get better values of selectivity.

A study of the liquid distribution in a cocurrent downflow arrangement has also been done. A 10 cm internal diameter glass column, containing a bed of alumina particles, similar to those used as catalyst in the hydrogenation experiments, was used for this study. Water and air were used as fluids. Despite an even initial distribution, we have observed in the trickling flow the presence of important heterogeneities encompassing roughly ten particles. A flow structure has been observed in which liquid flows in the form of rivulets with zones of the bed having an imperfect or even inexistent irrigation. An hysteretic behaviour in the pressure drop measurements has also been observed. This implies the existence of multiple hydrodynamic states corresponding to a given set of

operating conditions, depending on the way the flow has been varied to reach the desired conditions. The history of the bed can also affect the transition between trickling and high interaction flow regimes.

KEY WORDS

Gas-liquid fixed bed catalytic reactor, Cocurrent downflow, Cocurrent upflow, Contercurrent flow, Comparison, Modeling, Conversion, Selectivity, Hydrogenation, Liquid distribution, Hysteresis.

RESUMEN

El presente estudio consiste en la comparación de los resultados obtenidos en un reactor gas-líquido a lecho fijo catalítico cuando este opera según las diferentes direcciones de flujo en las cuales puede operar este tipo de reactor.

Desde un punto de vista teórico, la comparación se hizo sobre la base de las diferencias encontradas entre las diferentes direcciones de flujo, a nivel de los diversos parámetros hidrodinámicos y de transferencia de masa que son susceptibles de afectar el funcionamiento del reactor. Una recopilación de las principales correlaciones empíricas propuestas en la literatura para la estimación de estos parámetros ha sido también hecha aquí.

Un modelo matemático, de tipo pistón o pistón con dispersión axial, ha sido desarrollado para este tipo de reactores. El objetivo de este modelo es de servir como un útil para estudiar la manera como cada uno de los diferentes parámetros inherentes al reactor afectan la performance del mismo.

Una experimentación realizada en unidad piloto ha permitido de comparar experimentalmente los resultados de conversión y selectividad obtenidos según si el reactor es operado en la disposición en paralelo descendente o ascendente de gas y de líquido. Dos reactores con diámetros internos de 5.5 y 10.5 cm fueron utilizados. La velocidad del líquido ha sido variada entre 0.5 y 1.5 cm/s y la del gas entre 1.4 y 4.4 cm/s. El catalizador utilizado tiene forma esférica, con un diámetro medio de 2.2 mm. El proceso de hidrogenación selectiva de butadieno en un corte C4 ha sido utilizado en estas experiencias.

Los resultados obtenidos con el reactor mas pequeño indican que con la disposición en paralelo ascendente, la selectividad obtenida es la misma en todo el rango de velocidades utilizadas. En este caso, la selectividad de la reacción no es afectada por los fenómenos

inherentes al reactor. Por el contrario, con la disposición en paralelo descendente la situación es diferente : a las velocidades más altas la selectividad obtenida es similar al valor correspondiente a la disposición en paralelo ascendente; de otra parte, una degradación de la selectividad ha podido observarse en las experiencial a bajas velocidades de líquido.

El modelo matemático del reactor ha sido utilizado para explicar la degradación de la selectividad observada a bajas velocidades de líquido en la disposoción descendente. Sus resultados indican que aunque las resistencias a la transferencia de masa tengan un efecto nocivo sobre la selectividad de la reacción, la degradación observada es principalmente consecuencia de problemas de mala distribución de fluídos através del lecho catalítico. La reacción que ha sido estudiada aquí es particularmente sensible a los problemas de mala distribución.

La existencia de problemas de mala distribución ha sido confirmada en los resultados obtenidos con el reactor mas grande. Con este reactor los problemas de mala distribución existen también en la disposición en paralelo ascendente. En este caso estos problemas son causados por una mala distribución inicial de fluídos, como ha sido probado por la mejora neta en la selectividad obtenida con la utilización de un dispositivo que proporciona una mejor distribución inicial de fluídos. En el caso de la disposición en paralelo descendente, los problemas de mala distribución son de origen mas complejo, ellos están ligados a la forma misma del flujo en el régimen irrigado; una mejora de la distribución inicial de fluídos no es suficiente para resolver estos problemas.

En vista de estos resultados se decidió de hacer un estudio sobre la distribución de líquido en la disposición en paralelo descendente. Este estudio se realizó en una columna de vidrio de 10 cm de diámetro interno que contiene un lecho de partículas de alumina similares a las partículas de catalizador utilizadas en las experiencias de hydrogenación. Los fluídos utilizados son el agua y el aire. En este estudio se ha observado que, a pesar de haber una buena distribución inicial de fluídos, existen heterogeneidades

importantes en una escala de cerca de diez partículas. En efecto se ha observado una estructura de flujo en la cual el líquido fluye en forma de chorrillos mientras que se pueden observar zonas en las cuales la irrigación es deficiente o prácticamente inexistente. Un fenómeno de histéresis en las medidas de la caída de presión através del lecho ha sido también observado. Este fenómeno indica la posibilidad de encontrar estados hidrodinámicos diferentes para unas mismas condiciones operatorias, según la forma como los flujos han sido variados para localizarse en las condiciones dadas. La historia del lecho puede también afectar el punto de transición entre los diferentes regímenes de flujo.

PALABRAS CLAVES :

Reactor gas-líquido a lecho fijo catalítico, flujo paralelo descendente, flujo paralelo ascendente, flujo en contracorriente, Comparación, Modelización, Conversión, Selectividad, Hidrogenación, Distribución de líquido, Histéresis.

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les systèmes réactionnels triphasiques gaz-liquide-solide catalytique, les réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide (**RCLFGL**), sont les plus utilisés. Ce type de réacteurs trouve sa principale application dans l'industrie pétrolière (principalement dans les différentes opérations d'hydrotraitement et d'hydrogénation), mais ils sont aussi utilisés en pétrochimie, en chimie de synthèse et dans le traitement de la pollution. L'importance économique de ce type de réacteurs est énorme ; dans la seule industrie pétrolière, son application atteint une capacité de près de 1600 millions de tonnes par an, ce qui représente un chiffre d'affaires annuel de l'ordre de 7000 milliards de Francs (Hoffman 1991).

Plusieurs dispositions d'écoulement sont possibles pour les réacteurs gaz-liquide à lit fixe catalytique : les réacteurs à lit fixe catalytique avec écoulement à co-courant descendant du gaz et du liquide (**RCLFCD**), les réacteurs à lit fixe catalytique avec écoulement à co-courant ascendant du gaz et du liquide (**RCLFCA**) et les réacteurs à lit fixe catalytique avec écoulement à contre-courant (**RCLFCC**). Parmi ces trois dispositions, la première est de loin la plus utilisée alors que celle à co-courant ascendant reçoit de plus en plus d'intérêt surtout depuis la dernière dizaine d'années. La disposition à contre-courant est, pour sa part, très rarement utilisée à présent.

Différents phénomènes inhérents au réacteur (hydrodynamiques et de transfert de matière) sont susceptibles d'affecter la performance de celui-ci. Ils dépendent des conditions opératoires, des propriétés des fluides et des particules, et, évidemment, du sens de circulation des fluides. La façon dont ces phénomènes affectent la performance du réacteur dépend des caractéristiques particulières de la réaction mise en oeuvre. Les avantages et inconvénients de chaque disposition d'écoulement dépendent, eux aussi évidemment, de l'influence de ces divers paramètres sur la réaction. Etant donnée la complexité de ce type de réacteurs, il est très difficile, dans la plupart des cas, de déterminer a priori laquelle des dispositions sera la plus indiquée dans une application donnée. Une bonne

connaissance des phénomènes se déroulant à l'intérieur du réacteur est nécessaire, d'une part pour l'extrapolation vers des unités industrielles des procédés étudiés à l'échelle de l'unité pilote, et d'autre part pour déterminer la disposition d'écoulement qui convient le mieux à chaque application spécifique.

L'objectif de ce travail est de faire une comparaison, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental, de la performance d'un réacteur catalytique à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide, selon les différents sens d'écoulement dans lesquels il peut opérer. Cette comparaison sera faite sur la base des différences rencontrées au niveau des divers paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière.

Après un premier chapitre de généralités concernant les réacteurs triphasiques gaz-liquide-solide catalytique et plus particulièrement ceux à lit fixe, on présente une revue de la littérature sur les aspects hydrodynamique et de transfert de matière. Dans ce chapitre seront étudiés les différents paramètres hydrodynamiques (régimes d'écoulement, perte de charge, rétention des fluides, dispersion axiale, efficacité de mouillage de particules) et de transfert de matière (coefficients de transfert gaz-liquide, liquide-solide, gaz-solide, diffusion intraparticulaire). Plus qu'une révision étendue de la littérature disponible (qui est par ailleurs très abondante), on cherchera à dégager des conclusions générales sur la dépendance de ces phénomènes des conditions opératoires. On gardera toujours le souci de comparaison entre les différents sens d'écoulement. Une compilation des corrélations empiriques les plus utilisées proposées dans la littérature pour l'estimation des différents paramètres est aussi présentée dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, on présente les bases utilisées pour la modélisation de ce type de réacteurs. Un programme informatique a été créé comme outil pour comparer les performances du réacteur selon le sens d'écoulement, sur la base de l'influence que les divers paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière ont sur la réaction mise en oeuvre. Les corrélations empiriques présentées dans le chapitre 2 sont utilisées dans ce modèle.

Le quatrième chapitre consiste en une comparaison expérimentale des performances (conversion et sélectivité) obtenues dans un réacteur opérant soit à co-courant descendant, soit à co-courant ascendant. Le procédé IFP pour l'hydrogénation sélective du butadiène dans une coupe C4 est utilisé pour ce faire. Le modèle mathématique de ce type de réacteurs est utilisé pour expliquer les différences observées en conversion et sélectivité selon les conditions opératoires et le sens d'écoulement. L'intérêt de cette étude consiste en la taille relativement importante de l'unité pilote utilisée et dans le fait de réaliser la comparaison dans les conditions propres d'un procédé industriel.

Suite aux résultats obtenus dans les expériences d'hydrogénation sélective, nous présentons dans le cinquième chapitre une étude, en maquette froide, sur la distribution de liquide dans la disposition à co-courant descendant.

Finalement, cette étude se termine par une conclusion générale et par des suggestions d'études ultérieures.

CHAPITRE 1

GENERALITES

1.1 LES REACTEURS GAZ - LIQUIDE - SOLIDE CATALYTIQUE

De nombreux procédés industriels utilisent des réacteurs polyphasiques gaz-liquide-solide catalytiques. Citons par exemple, dans l'industrie pétrolière, les opérations d'hydro-traitement et d'hydro-conversion de coupes lourdes, l'isomérisation de coupes légères, l'hydro ou la deshydrogénation d'oléfines, dans l'industrie chimique de synthèse les réactions d'hydrogénation et d'oxydation et dans le contrôle de pollution, l'oxydation de polluants organiques.

La présence de réactifs avec des volatilités très différentes est à l'origine de l'existence des phases liquide et gazeuse dans le réacteur. En effet, l'opération du réacteur, en phase gazeuse seulement, entraînerait des coûts très élevés liés à la chaleur nécessaire pour la vaporisation totale de la phase liquide. D'autre part, la présence du liquide facilite le contrôle de la température et retarde l'empoisonnement du catalyseur par un effet de lavage et de dissolution d'impuretés. Les températures modérées rencontrées dans les réacteurs polyphasiques favorisent souvent la sélectivité de la réaction et permettent l'utilisation de catalyseurs sensibles à la chaleur (Ellman 1988, Chaudhari et Ramachandran 1992).

On peut rencontrer différentes formes de mise en oeuvre de ce type de réacteurs, chacune d'entre elles ayant ses avantages et ses inconvénients. Elles peuvent être classées selon l'état de mouvement des particules solides en deux catégories principales :

- Les réacteurs "slurry" où le solide finement divisé (la taille de la particule étant de l'ordre de la centaine de microns), se trouve à l'état de suspension dans la phase liquide. L'agitation du réacteur est assurée soit par le mouvement des fluides, soit par un dispositif mécanique.
- Les réacteurs à lit fixe où le solide est mis en oeuvre sous la forme d'un empilement de particules ayant une taille de quelques

millimètres. Ce lit fixe est traversé par les phases fluides qui s'écoulent soit à co-courant vers le bas ou vers le haut, soit à contre-courant.

Comme une variante des lits fixes, on peut mentionner les réacteurs à lit mobile dans lesquels le solide est mis en oeuvre sous la forme d'un lit de particules qui se déplace à des vitesses très faibles (Euzen 1991, Trambouze 1991). Le but de cette disposition est de remplacer en continu un catalyseur qui se désactive au cours de la réaction.

Parmi les avantages des réacteurs à lit fixe sur le réacteur slurry, on peut citer (Satterfield 1975, Crine et al. 1982, Gianetto et Specchia 1992) :

- Vitesse de réaction plus élevée par volume de réacteur, due aux plus importantes quantités de solide par volume de réacteur.
- Réduction des réactions parasites en phase homogène comme conséquence d'une rétention de liquide moins importante.
- Conception plus simple due à l'absence de parties mobiles.
- Facilité des opérations à pressions et températures élevées due à l'absence de joints tournants.
- Effets de rétromélange moins importants.

Parmi les inconvénients par rapport au réacteur "slurry" :

- Mouillage incomplet des particules et/ou mauvaise distribution des fluides à faible débit de liquide dans le cas de l'écoulement descendant du liquide, ce qui peut conduire à la formation de points chauds et à des difficultés dans le contrôle de la température dans le cas de réactions fortement exothermiques.

- L'importance de la diffusion intraparticulaire due à la taille des particules, ce qui peut réduire la valeur de l'efficacité du grain et peut occasionner une baisse sur la sélectivité de la réaction.
- Risque d'augmentation de la perte de charge et d'obstruction des pores du catalyseur quand des réactions parasites produisent des produits encrassants.
- Difficultés pour la récupération de la chaleur de réaction.

1.2 LES REACTEURS A LIT FIXE CATALYTIQUE

Comme nous l'avons dit plus haut, les réacteurs à lit fixe peuvent être opérés avec différentes dispositions selon le sens de l'écoulement des fluides. On distingue les réacteurs catalytiques à lit fixe à co-courant descendant (RCLFCD), à co-courant ascendant (RCLFCA), et à contre-courant (RCLFCC). De ces trois types de réacteurs, la configuration à co-courant vers le bas est la plus utilisée, et celle à contre-courant la plus rare.

D'une manière très générale, on peut citer les principales différences entre les performances des réacteurs à lit fixe à co-courant descendant et ascendant (Shah 1979, Gianetto et Berrutti 1986) :

- A faibles débits des phases, la rétention de liquide est plus importante pour les réacteurs à co-courant ascendant, ce qui peut favoriser les réactions parasites en phase homogène, si elles existent.
- Le transfert de matière entre le gaz et le liquide pourrait être plus important dans l'écoulement ascendant, au moins pour de forts débits des phases.

- La perte de charge est plus importante dans le cas du RCLFCA surtout pour de faibles débits de gaz et de liquide.
- Pour de faibles débits des fluides, la distribution de liquide est meilleure dans le cas ascendant.
- Le mouillage des particules est complet dans la disposition ascendante, ce qui n'est pas toujours le cas pour l'écoulement descendant, surtout pour de faibles débits de liquide.
- Le rétromélange est plus important dans le RCLFCA, ce qui a des effets favorables sur le transfert de chaleur mais des effets contraires sur la conversion.
- Dans l'écoulement ascendant, les particules ont tendance à être entraînées par les fluides, un dispositif mécanique est donc nécessaire pour maintenir le catalyseur en place. Cela n'empêche pas un certain mouvement des particules provoquant un effet d'attrition du solide qui est l'inconvénient principal pour la mise en oeuvre industrielle de ce type de réacteurs.

L'utilisation des réacteurs à lit fixe catalytique avec écoulement à contre-courant de gaz et de liquide (RCLFCC) est très rare. Dans la pratique, le mode d'opération à contre-courant est utilisé pour avoir une différence globale de concentration entre le gaz et le liquide plus importante favorisant ainsi le transfert gaz-liquide dans le cas où cette étape de transfert de masse limite la vitesse de réaction (Charpentier 1975). Cette disposition permet d'accomplir à la fois les opérations de distillation et de réaction (distillation réactive) et de pousser la conversion dans des cas où cette dernière est limitée par l'équilibre chimique (Trambouze 1990, Westerterp 1992). Comme exemple, on peut citer la production de MTBE par distillation réactive où la conversion est limitée par l'équilibre chimique. Un autre cas où l'application de ce type de réacteurs peut être favorable est typique du procédé où l'on veut éliminer dans le gaz un produit intermédiaire qui peut conduire à des réactions secondaires non désirables (Trambouze 1990).

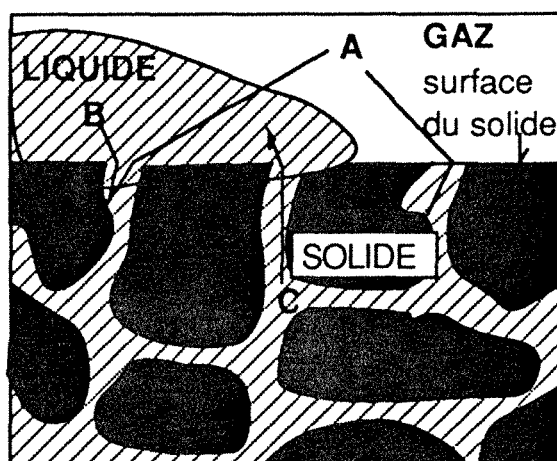
Une des limitations les plus importantes pour les RCLFCC est le risque d'engorgement qui limite la gamme de valeurs des débits des fluides dans laquelle on peut opérer le réacteur. Une manière d'augmenter la flexibilité d'opération serait l'utilisation de particules de plus grande taille, mais cela aurait un effet défavorable sur l'efficacité d'utilisation du grain du catalyseur. L'idéal serait d'avoir des particules ayant la forme classique des garnissages utilisés couramment dans les opérations d'absorption et de distillation, telles que selles de Berl ou anneaux Raschig. Bien entendu, la fabrication de particules de catalyseur de forme spéciale est une difficulté supplémentaire, plus ou moins importante selon les caractéristiques physicochimiques du solide (Trambouze et al. 1984, Trambouze 1990). Un récent procédé pour la production de MTBE utilise comme particules catalytiques un polymère, mis sous la forme d'anneaux Raschig de 5 mm, sur lequel on a fait un échange ionique avec de l'acide chlorosulfonique (Sundmacher 1992).

1.2.1 LES PHENOMENES INTERVENANT DANS LA PERFORMANCE DES RCLFGL.

La performance d'un réacteur gaz-liquide à lit fixe catalytique dépend des caractéristiques hydrodynamiques et du transfert de masse et de chaleur à travers les différentes interfaces présentes dans le réacteur, du degré de mélange dans les phases fluides et du transfert de masse et de chaleur à l'intérieur du grain catalytique, sans parler évidemment de la cinétique chimique particulière de la réaction mise en oeuvre.

Les phénomènes qui se déroulent dans ce type de réacteurs peuvent être classés, à titre indicatif, en deux groupes (L'Homme et al. 1979) : les phénomènes microcinétiques et les phénomènes macrocinétiques. Une représentation de cette classification est montrée dans la figure 1.1. Nous avons changé les appellations des phénomènes utilisées par L'Homme et al. (microcinétiques et macrocinétiques), par les termes phénomènes à l'échelle du grain et à l'échelle du réacteur, que l'on a considéré plus adéquats.

Phénomènes à l'échelle du grain :



Classification des phénomènes :

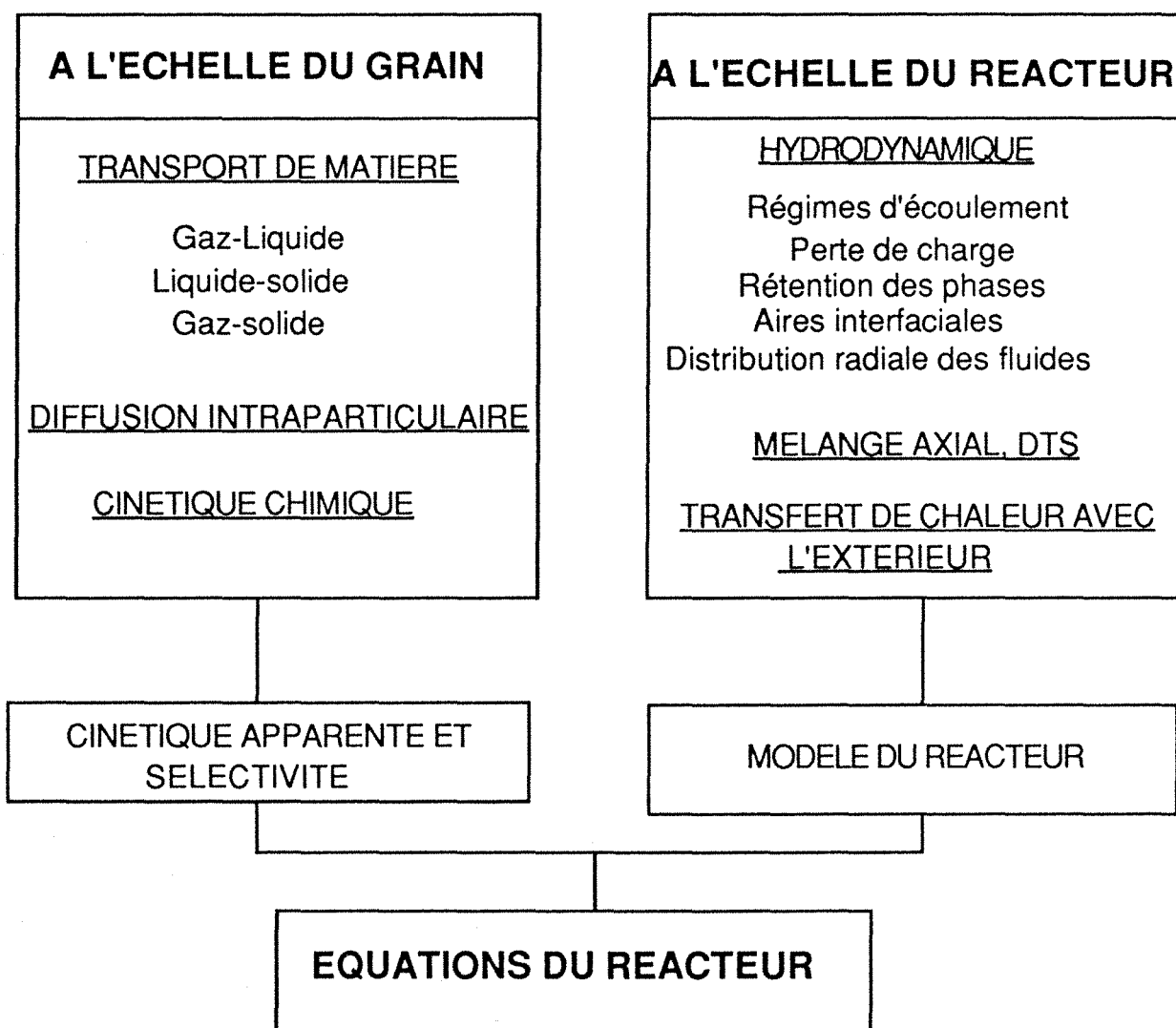


FIGURE 1.1. Les phénomènes intervenant dans la performance des RCLFGL

Dans les phénomènes à l'échelle du grain on trouve:

- Transport des réactifs du sein des phases à travers les interfaces gaz-liquide, liquide-solide et éventuellement gaz-solide.
- Transport des réactifs de la surface à l'intérieur des pores du solide.
- Adsorption des réactifs sur les sites actifs du catalyseur et la réaction chimique entre espèces adsorbées.

Les phénomènes à l'échelle du grain déterminent la cinétique apparente et la sélectivité de la réaction.

Les phénomènes à l'échelle du réacteur incluent:

- Hydrodynamique de l'écoulement: régimes, perte de charge, rétention des phases, aires interfaciales.
- Rétromélange et temps de séjour des phases fluides.
- Distribution radiale des fluides.
- Transfert de chaleur entre le réacteur et le milieu externe.

C'est le modèle hydrodynamique du réacteur qui prend en compte les phénomènes à l'échelle du réacteur.

L'influence des ces phénomènes aux échelles du grain et du réacteur, couplée aux caractéristiques particulières de la réaction mise en oeuvre (cinétique, sélectivité, phénomènes d'inhibition, etc.), détermineront les performances relatives et permettront de déterminer les avantages et inconvénients de chaque disposition de sens d'écoulement dans le réacteur : co-courant ascendant, co-courant descendant ou contre-courant.

1.2.2 L'ESTIMATION DES PHENOMENES INTERVENANT SUR LA PERFORMANCE DU REACTEUR

Les réacteurs à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide sont de nature très complexe, d'une part, à cause de la multitude de facteurs, qui interviennent dans leur performance, et d'autre part, par l'inter-relation qui existe entre ces divers phénomènes. Ainsi par exemple, les transferts de matière sont fortement affectés par l'hydrodynamique (régime d'écoulement, perte de pression, rétention de liquide).

Les travaux publiés dans la littérature sont nombreux dans le cas de l'écoulement à co-courant descendant, beaucoup moins nombreux dans le cas co-courant ascendant, et pratiquement inexistants pour l'écoulement à contre-courant. Bien qu'il existe de nombreux travaux relatifs aux opérations d'absorption et de distillation, l'application de ces résultats au cas du réacteur à lit fixe est discutable si l'on prend en compte la différence des conditions opératoires et la forme des particules utilisées dans chacun de ces procédés (voir tableau 1.1).

Beaucoup d'efforts ont été faits pour la compréhension des phénomènes intervenant dans la performance de ce type de réacteurs et d'importants progrès ont été réalisés dans ce domaine. La grande quantité de littérature disponible, surtout pour les cas de l'écoulement à co-courant descendant, en témoigne largement.

Conséquence de la grande complexité des RCLFGL, et malgré la grande quantité de travail réalisée, de nombreux aspects restent encore méconnus. La plupart des études publiées ont été faites sur des plages de valeurs des variables opératoires relativement étroites. Les conditions opératoires utilisées sont souvent éloignées des conditions rencontrées dans la mise en oeuvre industrielle des réacteurs ; généralement, le système utilisé a été l'eau et l'air ou l'azote à des valeurs de pression et température basses. L'influence des propriétés physicochimiques des fluides ainsi que de la

pression et encore moins de la température n'ont encore été étudiées profondément.

TABLEAU 1.1 : Comparaison entre le RCLFCD et les absorbeurs gaz-liquide

Caractéristiques	RCLFCD	Absorbeur
Ecoulement du gaz et du liquide	Co-courant vers le bas	Contre-courant
Débit massique superficiel du liquide, L (en $\text{kg/m}^2 \text{ s}$)	0,5 - 25	10 - 100
Vitesse superficielle du liquide, u_L (en m/s)	$5 \cdot 10^{-4}$ - $2,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2} - 10^{-1}
Débit massique superficiel du gaz, G (en $\text{kg/m}^2 \text{ s}$)	0,1 - 2	0,5 - 2
Vitesse superficielle du gaz, u_G (en m/s)	0,01 - 0,1	0,4 - 1
Dimension moyenne des garnissages, d_p (en mm)	0,5 - 3	10 - 50
Porosité globale du lit	0,30 - 0,40	0,60 - 0,95
Forme des garnissages	cylindres, sphères, et extrudés poreux	anneaux Raschig, Lessing et Pall ; selles de Berl et Intalox ; autres garnissages non poreux
Processus de transfert de matière et de réaction	Transfert entre les trois phases. Le garnissage participe à la réaction ainsi qu'à l'hydrodynamique. La paroi (inerte) nuit à l'opération.	Transfert entre gaz et liquide seulement. Le garnissage joue uniquement un rôle de disperseur des phases. Absorption possible dans le liquide à la paroi.

Généralement, des corrélations empiriques sont utilisées pour rendre compte de cette dépendance. Il n'y a pas de critères absolus permettant de choisir la corrélation la plus indiquée dans chaque cas particulier; on peut cependant énumérer quelques guides :

- La plage des conditions opératoires dans laquelle la corrélation a été déterminée doit comprendre celle dans laquelle on envisage son

utilisation. L'extrapolation d'une corrélation est toujours une opération incertaine.

- L'influence des variables opératoires et des propriétés des fluides est mieux représentée dans des corrélations obtenues à partir de données comprenant une gamme de conditions plus larges.

- En général, il est préférable d'utiliser des corrélations issues de résultats obtenus dans différentes études.

CHAPITRE 2

HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE MATIERE DES REACTEURS A LIT FIXE AVEC ECOULEMENT DE GAZ ET DE LIQUIDE

Comme on vient de le voir dans le chapitre précédent, nombreux sont les paramètres susceptibles d'affecter la performance des réacteurs à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide (RCLFGL). Une grande quantité d'articles a été publiée dans la littérature concernant l'étude de ces divers paramètres, dans les différents sens d'écoulement.

Ce chapitre n'a pas la prétention de faire une revue exhaustive sur la bibliographie disponible. Nous essayerons d'en tirer des conclusions générales sur la dépendance des différents paramètres aux conditions opératoires, tout en gardant à l'esprit le souci de comparaison entre les différents sens d'écoulement.

Des tableaux récapitulatifs des principales corrélations empiriques proposées pour l'estimation de ces paramètres sont présentés à la fin de chaque section. Ces corrélations seront utilisées plus loin dans la modélisation de ce type de réacteurs.

2.1 HYDRODYNAMIQUE DES RLFGL

Les phénomènes hydrodynamiques sont d'une importance capitale dans le fonctionnement des réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide. Ainsi par exemple, les régimes d'écoulement déterminent le mode de contact et l'intensité d'interaction entre les différentes phases. La perte de charge à travers le réacteur est une donnée indispensable pour le dimensionnement des équipements complémentaires du réacteur (compresseurs, pompes). Elle est aussi une indication de l'interaction entre les phases et de ce fait, comme on le verra plus loin, constitue un paramètre très utile dans l'estimation des coefficients de transfert gaz-liquide. La rétention des phases a une relation étroite avec les phénomènes de transfert de chaleur et détermine le temps de séjour moyen des molécules traversant le lit catalytique. Une bonne connaissance de l'hydrodynamique est

donc nécessaire pour la compréhension et la modélisation de ce type de réacteurs.

2.1.1 REGIMES D'ECOULEMENT

On peut trouver différents régimes d'écoulement dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide en fonction de la vitesse des fluides, de ses propriétés physicochimiques, de la taille et de la forme des particules et du pouvoir moussant du liquide. Le régime d'écoulement établi dans le réacteur détermine le degré de contact et d'interaction entre les phases ; ces régimes ont donc une forte influence sur les paramètres hydrodynamiques tels que la perte de charge, la rétention des phases, le taux de mouillage des particules, le mélange axial ainsi que sur les phénomènes de transfert de masse et de chaleur entre phases.

Différentes méthodes sont utilisées dans la littérature pour la détermination des transitions entre les divers régimes (Ellman 1988, Yang 1989, Wild et al. 1992, Euzen et al. 1993) :

- Observation visuelle.
- Changement brusque de la pente de la courbe donnant la variation de perte de charge en fonction du débit des fluides.
- Changement dans les fluctuations d'une des caractéristiques de l'écoulement : de la perte de charge, de la conductivité électrique dans des essais de traçage avec sels, ou du signal acoustique (Kolb et al. 1990).

La plupart des études de la littérature ont utilisé pour la représentation de la transition entre régimes des diagrammes bi-dimensionnels dont les coordonnées sont fonction des débits des phases et des propriétés des fluides. On trouve aussi un nombre réduit de modèles construits sur des bases plus ou moins théoriques.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur la détermination de la transition entre régimes (Ellman 1988, Yang 1989, Wild et al. 1991) :

- Le nombre et la définition des différents régimes varient d'un auteur à l'autre.
- Les différentes méthodes utilisées pour la détermination des transitions entre régimes peuvent donner lieu à des résultats différents.
- La transition entre les différents régimes se fait en général d'une manière graduelle, plutôt que d'une manière brusque, il n'existe donc pas de frontière nette entre les régimes.
- La transition entre régimes d'écoulement dépend d'une multitude de facteurs : Débits et propriétés physicochimiques des fluides, pouvoir moussant du liquide, forme et taille des particules, température et pression du système entre autres. L'influence d'un grand nombre de ces variables n'a pas encore été étudiée profondément.

On peut donc conclure que la comparaison des résultats des différents auteurs est une tâche difficile. Les résultats obtenus par l'application d'un des diagrammes ou des modèles existants doivent être pris plutôt comme une indication d'une certaine plage dans laquelle la transition entre régimes peut avoir lieu.

2.1.1.1. Régimes d'écoulement dans les RCLFCD

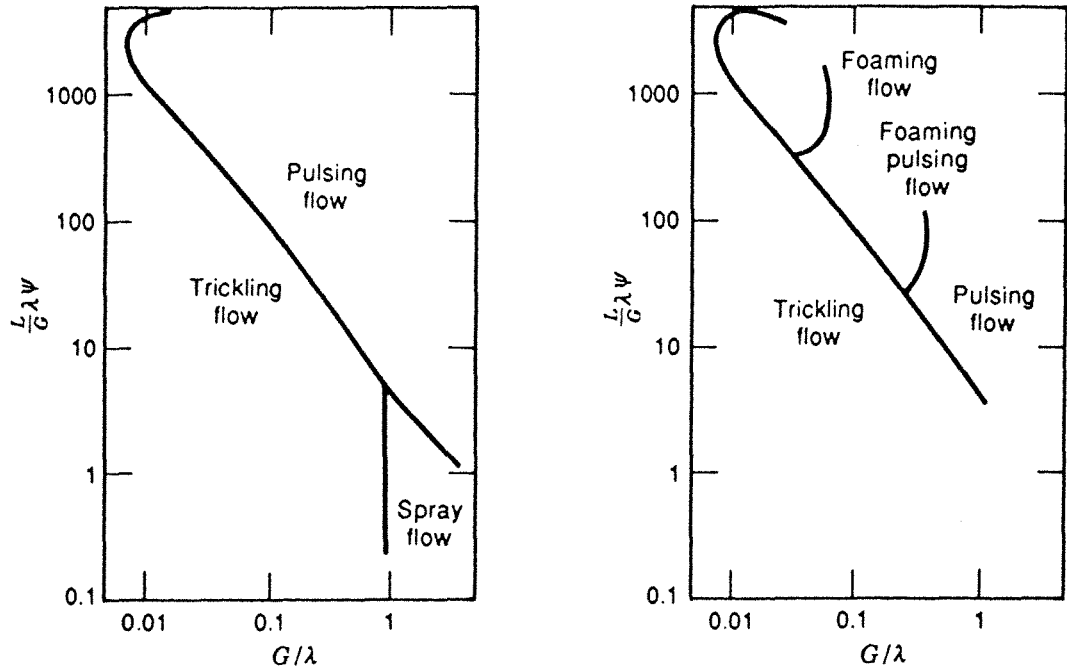
La plupart des auteurs classent les régimes d'écoulement dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant descendant en deux catégories principales, en fonction du degré d'interaction et du contact entre phases : régimes de faible et de haute interaction.

Dans le régime de faible interaction ou régime ruisselant, à faibles débits des phases, le liquide s'écoule sur le solide sous la forme de

films, de filets et de gouttelettes ; le gaz qui est la phase continue s'écoule dans les espaces vides du lit. Dans le régime de haute interaction, on trouve en réalité plusieurs régimes. Pour les liquides non moussants, le régime pistonnant ou pulsé est établi quand on augmente le débit du gaz en partant du régime ruisselant. Ce régime est caractérisé par la formation de bouchons alternés riches en gaz ou en liquide. Pour des débits de gaz encore plus forts, le liquide est entraîné sous forme de gouttelettes dans le sein du gaz, c'est le régime brouillard. Pour de forts débits de liquide, ce dernier devient la phase continue et le gaz s'écoule sous la forme de bulles comme une phase discontinue, c'est le régime à bulles. Pour les liquides moussants, on trouve un écoulement mousseux après le régime ruisselant et ensuite un écoulement pulsé-mousseux.

Différents diagrammes pour la représentation des régimes d'écoulement ont été proposés dans la littérature ; plusieurs revues ont été faites à ce sujet (Shah 1979, Ellman 1988). Le diagramme de Charpentier et Favier (1975), montré dans la figure 2.1, qui est basé sur une large gamme de conditions opératoires, de systèmes gaz-liquide et de particules solides, est le plus souvent recommandé et semble être le moyen le plus fiable pour la détermination des régimes d'écoulement (Shah 1979, Trambouze et al. 1984, Ellman 1988, Wild et al. 1992, Tosun 1984).

Plus récemment, des études sur l'influence de la pression sur le changement de régime ont été publiées (Wammes et al. 1990, Larachi 1991, Hasseni et al. 1987). D'une façon générale, l'effet de la pression est de déplacer vers la droite la ligne de transition correspondant au diagramme de Charpentier et Favier. C'est-à-dire que, pour une pression supérieure à l'atmosphérique et pour la même valeur du débit massique du gaz, une vitesse de liquide plus importante est nécessaire pour atteindre le régime pulsé. Le domaine d'opération pour lequel on trouve le régime ruisselant est donc plus vaste à pressions élevées. Larachi (1991), basé sur ses propres données et celles d'autres études, a proposé une correction du diagramme de Charpentier et Favier pour rendre compte de l'effet de la pression (figure 2.2).



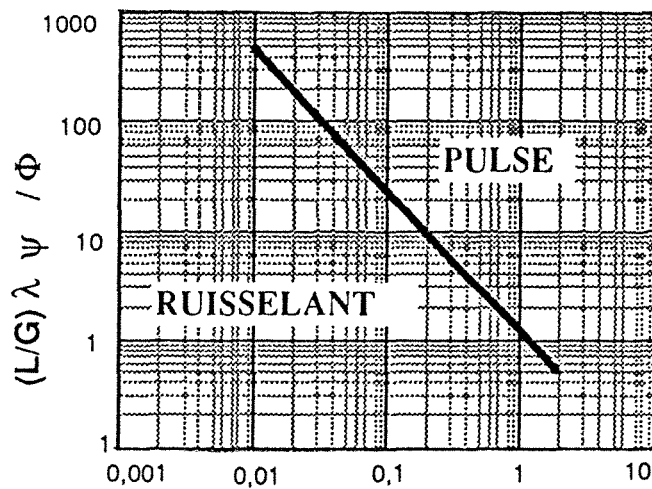
a. Liquides non-moussants

b. Liquides moussants

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_{air}} \frac{\rho_L}{\rho_{eau}} \right)^{0.5}$$

$$\psi = \frac{\sigma_{eau}}{\sigma_L} \left(\frac{\mu_L}{\mu_{eau}} \left(\frac{\rho_{eau}}{\rho_L} \right)^2 \right)^{0.33}$$

FIGURE 2.1. Diagramme de régimes d'écoulement de Charpentier et Favier (1975) pour les RCLFCD.



$$G/\lambda \text{ (Kg/m}^2 \text{ s)}$$

$$\Phi = 4,76 + 0,5 \frac{\rho_G}{\rho_{air}}$$

FIGURE 2.2. Modification de Larachi au diagramme de régimes d'écoulement de Charpentier et Favier (1975) pour les RCLFCD ; pour prendre en compte les effets de la pression (Larachi 1991). Ici la valeur de ρ_{air} est prise aux conditions normales (=1,2 Kg/m³).

Des modèles théoriques ont été aussi proposés pour la détermination des transitions entre régimes, notamment ceux de Ng (1986) et de Sundaresan et al. (1987). Hasseni et al. (1987) ont trouvé que le modèle de Ng représente bien la transition entre les régimes de faible et forte interaction à des pressions faibles et avec de l'eau et de l'azote comme fluides, mais avec d'autres fluides on peut constater que l'influence de la viscosité du liquide, du pouvoir moussant et de la pression n'est pas bien représentée par ce modèle. D'autre part, une comparaison du modèle de Sundaresan et al. avec des données de transition obtenues à haute pression montre un accord médiocre (Wild et al. 1992), même si les tendances prédites sont bonnes.

Si l'on fait une comparaison des caractéristiques générales du réacteur dans les régimes de faible et forte interaction, on peut voir que (Wild et al. 1991, Chaudhari et Ramachandran 1991) :

- Le taux de mouillage dans le régime de faible interaction est inférieur à l'unité, tandis que dans le cas de haute interaction, la particule est complètement mouillée.
- La rétention stagnante de liquide est plus importante dans le cas de l'écoulement ruisselant.
- Le transfert de masse et de chaleur est plus important pour le régime de haute interaction.
- Il y a une meilleure homogénéité thermique dans le régime de haute interaction. La possibilité de formation de points chauds dans le cas de réactions fortement exothermiques est plus grande dans le régime de faible interaction.

On peut donc conclure que l'analyse de la vitesse de réaction et de la performance du réacteur est plus complexe dans le cas du régime de faible interaction. On peut également espérer de meilleures performances dans le régime de haute interaction, mais il est vrai aussi que dans ce régime, la perte de charge est plus importante et

que l'existence de pulsations peut être gênante pour l'opération du réacteur.

En général, les réacteurs de laboratoire sont dans des conditions correspondant au régime de faible interaction ; pour leur part, les réacteurs industriels opèrent à plus forts débits des fluides, soit en régime pulsé, soit en régime ruisselant (Satterfield 1975, Hofmann 1978, Gianetto et Specchia 1992). La figure 2.3 montre la localisation des différents réacteurs sur un diagramme de régimes d'écoulement d'après Gianetto et Specchia (1992).

2.1.1.2 Régimes d'écoulement dans les RCLFCA

Différentes revues ont été faites sur les études des régimes d'écoulement dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement ascendant de gaz et liquide (RCLFCA) (Shah 1979, Yang 1989, Ros 1990, Lara 1992). On peut voir dans ces études que les résultats des différents auteurs ne coïncident pas toujours de manière satisfaisante.

Bien que le nombre et l'appellation des régimes soient différents dans les diverses études rencontrées dans la littérature, on peut distinguer d'une manière générale trois régimes d'écoulement (Turpin et Huntington 1967, Sato et al. 1973, Lara 1992).

Premièrement, à faibles débits de gaz, quelle que soit la vitesse de liquide, le gaz s'écoule sous forme de bulles à travers une phase liquide continue : c'est le régime à bulles. Si l'on continue à augmenter la vitesse du gaz, on trouvera le régime pulsé similaire à celui rencontré pour l'écoulement à co-courant vers le bas dans lequel les phases s'écoulent sous la forme de bouchons alternés plus ou moins riches en gaz ou en liquide. Il existe une forte interaction entre les phases fluides dans ce régime. Le régime de brouillard a été établi pour des débits de gaz encore plus forts et pour de relativement faibles débits de liquide ; dans ce régime, où il existe aussi une forte interaction, le liquide s'écoule pour une partie sous forme de gouttelettes entraînées par le gaz, et pour une autre partie, comme un film sur les particules solides.

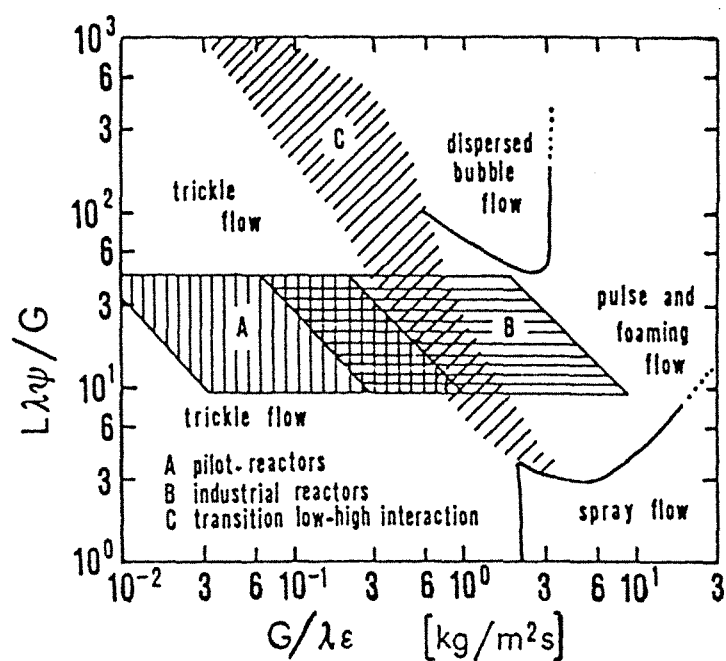


FIGURE 2.3. Conditions d'opération des différents types de RCLFCD selon Gianetto et Specchia (1992).

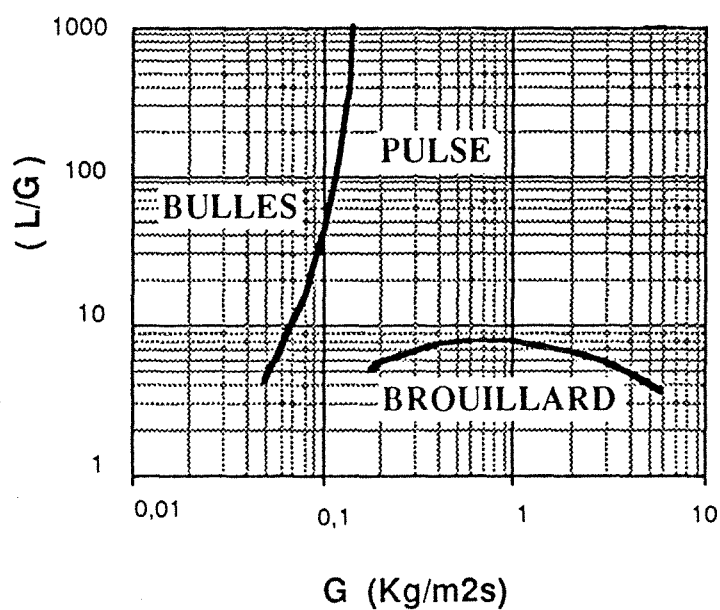


FIGURE 2.4. Diagramme des régimes d'écoulement pour le RCLFCA d'après Turpin et Huntington (1967)

Le diagramme proposé par Turpin et Huntington (1967) semble être, d'après différentes études, celui qui représente de la meilleure manière la transition entre les régimes à bulles et pulsé (Storck et al. 1986, Yang 1989, Ros 1990, Gutsche 1990). Le diagramme des régimes d'écoulement dans les RCLFCA proposé par Turpin et Huntington est montré dans la figure 2.4.

Trambouze et al. (1984) indiquent que le régime à bulles est celui que l'on rencontre le plus souvent. L'établissement de ce régime ne dépend pratiquement pas du débit du liquide ; en effet, la transition bulles-pulsé est déterminée principalement par le débit du gaz ; elle se fait pour des valeurs du débit massique superficiel du gaz proches de 0,1 (Lamine et al. 1992, Gutsche 1990, Ros 1990).

On trouvera dans Lara (1992) une étude plus fine de ces régimes d'écoulement, comprenant en particulier un essai d'harmonisation des nomenclatures employées par les différents groupes d'auteurs.

2.1.1.3 Régimes d'écoulement dans le RCLFCC

Shah (1979) indique l'existence de deux régimes d'écoulement dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement à contre-courant de gaz et liquide (RCLFCC) : le régime à bulles et le régime ruisselant, bien que le dernier soit le plus souvent rencontré.

A la différence des écoulements à co-courant, l'écoulement à contre-courant présente l'inconvénient d'une limitation dans les débits des phases traversant le lit en raison des problèmes d'engorgement. Les phénomènes qui sont à l'origine de l'engorgement sont encore méconnus. Plusieurs corrélations empiriques pour la prédiction de l'engorgement dans des conditions correspondant aux opérations d'absorption ont été présentées dans la littérature. La figure 2.5 montre la corrélation graphique proposée par Lobo (1945) qui est encore largement utilisée (Shah 1979, Froment et Bischoff 1990). Trambouze et al. (1984) présentent des corrélations empiriques obtenues à partir des courbes proposées par Leva (1953) pour le calcul de l'engorgement et la perte de charge dans ce type de réacteurs. Pour ce qui est des

réacteurs à lit fixe catalytique avec écoulement à contre-courant de gaz et de liquide, Mills et al. (1984) ont trouvé que, dans les conditions rencontrées pour ce type de réacteurs, l'engorgement se produit à des débits de phases plus faibles que ceux prédits par la corrélation de Lobo.

2.1.2 PERTE DE PRESSION ET RETENTION DE LIQUIDE

On peut distinguer deux composants dans la valeur observée de perte de charge totale à travers le lit de particules : l'un correspond à la perte de charge par frottement, et l'autre est le composant statique, ce dernier est conséquence du poids des fluides retenus dans le lit. Dans ce qui suit, sauf autre précision, nous ferons référence à la perte de charge par frottement.

Deux approches différentes ont été utilisées dans le but de corréler la perte de charge et la rétention de liquide aux variables opératoires dans les lits fixes avec écoulement de gaz et de liquide. La première approche suit la méthode de Lockhart-Martinelli qui relie la perte de charge de l'écoulement biphasique à la perte de charge dans l'écoulement monophasique de chacune des phases dans des conditions identiques à celles de l'écoulement biphasique (Midoux et al. 1976, Morsi 1982, Yang 1989). Généralement, l'équation d'Ergun est utilisée pour le calcul de la perte de charge dans les écoulements monophasiques ; dans ce cas, l'estimation des coefficients d'Ergun, qui dépendent largement de la nature des fluides et des caractéristiques du lit, rend difficile et peu précise cette approche (Ellman et al. 1988, Wild et al. 1991).

Un autre approche consiste à corréler de façon empirique la perte de pression aux variables opératoires et aux caractéristiques du garnissage, souvent sous la forme de nombres adimensionnels (Turpin et Huntington 1967, Ellman 1988, Ellman et al. 1988, Larachi 1991). L'application de ces corrélations est limitée à la plage de valeurs de variables dans laquelle la corrélation a été établie.

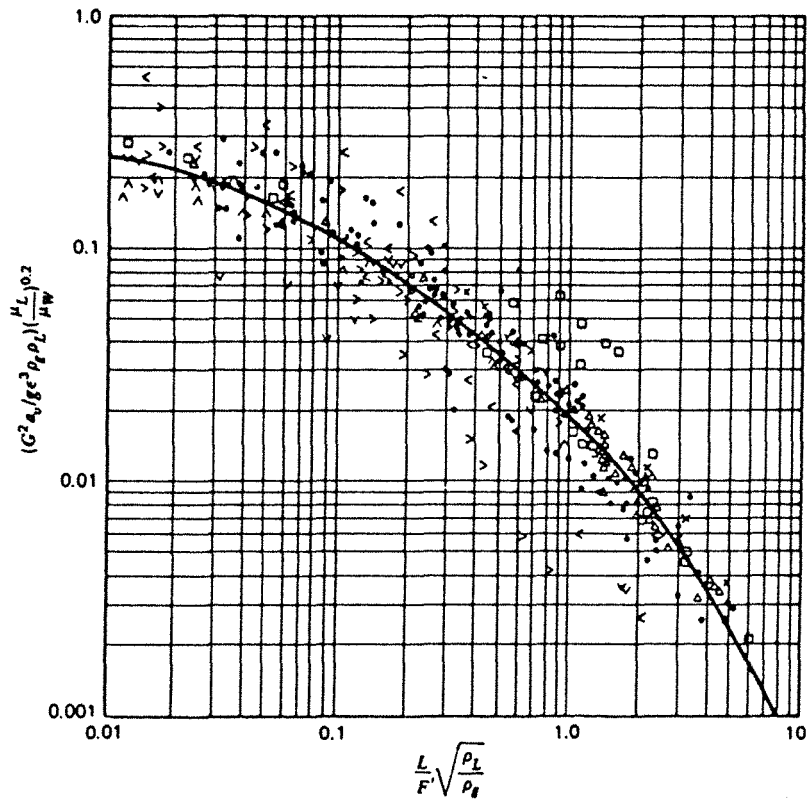


FIGURE 2.5. Corrélation pour l'engorgement dans des colonnes d'absorption ou de distillation (Lobo 1945).

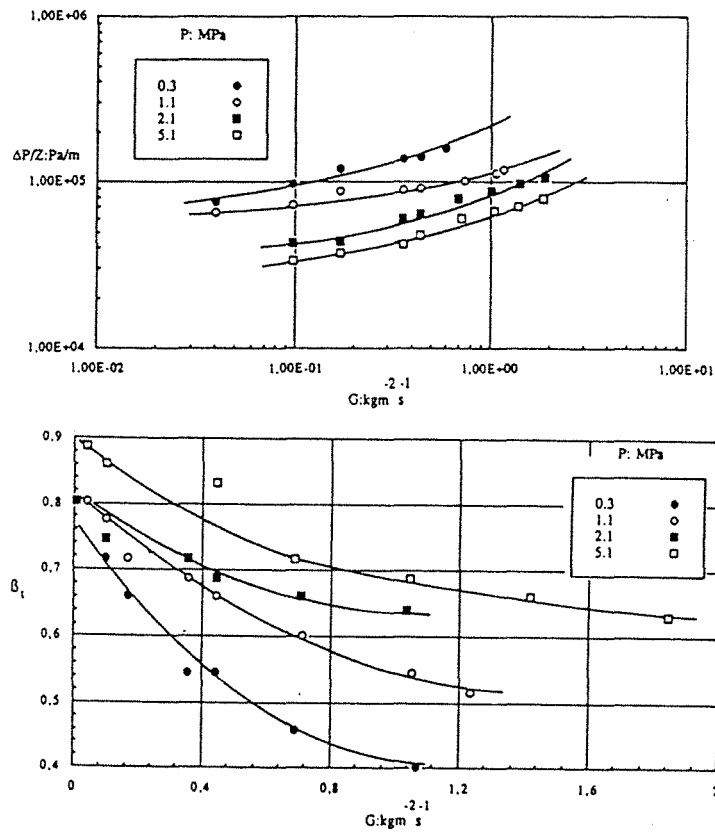


FIGURE 2.6. Effets de la pression sur la perte de charge et la rétention de liquide dans un RCLFCD (Larachi 1991).

Il existe une relation étroite entre la perte de charge et la rétention de liquide. Le taux de rétention de liquide peut être exprimé comme le rapport entre le volume de liquide présent dans le réacteur et le volume total du réacteur (ϵ_L). On peut aussi exprimer la rétention de liquide par rapport au volume vide du réacteur (β_L) ; cette dernière grandeur est souvent appelée saturation du lit (Larachi 1991). La relation entre ces deux définitions s'exprime par :

$$\epsilon_L = \beta_L * \epsilon$$

Pour un lit de particules poreuses, on peut distinguer deux composants dans la rétention de liquide ; la rétention de liquide interne, c'est-à-dire le liquide à l'intérieur des pores des particules, et la rétention externe. Cette dernière peut être divisée à son tour en rétention dynamique (ϵ_{Ld}) qui correspond au liquide constamment renouvelé, et la rétention statique (ϵ_{Ls}) correspondant au volume de liquide stagnant au voisinage des points de contact entre les particules et à proximité de la paroi.

En général, la rétention externe du liquide augmente avec le débit de liquide et diminue avec le débit de gaz. Elle est plus importante pour des liquides ayant une viscosité plus élevée. (Ellman 1988, Yang 1989).

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la mesure de la rétention du liquide. Parmi les plus utilisées, on peut mentionner (Yang 1989, Euzen et al. 1993) :

- La différence entre le poids du réacteur sec et en cours d'opération, ce qui donne une estimation de la rétention totale.
- La fermeture simultanée des vannes d'entrée et de sortie des deux phases. La rétention dynamique est ensuite obtenue par la mesure du volume de liquide égoutté du réacteur.

- La détermination des rétentions dynamique et statique à partir des données de distribution de temps de séjour (DTS) d'un traceur dans la phase liquide.

Il existe une certaine confusion dans le sens où, souvent dans les résultats présentés dans la littérature, il n'est pas indiqué clairement à quel type de rétention on fait référence. Dans ce qui suit, sauf autre précision, nous ferons référence à la rétention externe.

2.1.2.1 Perte de pression et rétention de liquide dans le RCLFCD

De nombreux travaux dans la littérature ont été faits sur la perte de charge et la rétention de liquide dans les réacteurs à lit fixe à co-courant descendant. Ellman (1988) présente une bonne compilation des corrélations empiriques et des modèles théoriques qui ont été proposés.

La perte de charge dans ce type de réacteurs augmente quand le débit d'une ou des deux phases augmente. Cette augmentation est plus importante dans le régime de faible interaction que dans celui de forte interaction. La perte de pression croît avec la viscosité et la tension superficielle du liquide.

Selon Larachi (1991) les principaux phénomènes qui interviennent dans la perte de charge sont:

- Forces de friction aux interfaces, dues à la viscosité des fluides.
- Forces d'inertie, conséquence des accélérations et désaccélérations successives des fluides.
- Forces interfaciales ou capillaires, spécialement dans le cas des liquides moussants.

Dans le régime de forte interaction, la perte de charge est essentiellement due aux forces d'inertie du gaz et du liquide, tandis

que dans le régime de faible interaction elle est contrôlée principalement par les forces de viscosité et de capillarité (Larachi 1991, Wild et al. 1991).

La plupart des corrélations rencontrées dans la littérature, bien que représentant de manière plus ou moins correcte la variation de la perte de charge dans le réacteur pour une certaine plage des conditions opératoires, sont incapables de représenter les effets de la pression sur la perte de charge (Ellman 1988b, Wild et al. 1991).

Ellman (1988) a proposé des corrélations pour la perte de charge et la rétention liquide basées sur une large base de données qui couvre une gamme assez étendue de conditions opératoires et de propriétés physico-chimiques des fluides ; sa banque de données inclue des valeurs obtenues à des pressions élevées. Ces corrélations, en plus des nombres adimensionnels traditionnels, utilisent une modification du paramètre de Lockhart-Martinelli qui prend en compte les effets des forces d'inertie du gaz et du liquide sur la perte de charge :

$$\chi_G = \sqrt{\frac{\Delta P_G}{\Delta P_L}} \approx \frac{G}{L} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}$$

La figure 2.6 montre des exemples de variation de la perte de charge et la rétention de liquide avec la pression selon Larachi (1991). Larachi (1991) présente une corrélation basée sur les mêmes principes que celle d'Ellman, mais qui a une forme plus simple. Sa corrélation est valable pour les régimes de haute interaction et la zone de transition.

Des études récentes sur l'influence de la pression sur la perte de charge et la rétention du liquide aussi bien pour le sens descendant que ascendant, menées à Nancy (Larachi 1991, Lara 1992), permettent de dégager quelques règles très utiles (rassemblées par Wild, 1992):

- L'effet de la pression sur la perte de charge et la rétention de liquide sont principalement une conséquence de la variation de la

masse volumique du gaz. Sur cette base, les effets de la pression peuvent être simulés par un autre gaz plus dense à des pressions plus basses. Ceci est valable pour les deux sens d'écoulement à co-courant.

- Pour de faibles vitesses superficielles du gaz ($U_G < 1 \text{ cm/s}$) dans l'écoulement à co-courant vers le bas, la rétention du liquide est indépendante de la pression. Dans ce cas, les valeurs mesurées à basse pression sont suffisantes pour estimer ε_L à des pressions plus importantes.

- Pour l'écoulement à co-courant descendant à haute interaction et pour celui à co-courant ascendant, dans le cas de liquides non moussants, la densité de flux de glissement, définie comme:

$$U_{GL} = U_G - (1-\beta_L)(U_G + U_L)$$

peut être considérée comme une fonction linéaire de la vitesse du gaz, indépendamment des valeurs de la vitesse du liquide et de la taille des particules (voir figure 2.7). Il a été aussi montré que U_{GL} est indépendante de la pression (Larachi, 1991). A partir de la définition de U_{GL} , une expression pour β peut être obtenue :

$$\beta_L = \frac{U_L + U_{GL}}{U_L + U_G}$$

Cette dernière expression utilisée avec des graphiques comme celui de la figure 2.7 permet de faire une estimation de la rétention du liquide à des hautes pressions à partir des données obtenues à des conditions plus modérées.

2.1.2.2 Perte de charge et rétention de liquide dans le RCLFCA

La perte de pression dans les réacteurs à lit fixe à co-courant ascendant est une fonction croissante des débits des fluides, de la viscosité et de la densité du liquide. La tension superficielle n'a pratiquement pas d'influence sur la perte de charge dans ce type de réacteurs (Yang 1989). La variation de la perte de charge avec les

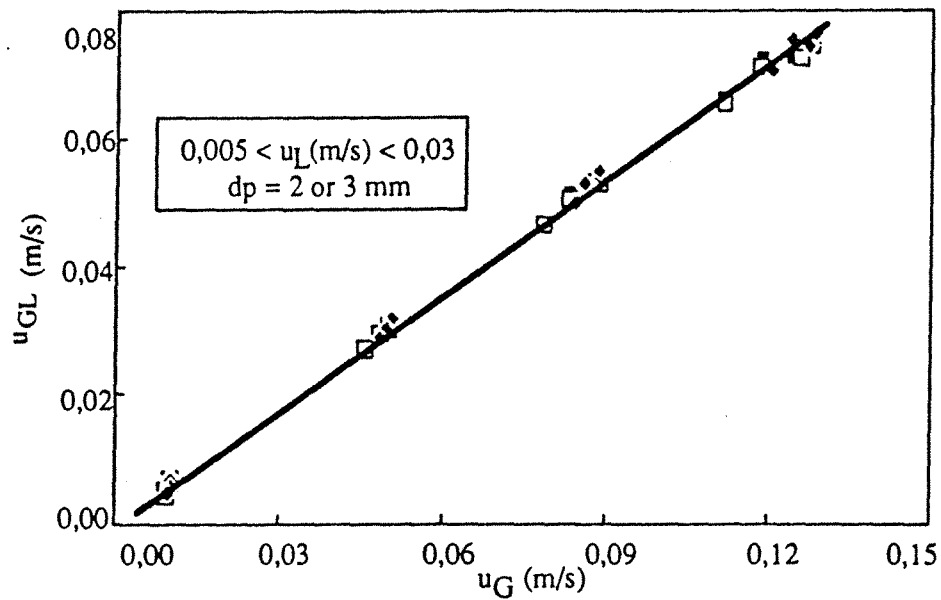


FIGURE 2.7. Variation de la densité de flux de glissement U_{GL} en fonction de la vitesse superficielle du gaz. (Wild 1992 d'après les résultats de Lara (1992) à co-courant ascendant)

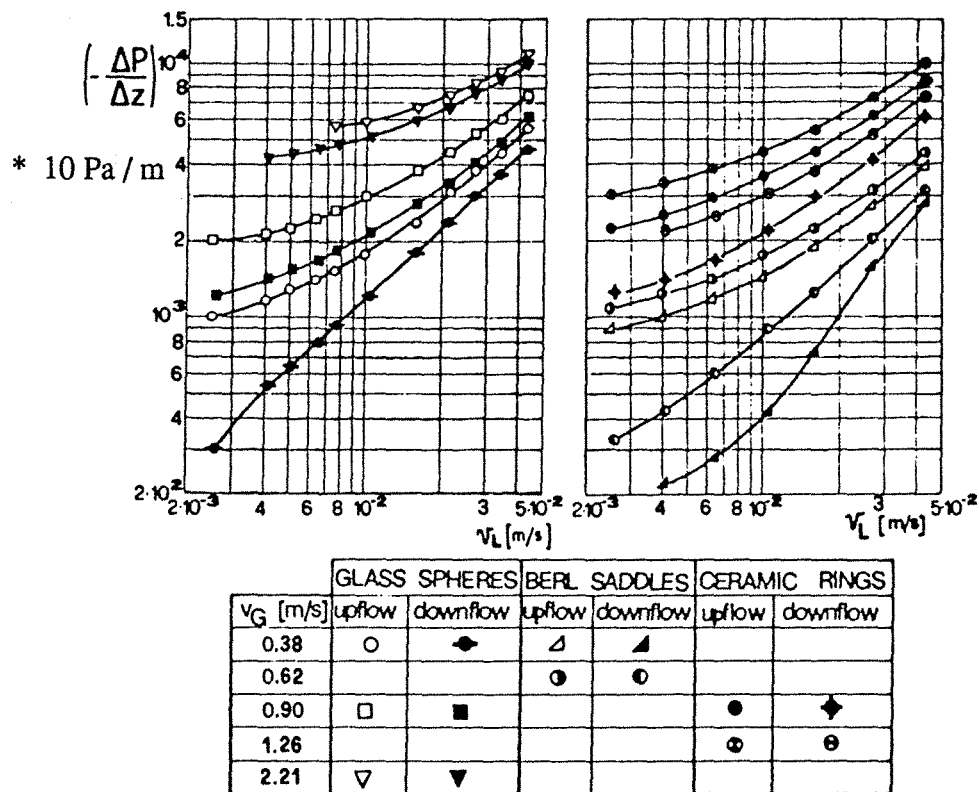


FIGURE 2.8. Comparaison de la perte de pression dans les réacteurs à co-courant descendant et ascendant (Specchia et al. 1974).

débits de fluides est moins importante pour le régime à bulles que pour le régime pulsé (Ross 1990, Saada 1975).

Dans les réacteurs à co-courant vers le haut, la perte de charge est plus importante que dans le cas à co-courant descendant ; cette différence est plus marquée pour de faibles débits de fluides, dans ces conditions la valeur de la rétention de liquide pour l'écoulement ascendant est aussi plus importante. Pour des débits de gaz et de liquide élevés, dans le régime de forte interaction, la perte de charge et la rétention de liquide deviennent comparables (voir figure 2.8). Dans le régime de forte interaction, les effets d'inertie et de friction sont prépondérants et les caractéristiques hydrodynamiques pour les deux sens d'écoulement deviennent similaires (Specchia et al. 1974, Yang 1989, Yang et al. 1992, Ellman 1988b, Wild et al. 1991).

Yang (1989) présente une analyse des travaux de la littérature concernant la perte de charge et la rétention de liquide dans les RCLFCA. Dans cette étude, Yang a trouvé que les corrélations de la littérature ne représentent pas correctement les effets des propriétés du liquide quand des systèmes différents du système eau-air sont étudiés. Cet auteur propose des corrélations pour l'estimation de la perte de charge et de la rétention de liquide, valable pour une certaine gamme de propriétés des fluides pour des liquides moussants et non moussants.

Les corrélations proposées pour la perte de charge et la rétention de liquide pour le RCLFCD dans le régime de forte interaction peuvent être utilisées pour le calcul de ces variables dans le cas ascendant, en vertu de la similitude rencontrée pour les deux dispositions dans le régime pulsé (Yang 1989, Ellman et al. 1988b, Wild et al. 1991, Yang et al. 1992).

Les effets de la pression sur la perte de charge dans l'écoulement à co-courant vers le haut n'ont pas encore été étudiés profondément. Des résultats récents présentés par Larachi (1990) montrent que comme dans le cas de l'écoulement descendant, dans l'écoulement ascendant la viscosité du gaz n'affecte pas la perte de charge ; ce

résultat reste cependant à confirmer par des mesures à haute température : le domaine de variation de la viscosité de gaz étudiée par Larachi étant en effet très restreint. L'influence de la pression sur la perte de charge est bien représentée par un terme d'inertie du gaz, comme dans le paramètre modifié du type Lockhart-Martinelli (Wild et al. 1991, Larachi 1990).

2.1.2.3 Perte de pression et rétention de liquide dans le RCLFCC

Il n'existe pas de corrélations pour le calcul de la perte de charge dans les conditions du réacteur catalytique fonctionnant à contre-courant. L'utilisation des corrélations déterminées dans les conditions propres aux opérations d'absorption et de distillation doit être faite avec précaution, si l'on tient compte de la grande différence de taille et de forme des particules utilisées et de la valeur du taux de vide dans le réacteur pour les deux cas considérés.

Hofmann (1977) présente une comparaison entre l'évolution de la perte de charge et la rétention de liquide avec le débit de gaz pour le cas de l'écoulement à co-courant descendant et à contre-courant (voir figure 2.9). A faibles débits de fluides, les valeurs de la perte de charge et de la rétention de liquide sont similaires dans les deux dispositions. Pour des débits de gaz plus élevés la texture de l'interface gaz-liquide est modifiée. La variation de ces variables est plus importante dans le cas du contre-courant. A la vue de ce comportement, l'estimation de la perte de pression et de la rétention de liquide dans le RCLFCC à partir des corrélations pour le RCLFCD peut être envisagée, au moins pour le cas des faibles débits des fluides.

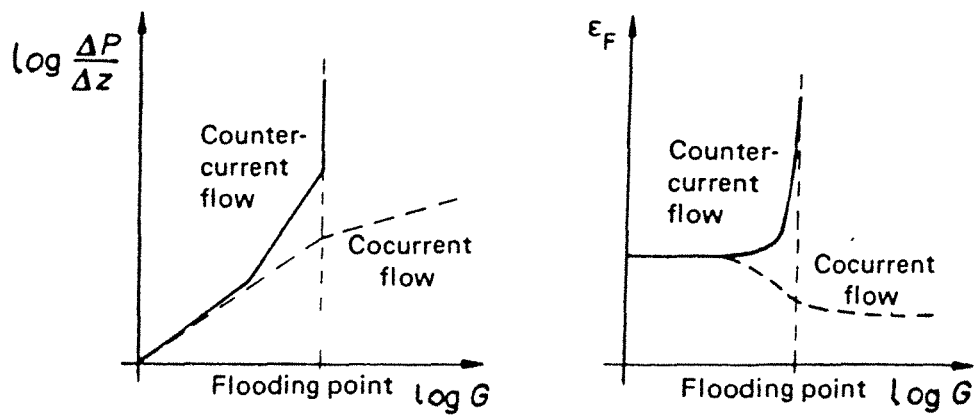


FIGURE 2.9. Comparaison de la perte de pression et la rétention de liquide dans les réacteurs à co-courant descendant et à contre-courant (Hofmann 1978).

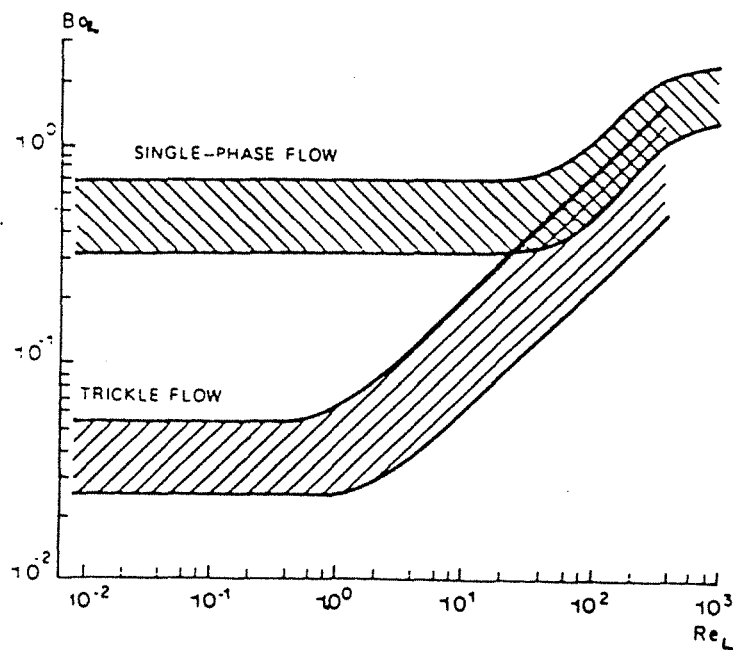


FIGURE 2.10. Variation du coefficient de dispersion axiale du liquide avec le débit de cette phase, dans le cas du RCLFCD (Gierman 1988).

2.1.3 LA DISPERSION AXIALE

Différents phénomènes sont à l'origine des déviations de l'écoulement des phases par rapport à l'écoulement piston idéal : la non-uniformité des profils de vitesse, la turbulence dans l'écoulement, la dispersion aléatoire due à la tortuosité du lit, la présence de chemins préférentiels, la présence de zones de liquide stagnant, etc.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans la littérature pour rendre compte de ces déviations (Shah 1979, Hofmann 1977, Schwartz 1973, Crine et L'Homme 1982) : piston-dispersif, piston avec échange entre les zones dynamiques et stagnantes du liquide, piston-dispersif avec échange, retard aléatoire, etc. Différentes revues sur ces modèles ainsi que sur leurs avantages et inconvénients ont été faites (Hofmann 1977, Crine et L'Homme 1982, Gianetto et Specchia 1992). Bien que les modèles les plus complexes représentent avec plus de précision les phénomènes physiques de l'écoulement des fluides, leur application est limitée à cause du manque d'information pour l'estimation des différents paramètres.

Le modèle piston-dispersif est le plus simple et le plus populaire de ces modèles. Dans ce modèle, les déviations à l'écoulement piston sont prises en compte par un terme de dispersion (de la forme de la loi de Fick) ajouté aux équations de bilan correspondant à l'écoulement piston :

$$D_Z \frac{d^2 C_L}{dZ^2} + U_L \frac{dC}{dZ} = S_A$$

Le terme S_A prend en compte les changements dus aux transferts de matière et à la réaction chimique. Le coefficient D_Z est couramment appelé coefficient de dispersion axiale ; il est représenté généralement sous la forme d'un nombre adimensionnel qui le relie à la vitesse superficielle du fluide et à

une dimension caractéristique, qui est soit la taille de la particule (nombre de Bodenstein), soit la longueur du réacteur (nombre de Peclet) :

$$Bo_F = \frac{U_F D_p}{D_z} \quad ; \quad Pe_F = \frac{U_F Z_B}{D_z}$$

En général, la dispersion axiale du liquide décroît avec le débit de cette phase. Sa valeur est indépendante du débit du gaz dans le cas de l'écoulement ruisselant à co-courant vers le bas, mais elle est affectée par le débit gazeux dans l'écoulement ascendant (Shah 1979, Cassanello et al. 1992, Van Gelder et Westerterp 1990).

La variation typique de la dispersion axiale dans le liquide avec le débit de cette phase est montrée dans la figure 2.10, pour l'écoulement à co-courant descendant. On peut voir que la dispersion est plus importante pour de faibles débits de liquide (régime ruisselant), que pour les vitesses de liquide élevées (régime pulsé). Dans ce dernier régime, la valeur de la dispersion se rapproche de celle observée dans l'écoulement monophasique de liquide.

Les effets de dispersion dans le gaz sont moins importants que dans le liquide ; d'une part, la dispersion dans la phase gazeuse est plus faible, et d'autre part, les profils de concentration dans cette phase sont, en général, plus plats (Goto et al. 1977).

Plusieurs corrélations empiriques ont été proposées pour le calcul de la dispersion axiale ou du nombre de Bodenstein dans les différents sens d'écoulement (Goto et al. 1977, Shah 1979). Une comparaison faite par Goto et al. (1977) montre des différences importantes entre les résultats des différentes corrélations. D'autre part, une dispersion importante dans les mesures de la dispersion axiale a été observée dans différentes études (Satterfield 1975, Hofmann 1978).

La plupart des auteurs signalent que l'influence de la dispersion axiale sur la performance du réacteur est d'ordre secondaire, les effets des déviations à l'écoulement piston ne deviennent

significatives que pour des réacteurs courts et pour des conversions élevées (Hofmann 1978, Trambouze 1984). Mears (1971) présente un critère selon lequel l'influence de la dispersion axiale du liquide sur la conversion pour des réactions simples, d'ordre n , avec réactif limitant dans la phase liquide, peut être négligée si :

$$\frac{Z}{D_p} > \frac{20n}{Pe_L} \ln \frac{C_{in}}{C_{out}}$$

Selon ce critère, la longueur minimale du réacteur nécessaire pour que les effets de dispersion deviennent négligeables dépend de l'ordre de la réaction n , de la taille des particules et de la conversion totale dans le réacteur.

2.1.4 TAUX DE MOUILLAGE EXTERNE

Un phénomène de mouillage incomplet de la surface des particules peut se présenter pour de faibles débits de liquide dans le cas de l'écoulement descendant du liquide (opération à co-courant descendant ou à contre-courant). On peut faire la distinction entre le mouillage interne et externe, selon que l'on fait référence à la surface à l'intérieur des pores ou à la surface externe des particules. En général, grâce aux forces de capillarité, le mouillage interne est total, sauf dans le cas de réactions fortement exothermiques (Herskowitz et Smith 1983).

Le taux de mouillage externe (f_w), exprimé comme le rapport entre la surface effectivement irriguée et la surface externe du solide, augmente avec le débit de liquide. Pour des valeurs élevées du débit de liquide (débit massique $L > 5 - 10 \text{ kg/m}^2/\text{s}$), le mouillage des particules est total (Satterfield 1975, Mills et Dudukovic 1981, Lakota et Levec 1990).

Le mouillage des particules est meilleur pour des liquides ayant une viscosité élevée ou une tension superficielle plus faible. Il dépend aussi de la forme et de la taille des particules. Il existe un

désaccord sur l'influence de la vitesse du gaz sur la valeur du taux de mouillage externe. Les résultats de Herskowitz et Mosseri (1983) indiquent une forte influence du débit de gaz. Selon cette étude, le taux de mouillage diminue avec le débit de gaz ; l'influence du débit de liquide est plus importante pour de forts débits de gaz. D'autre part, d'après les résultats de Lakota et Levec (1990) et Leung et al. (1987), le débit de gaz semble ne pas affecter la valeur de f_w .

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la mesure du taux de mouillage externe des particules :

- Le traçage du liquide, en utilisant soit deux traceurs, l'un adsorbant et l'autre non adsorbant (Mills et Dudukovic 1981), soit un seul traceur en comparant les résultats obtenus dans une colonne noyée et dans un réacteur à écoulement biphasique.
- L'utilisation de réactions test, comme par exemple la réaction d'oxydation de SO_2 (Mata et Smith 1981) ou celle d'hydrogénation de α -méthyl styrène (Herskowitz et Smith 1978), dont la cinétique et les phénomènes de diffusion intraparticulaire sont bien connus, permettant de déterminer le taux de mouillage à partir de données de conversion (Herskowitz 1979, Mata et Smith 1981, Leung et al. 1987, Mills et al. 1984). La difficulté de cette méthode réside dans l'imprécision de l'estimation des autres paramètres qui influencent la conversion (coefficients de transfert de masse) et des approximations faites dans le calcul de l'efficacité du grain dans des conditions de mouillage incomplet (voir section 2.3.3) (Leung et al. 1987).
- Récemment, Lakota et Levec (1990) ont calculé des valeurs de f_w comme le rapport entre les coefficients volumétriques de transfert de masse liquide-solide dans le cas d'écoulement ruisselant et d'écoulement monophasique de liquide à des conditions identiques de vitesse réelle de liquide.

Il faut indiquer que le concept de mouillage externe implique que toutes les particules sont effectivement irriguées et que le taux d'irrigation est le même pour chacune d'elles. Celle-ci est

évidemment une représentation idéaliste ; comme on le verra plus loin (chapitre 5), les hétérogénéités dans l'irrigation peuvent comprendre plusieurs particules.

Une comparaison présentée par Lakota et Levec (1990) montre une dispersion importante dans les résultats des différents auteurs (figure 2.11). Parmi les facteurs qui peuvent être à l'origine de ce désaccord, on peut citer les différences entre les méthodes de mesure utilisées et éventuellement l'existence des phénomènes de mauvaise distribution ou de ségrégation des fluides.

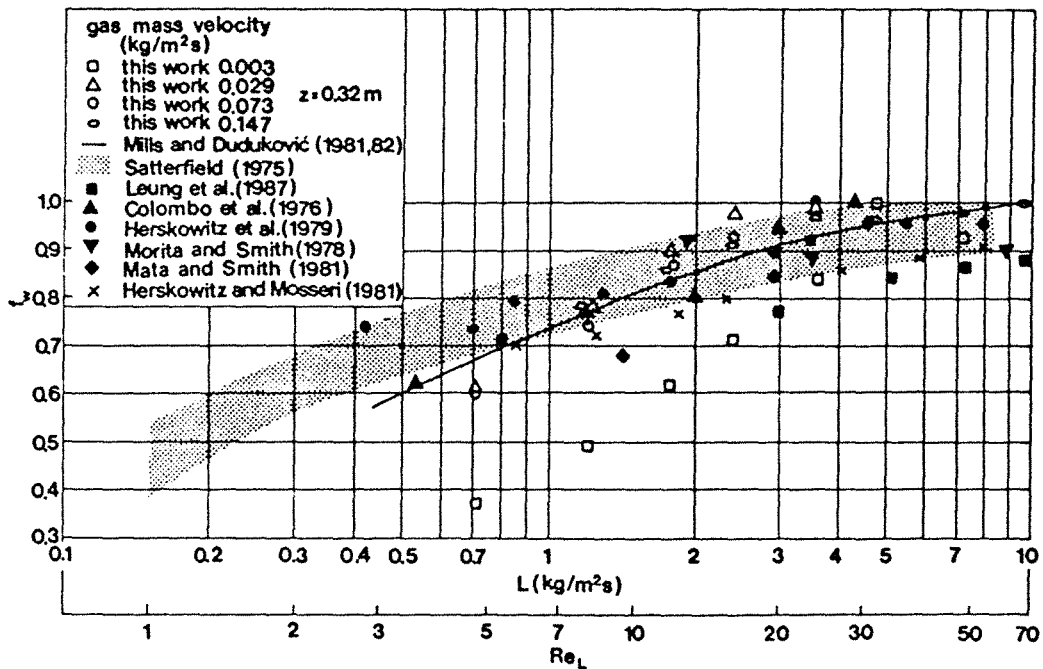


FIGURE 2.11. Variation du taux de mouillage externe avec le débit du liquide dans un RCLFCD. Comparaison des résultats de différentes études (Lakota et Levec 1990).

2.2. LE TRANSFERT DE MATIERE

Comme il a déjà été dit dans la première partie de cette étude, plusieurs étapes de transfert de masse doivent s'effectuer avant que la réaction, dans les sites actifs du catalyseur, ne se réalise. On trouve le transfert entre le gaz et le liquide, avec des résistances au transfert de matière du côté gaz et du côté liquide, le transfert entre le liquide et le solide, et le transfert entre le gaz et le solide dans les cas où le mouillage de la particule est incomplet. La diffusion à l'intérieur des pores du catalyseur sera traitée plus loin.

L'importance d'une étape de transfert peut être évaluée en estimant la différence de concentration en réactif limitant au niveau de l'interface en question (Satterfield 1975, Koros 1981). Selon Satterfield (1970, 1975), la résistance globale au transfert de matière gaz-liquide et liquide-solide pourra être négligée (la différence entre la concentration à la surface externe du solide et celle correspondant au liquide en équilibre avec la phase gazeuse est inférieure à 5%), si l'inégalité suivante est satisfaite :

$$\frac{10 D_p r_G (1 - \epsilon)}{C_G/H} < \left[\frac{1}{K_L} + \frac{1}{k_{LS}} \right]^{-1}$$

De la même manière pour le transfert entre le liquide et le solide :

$$\frac{10 D_p r_G (1 - \epsilon)}{C_L} < k_{LS}$$

2.2.1 TRANSFERT DE MATIERE GAZ - LIQUIDE

D'après la théorie des deux films, le transfert de masse entre le gaz et le liquide peut être exprimé de la manière suivante :

$$N_{GL} = k_{GLG} a_{GL}(C_G - C_G^*) = k_{GLL} a_{GL}(C_L^* - C_L)$$

Où k_{GLG} et k_{GLL} (m/s) sont les coefficients de transfert de matière gaz-liquide côté gaz et côté liquide respectivement, le terme a_{GL} (m^{-1}) correspond à l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide. Généralement, on exprime le produit du coefficient de transfert de masse par la valeur de l'aire interfaciale comme le coefficient volumétrique de transfert de matière. Les termes C_G^* et C_L^* se réfèrent aux concentrations à l'interface. Normalement, l'hypothèse de l'équilibre entre ces deux variables est acceptée, on a donc :

$$C_G^* = H C_L^*$$

Où H représente le coefficient d'équilibre entre le gaz et le liquide. On peut définir un coefficient global, K_L , basé sur les concentrations dans la phase liquide, qui relie le transfert de masse aux concentrations dans le sein de chacune des phases :

$$N_{GL} = K_L a_{GL} (C_G/H - C_L)$$

La relation entre le coefficient global et les coefficients de chaque côté de l'interface est :

$$\frac{1}{K_L a_{GL}} = \frac{1}{H * (ka)_{GLG}} + \frac{1}{(ka)_{GLL}}$$

La valeur du coefficient d'équilibre H détermine l'importance relative de la résistance au transfert de masse de chaque côté de l'interface. Ainsi, pour des composants gazeux peu solubles (ou très volatiles) comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote, la constante d'équilibre étant élevée, le transfert de masse sera contrôlé par le coefficient côté liquide. Dans le cas de composants très solubles (ou peu volatils), ce sera le coefficient de transfert côté gaz qui déterminera le transfert gaz-liquide. C'est le cas de l'ammoniac, du dioxyde de soufre ou de l'acide chlorhydrique.

Les principales méthodes pour la détermination des coefficients de transfert de masse gaz-liquide sont (Goto et al. 1977, Charpentier 1981, Euzen et al. 1993):

- Absorption ou désorption d'un soluté gazeux dans un liquide sans réaction chimique. Le choix d'un composant volatil ou peu volatil permettra la mesure du coefficient côté liquide ou côté gaz respectivement.
- Par mesure d'une réaction chimique qui se déroule à l'interface gaz-liquide. Pour la mesure de k_{GLG} , une réaction instantanée doit être utilisée, tandis que pour k_{GLL} , elle doit être lente à l'interface mais rapide au sein du liquide. Il semble que cette méthode soit la manière la plus fiable de déterminer les coefficients de transfert de matière gaz-liquide (Wild et al. 1992).

Deux types de corrélations pour l'estimation des coefficients de transfert de masse gaz-liquide ont été utilisés dans la littérature. Les premières sont des expressions empiriques dimensionnelles ou adimensionnelles qui relient la valeur du coefficient aux variables opératoires, propriétés des fluides et caractéristiques du lit. La deuxième approche consiste à corréler la valeur du coefficient de transfert à l'énergie dissipée, c'est à dire, à la perte de charge dans le réacteur.

Les corrélations de type énergétique sont particulièrement adaptées au régime de haute interaction où la perte de pression est importante. Elles ont l'avantage de regrouper des phénomènes

différents qui influent sur le transfert de masse dans le seul paramètre de la perte de charge, grandeur aisément mesurable. D'autre part, elles présentent l'inconvénient d'une imprécision supplémentaire lorsqu'une corrélation doit être utilisée pour l'estimation de la perte de pression.

En général, les coefficients de transfert de masse côté gaz et côté liquide augmentent avec le débit des phases. Le transfert de matière gaz-liquide est plus important dans le régime à forte interaction que dans celui à faible interaction.

2.2.1.1 Transfert de matière gaz-liquide dans le RCLFCD

En ce qui concerne le coefficient de transfert de masse côté liquide, Morsi (1982,1989) et Morsi et al. (1982) indiquent que sa valeur augmente de façon importante avec la viscosité du liquide à débits constants des fluides. Des résultats plus récents (Wild et al. 1992, Larachi 1991) montrent que l'aire interfaciale gaz-liquide augmente avec la viscosité du liquide.

En ce qui concerne l'effet de la pression, Larachi (1991) et Larachi et al. (1992) ont trouvé que a_{LG} et $(k_a)_{GLL}$ diminuent quand la pression augmente pour des débits massiques de gaz constants. Pour des faibles vitesses superficielles du gaz ($U_G < 2$ cm/s), $(k_a)_{GLL}$ ne dépend pratiquement pas de la pression ; dans ce cas, la valeur de ce coefficient peut être mesurée à des pressions plus basses.

Pour le coefficient de transfert de masse côté gaz, Yaïci (1985) et Yaïci et al. (1988) indiquent que sa valeur dépend fortement du débit de gaz. Le débit de liquide n'affecte pas de façon appréciable ce coefficient.

Une récapitulation approfondie des corrélations empiriques pour les coefficients de transfert de matière côté gaz et côté liquide pour l'écoulement à co-courant descendant a été faite par Ellman (1988).

Cet auteur a aussi proposé des corrélations qui sont jusqu'à présent celles qui couvrent le plus large domaine des conditions opératoires et des propriétés des fluides.

Une récente comparaison réalisée par Wild et al. (1992) indique qu'entre les corrélations testées, les corrélations d'Ellmann (1988) pour le coefficient côté liquide et la corrélation de Yaïci (1985) pour le coefficient côté gaz, donnent les meilleures prédictions, mais qu'il subsiste une très forte incertitude pour l'évaluation de ces coefficients.

2.2.1.2 Transfert de matière gaz-liquide dans le RCLFCA

Très peu d'études concernant le transfert de matière dans l'écoulement co-courant ascendant ont été publiées. Les résultats de Saada (1972) montrent que le débit de liquide a une forte influence sur la valeur du coefficient volumétrique côté liquide. L'effet du débit de gaz est important seulement dans le régime de haute interaction.

Plus récemment, Lara (1992) et Lara et al. (1992) ont présenté des mesures de $(ka)_{GLL}$ et de a_{LG} dans le RCLFCA en utilisant la technique d'absorption avec réaction chimique. Leurs résultats montrent que $(ka)_{GLL}$ et a_{LG} sont fonctions croissantes des vitesses des fluides et décroissantes de la taille des particules. On peut voir aussi dans ces études que bien que a_{LG} augmente avec la viscosité du liquide, la valeur du coefficient volumétrique $(ka)_{GLL}$ semble à peu près indépendante de la viscosité.

Specchia et al. (1974) ont mesuré le coefficient de transfert côté liquide dans le régime de forte interaction utilisant le garnissage typiquement employé dans les opérations d'absorption. Ils ont trouvé que dans ce régime, la valeur de $(ka)_{GLL}$ est plus importante dans le cas d'écoulement à co-courant vers le haut que dans le cas d'écoulement descendant. La figure 2.12 montre les résultats obtenus par Specchia et al.

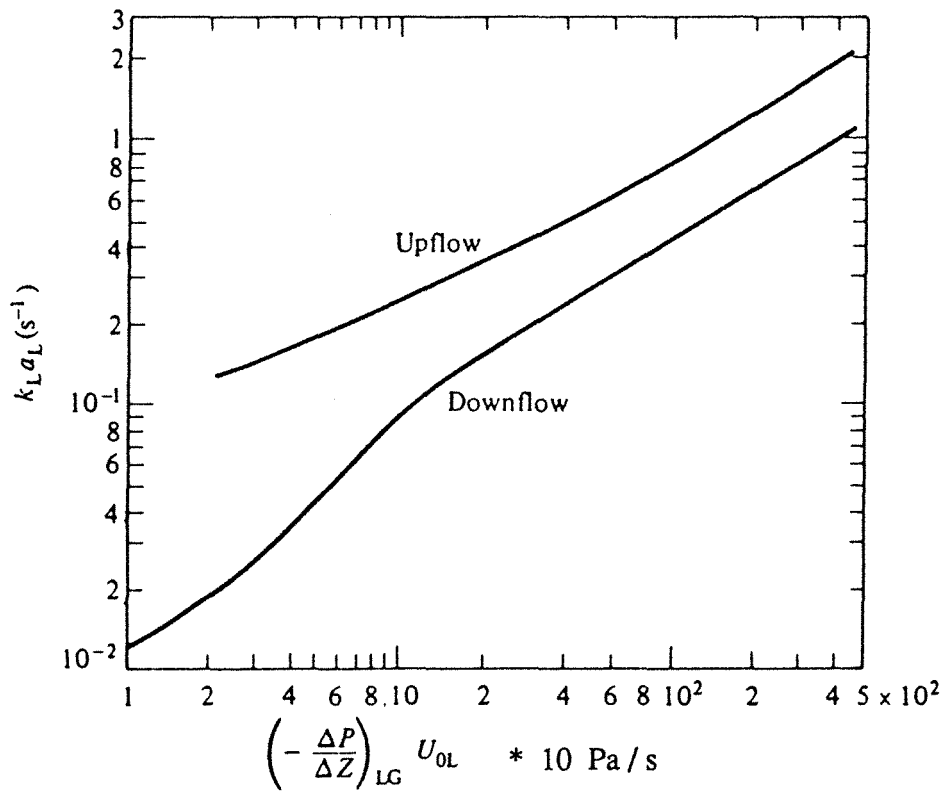


FIGURE 2.12. Comparaison de la valeur de $(ka)_{\text{GLL}}$ dans le régime de haute interaction pour les dispositions à co-courant ascendant et descendant (Specchia et al. 1974).

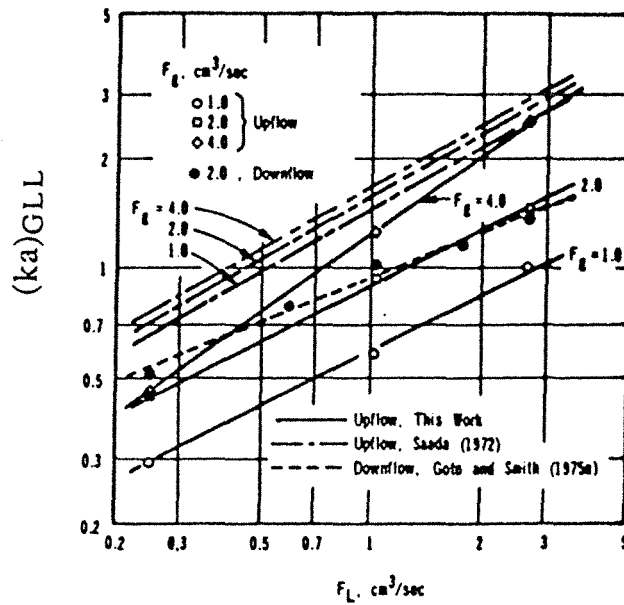


FIGURE 2.13. Comparaison de la valeur de $(ka)_{\text{GLL}}$ à des faibles débits des fluides pour les dispositions à co-courant ascendant et descendant (Goto et al. 1975).

Des mesures de $(k_a)_{\text{GLL}}$ ont été faites par Goto et al. (1975) pour de faibles débits des phases (régime à bulles). Ils indiquent que dans ces conditions, il n'existe pas une grande différence entre les valeurs de ce coefficient pour les dispositions à co-courant ascendant et descendant (voir figure 2.13). Selon ces résultats, $(k_a)_{\text{GLL}}$ est plus important dans le cas ascendant pour les plus forts débits des fluides, mais sa valeur est plus petite dans l'écoulement vers le haut pour les débits les plus faibles.

A notre connaissance, il n'existe pas d'études concernant le coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté gaz dans cette disposition d'écoulement.

2.2.1.3 Transfert de matière gaz-liquide dans le RCLFCC

De nombreuses études ont été faites sur le transfert de masse gaz-liquide dans l'écoulement à contre-courant pour les conditions propres aux opérations d'absorption. Les corrélations proposées par Onda (1967) semblent être les plus générales et sont les plus souvent recommandées.

Par contre, il n'existe pas de corrélations pour les conditions du réacteur à lit fixe catalytique à contre-courant. Charpentier (1976) et Shah (1979) indiquent que dans le régime ruisselant, les valeurs de $(k_a)_{\text{GLL}}$ pour l'opération à contre-courant sont du même ordre de grandeur que pour le cas à co-courant vers le bas aux mêmes conditions d'opération. Une conclusion semblable peut être tirée de la comparaison faite par Goto et al. (1977) entre les corrélations proposées dans la littérature pour les deux sens d'écoulement.

2.2.2 TRANSFERT DE MATIERE GAZ-SOLIDE

Comme il a été dit dans des sections précédentes, dans des conditions de mouillage incomplet des particules, le réactif gazeux peut être transféré directement du sein du gaz à la surface du solide. A notre connaissance, seulement une étude concernant le transfert gaz-solide dans l'écoulement à co-courant descendant a été publiée (Pan et al. 1984). Dans cette étude, la valeur du coefficient volumétrique de transfert gaz-solide $(ka)_{GS}$ est estimée à partir des données de conversion obtenues dans des conditions de mouillage incomplet. Ces résultats indiquent que la valeur de $(ka)_{GS}$ est nettement plus grande (un ordre de grandeur) que les valeurs de $(ka)_{GLG}$ dans les mêmes conditions.

Généralement, la résistance au transfert gaz-solide est considérée négligeable. La concentration dans la mince couche liquide sur la zone non irriguée peut être considérée comme la valeur correspondant à l'équilibre avec la concentration de réactif au sein du gaz (Herskowitz et al. 1979, Herskowitz 1983, Goto et al. 1981, Mata 1981). Cette approximation semble être justifiée si l'on tient compte des hautes valeurs du coefficient $(ka)_{GS}$ déterminées par Pan et al.

2.2.3 TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-SOLIDE

Plusieurs revues ont été faites dans la littérature concernant le transfert de masse liquide-solide (Satterfield et al. 1978, Specchia et al. 1978, Shah 1979, Rao et Drinkenburg 1985, Levec et Lakota 1992).

Les principales méthodes pour la détermination du coefficient de transfert liquide-solide sont :

- Dissolution d'un solide peu soluble.

- Méthodes électrochimiques qui mesurent l'intensité de courant diffusionnel vers une particule fonctionnant comme électrode.
- Adsorption d'un composant par une résine échangeuse d'ions utilisée comme lit.
- Utilisation d'une réaction test.

Il n'existe pas d'accord sur l'influence de la méthode de mesure sur la valeur de $(ka)_{LS}$. On pense que la méthode électrochimique donne des valeurs plus importantes à cause de l'influence de la rétention stagnante de liquide.

En général, le coefficient de transfert liquide-solide augmente avec les débits du liquide et du gaz. La taille des particules a une influence importante sur la valeur de $(ka)_{LS}$: elle est plus importante pour des particules de plus petite taille (Satterfield et al. 1978, Goto et al. 1975, Rao et Drinkenburg 1985b, Mochizuki 1982).

Le phénomène de mouillage incomplet des particules, rencontré pour de faibles débits de liquide dans l'écoulement descendant du liquide, affecte le transfert de masse liquide-solide puisqu'il diminue l'aire interfaciale disponible pour le transfert. Ce phénomène est pris en compte soit implicitement dans les corrélations, soit indépendamment par l'intermédiaire d'une valeur du taux de mouillage externe (Tan et Smith 1981, Latifi 1988, Latifi et al. 1988, Lakota et Levec 1990).

2.2.3.1 Transfert de matière liquide-solide dans le RCLFCD

La valeur du coefficient de transfert de masse liquide solide dans le réacteur à lit fixe co-courant descendant augmente avec le débit de liquide. Une augmentation importante de ce coefficient a été observée dans la transition entre le régime de faible interaction et le régime de haute interaction. Plusieurs auteurs (Specchia et al.

1978, Rao et Drinkenburg 1985b, Lakota et Levec 1990) ont trouvé que la dépendance de $(ka)_{LS}$ avec la vitesse du liquide est bien représentée par un nombre de Reynolds modifié qui prend en compte la valeur de la vitesse réelle du liquide (U_L/ε_L).

En ce qui concerne la vitesse du gaz, on peut dire qu'elle n'affecte pas de façon appréciable la valeur de $(ka)_{LS}$ dans le régime de faible interaction, mais que son influence devient importante dans le régime pulsé (Storck et al. 1986, Goto et Smith 1975). Des mesures de la valeur du coefficient de transfert liquide-solide pour des liquides organiques avec des nombres de Schmidt élevés (Latifi 1988) montrent que la valeur de $(ka)_{LS}$ est similaire pour des liquides de grand ou petit nombre de Schmidt.

2.2.3.2 Transfert de matière liquide-solide dans le RCLFCA

Contrairement au cas du co-courant descendant, on a signalé dans la littérature une forte influence du débit de gaz (en plus de celle du débit liquide) sur la valeur du coefficient de transfert liquide-solide dans le cas de l'écoulement ascendant (Specchia et al. 1978, Mochizuki 1981, Goto et al. 1975, Storck et al. 1986).

Les résultats obtenus par Specchia et al. (1978) dans le régime de forte interaction et la zone de transition montrent que la valeur de $(ka)_{LS}$ dans le cas du co-courant ascendant est plus grande que dans le cas descendant. Cette différence est plus importante pour des vitesses de liquide plus faibles. La figure 2.14 montre les résultats présentés par Specchia et al.

Storck et al. (1986) ont effectué des mesures de $(ka)_{LS}$ dans les sens ascendant et descendant de l'écoulement à co-courant, avec la technique électrochimique. Leurs résultats montrent que les valeurs de $(ka)_{LS}$ pour le régime à bulles à co-courant ascendant sont plus importantes que celles obtenues dans le régime ruisselant à co-courant descendant. Cette différence est principalement due à l'effet du débit du gaz sur la valeur de $(ka)_{LS}$ dans l'écoulement à co-courant ascendant.

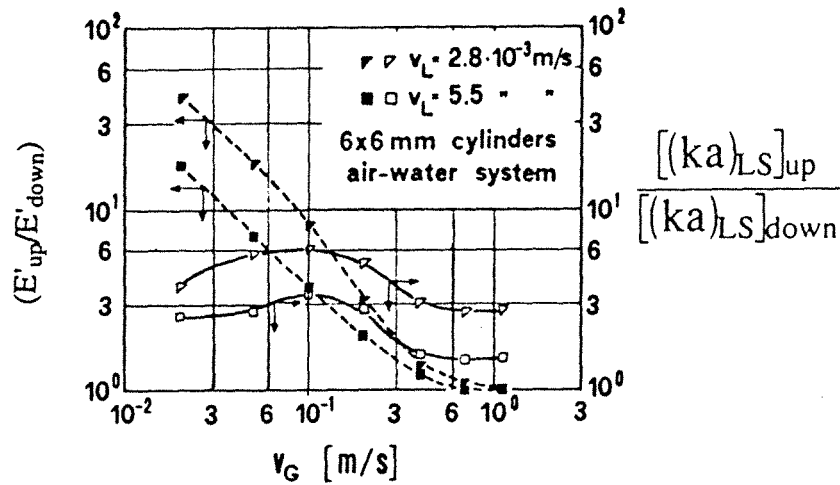


FIGURE 2.14. Comparaison de la valeur de $(ka)_{LS}$ dans le régime de haute interaction pour les dispositions à co-courant ascendant et descendant (Specchia et al. 1978). $E' = (\Delta P / \Delta Z) (U_G + U_L)$

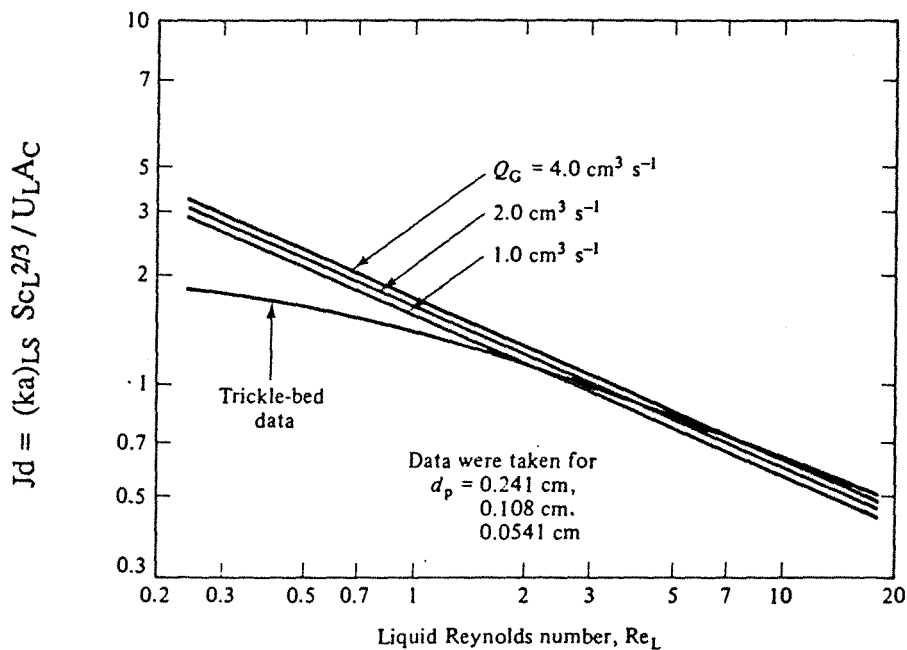


FIGURE 2.15. Comparaison de la valeur de $(ka)_{LS}$ à faibles débits des fluides pour les dispositions à co-courant descendant et ascendant (Goto et al. 1975).

D'autre part, Goto et al. (1975) ont trouvé que dans le régime de faible interaction à de faibles débits des phases, la valeur du coefficient de transfert de masse liquide-solide est similaire dans les cas de co-courant ascendant et descendant (voir figure 2.15). La valeur de $(ka)_{LS}$ est néanmoins plus importante dans le cas ascendant pour les plus forts débits de gaz à débits de liquide faibles, ce qui est en accord avec les résultats de Specchia et al. et de Storck et al.

Yoshikawa et al. (1981) ont aussi trouvé des valeurs comparables du coefficient liquide-solide dans les dispositions ascendante et descendante dans le régime de faible interaction. Ces auteurs proposent une corrélation unifiée pour l'estimation de $(ka)_{LS}$ pour les deux dispositions du sens d'écoulement, de même que pour le cas d'écoulement monophasique de liquide.

Mochizuki (1981), sur la base des résultats de différents auteurs, a établi trois zones où la dépendance de $(ka)_{LS}$ avec le débit de liquide est différente. Les limites de ces zones sont, entre autres, fonction de la taille des particules. Dans la zone dite pseudomonophasique, pour les plus faibles débits des phases, les valeurs de $(ka)_{LS}$ dans l'écoulement biphasique ascendant sont similaires à celles obtenues dans l'écoulement monophasique de liquide, en accord avec les résultats de Yoshikawa et al.

2.2.3.3 Transfert de matière liquide-solide dans le RCLFCC

Il n'existe pas de données sur le coefficient de transfert de masse liquide-solide dans le cas d'écoulement à contre-courant de gaz et liquide. Deux observations peuvent être faites sur le $(ka)_{LS}$ dans le cas d'écoulement à co-courant :

- Dans l'écoulement à co-courant descendant, la valeur du coefficient de transfert de matière liquide-solide, dans le régime de faible interaction, n'est pratiquement pas affectée par le débit de gaz.

- Pour les faibles débits de phases, la valeur de $(ka)_{LS}$ est similaire pour les écoulements à co-courant ascendant et descendant.

On peut donc conclure que l'estimation de $(ka)_{LS}$ dans l'écoulement à contre-courant à partir des corrélations proposées pour l'écoulement à co-courant dans le régime de faible interaction peut être une approximation acceptable.

2.3 LES PHENOMENES DE TRANSFERT A L'INTERIEUR DE LA PARTICULE

Les catalyseurs solides, sous forme de particules poreuses, ont l'avantage d'une grande surface disponible pour la réaction, par volume de réacteur, la plupart de cette surface correspondant à l'intérieur du réseau poreux du grain. Il doit y avoir une diffusion des réactifs à travers les pores du catalyseur pour atteindre les sites actifs à l'intérieur du solide. La vitesse de réaction peut donc être limitée par cette diffusion intraparticulaire.

2.3.1 L'EFFICACITE DU GRAIN DE CATALYSEUR

L'effet des résistances diffusionnelles sur la vitesse globale de la réaction est pris en compte par un facteur d'efficacité de la particule catalytique η . Ce facteur d'efficacité se définit comme le rapport entre la vitesse réelle et la vitesse de réaction que l'on observerait si la totalité du grain se trouvait aux conditions de la surface externe.

Le calcul de l'efficacité nécessite la résolution simultanée des bilans de matière de chaque espèce, avec des conditions limites prises au centre et à la surface extérieure du grain. Cette résolution fournit les profils de concentration qui permettent ensuite de calculer par intégration la vitesse effective et le facteur d'efficacité. La résolution des bilans de matière à l'intérieur du grain n'est pas toujours un problème mathématique simple.

Pour le cas des réactions simples, d'ordre un, l'efficacité peut être calculée à partir de la valeur du module de Thiele ϕ (Trambouze 1988, Froment et Bischoff 1990, Carberry et Varma 1986). La dépendance du facteur d'efficacité avec le module de Thiele s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right]$$

Le module de Thiele ϕ peut être défini comme le rapport entre la vitesse intrinsèque de réaction et la vitesse de diffusion d'espèces chimiques à l'intérieur du grain. Sa forme dépend de la cinétique intrinsèque de la réaction ; ainsi, pour une réaction irréversible d'ordre 1, le module de Thiele se définit comme :

$$\phi = \frac{V_P}{S_P} \sqrt{\frac{k_{in}}{D_{eff}}}$$

où k_{in} est la constante de vitesse de réaction définie par volume apparent de solide. D_{eff} est la diffusivité effective d'espèces chimiques dans les pores du catalyseur. Elle est définie comme une modification du coefficient de diffusion de l'espèce dans le liquide :

$$D_{eff} = \frac{D}{\tau} \varepsilon_s$$

Le facteur de tortuosité τ prend en compte les effets des changements dans la section des pores ainsi que la tortuosité des chemins formés par les pores. Généralement, sa valeur est comprise entre 2 et 4 (Satterfield 1970,1975, Trambouze 1984, Froment et Bischoff 1990, Lee 1985).

Un module de Thiele généralisé valable pour les réactions simples avec n'importe quel type de cinétique à été proposé (Bischoff 1967). Il est défini, sur la base de la concentration de réactif limitant, comme :

$$\phi = \frac{V_P r_s}{S_P} \left[2 \int_{C_0}^{C_s} D_{\text{eff}} r(C) dC \right]^{-1/2}$$

Où C_0 est la concentration au centre de la particule. Sa valeur peut être considérée comme étant égale à la concentration à l'équilibre, ou à zéro dans le cas de réactions réversibles ou irréversibles respectivement (Froment et Bischoff 1990, Lee 1985).

Un graphique de la variation de l'efficacité avec le module de Thiele est montré dans la figure 2.16. On peut observer que pour de faibles valeurs de ϕ la valeur de l'efficacité est proche de l'unité, c'est à dire, les effets de la diffusion intraparticulaire ne sont pas importants. La valeur de η décroît avec l'augmentation du module de Thiele. Dans la zone des fortes limitations diffusionnelles ($\phi > 3$), on vérifie la relation $\eta \phi = 1$.

Un critère pour dégager l'importance de la diffusion intraparticulaire sur la vitesse de réaction a été proposé (Weisz-Prater 1954). Selon ce critère, les effets de diffusion peuvent être négligés si :

$$\frac{r_G (V_P/S_P)^2 (1-\epsilon)}{4 D_{\text{eff}} C_S} < 1$$

Bien que ce critère ait été à l'origine proposé pour une réaction irréversible d'ordre 1, Mears (1971) propose son application pour des réactions d'ordre n en changeant le 1 à droite de l'inégalité par $1/n$. Pour des réactions de cinétique inconnue, une valeur conservative, par exemple 0.1, peut être utilisée (Lee 1985).

Comme on l'a déjà signalé, l'approche du module de Thiele n'est valable que pour des réactions simples ; dans le cas de réactions multiples, le calcul d'efficacité doit être fait par la résolution des équations de bilan massique. Lee (1985) propose une méthode mathématique simplifiée qui permet le calcul des vitesses globales de réaction des réactions multiples, sans avoir besoin de résoudre les équations différentielles correspondant aux bilans massiques.

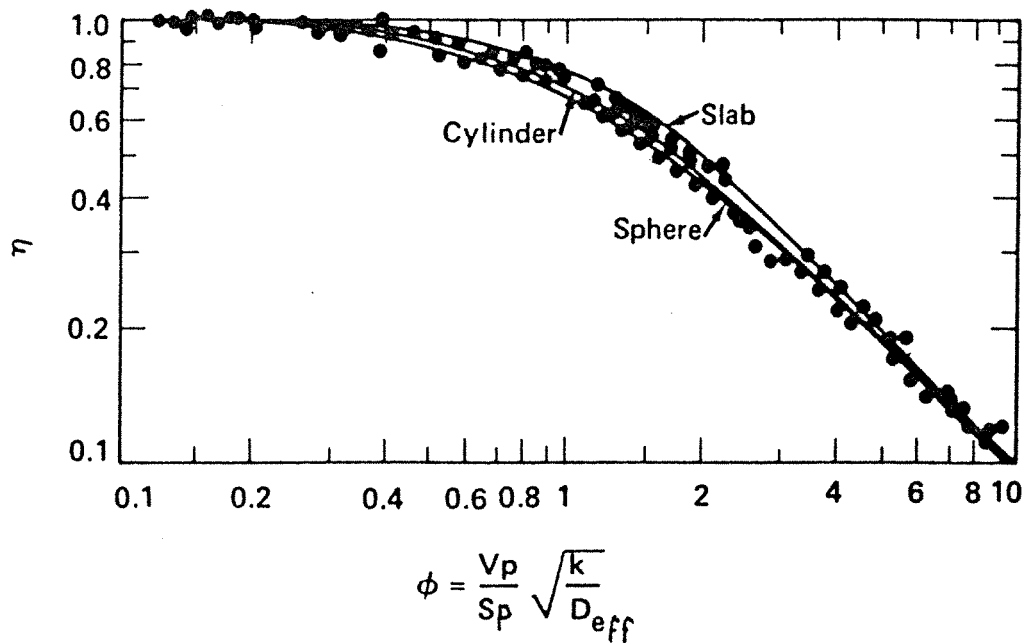


FIGURE 2.16. Variation de l'efficacité de la particule avec le module de Thiele dans le cas d'une réaction de premier ordre.

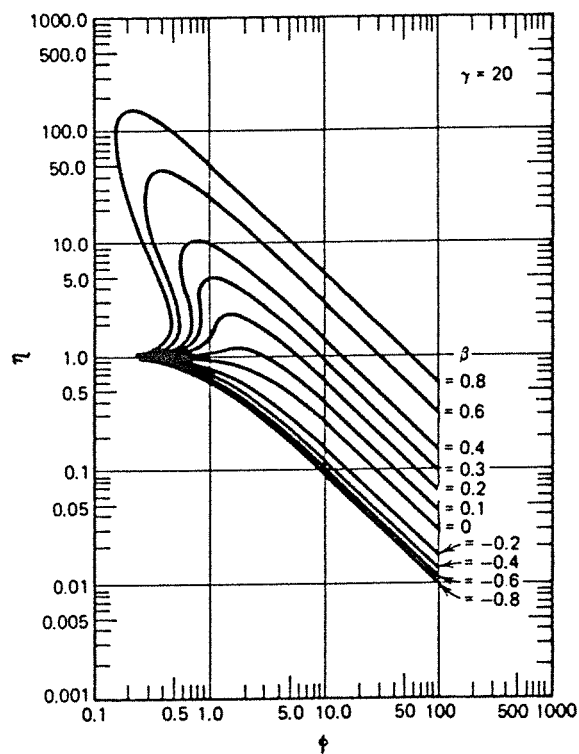


FIGURE 2.17. Variation de l'efficacité de la particule avec le module de Thiele dans le cas d'une réaction de premier ordre. Cas d'une particule non isothermique.

2.3.2 EFFETS THERMIQUES A L'INTERIEUR DU GRAIN

Lorsque la réaction chimique qui se déroule à l'intérieur du grain catalytique est fortement exothermique ou endothermique, le transfert de chaleur peut être gêné par les résistances intra- ou extraparticulaires. Il s'établira comme conséquence un gradient de température soit à l'intérieur du grain, soit à l'interface entre le solide et le fluide qui le contourne.

Deux nombres adimensionnels sont utilisés pour étudier l'influence des effets thermiques au niveau du grain de catalyseur :

$$\beta = \frac{C_s (-\Delta H_R) D_{eff}}{\lambda_{eff} T_s}$$

Le nombre de Prater :

$$\gamma = \frac{E_a}{R T_s}$$

Et le nombre d'Arrhenius :

Où ΔH_R représente la chaleur de réaction, λ_{eff} la conductibilité thermique effective du grain, et T_s la température à la surface externe. Le nombre de Prater représente l'augmentation relative maximale de température dans la particule :

$$\beta = \frac{T_o - T_s}{T_s}$$

Où T_o est la température au centre du grain.

L'efficacité dans le fonctionnement non-isotherme de la particule peut conduire à des valeurs fort différentes selon des valeurs de γ , β et ϕ . Pour des réactions exothermiques, l'effet de l'augmentation de la température à l'intérieur du grain peut être supérieur à l'effet limitatif de la diffusion à l'intérieur des particules. Le facteur d'efficacité dans ce cas sera supérieur à l'unité. De multiples états peuvent exister (voir figure 2.17), heureusement, pour des gammes de valeurs de β et ϕ assez étroites et peu communes dans la pratique (Froment et Bischoff 1990).

Liu (1969) propose une équation pour l'efficacité d'une particule non-isothermique, valable hors de la zone d'états multiples, dans le cas d'une réaction irréversible d'ordre 1 :

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \exp\left(\frac{\beta \gamma}{5}\right)$$

Où ϕ_s est le module de Thiele calculé aux conditions de la surface externe du solide.

Les valeurs de β , qui sont une indication de l'importance des effets thermiques, sont généralement faibles. La particule peut être considérée dans la plupart des cas comme isotherme (Froment et Bischoff 1990).

D'autre part, si la résistance au transfert de chaleur est importante, il existera un gradient de température entre la surface du solide et le sein du liquide environnant. Un critère pour déterminer l'importance de la résistance au transfert extragranulaire a été proposé par Mears (1971). Le gradient de température extragranulaire peut être négligé si :

$$\frac{(-\Delta H_R) r_G (D_p/6)}{h_{LS} T_L} < 0.05 \frac{R T_L}{E_a}$$

Où h_{LS} est le coefficient de transfert de chaleur liquide-solide, T_L est la température au sein du liquide.

2.3.3 EFFETS DU MOUILLAGE INCOMPLET SUR L'EFFICACITE

Les effets d'un mouillage incomplet de la particule sur la vitesse de réaction dépendent du type de réactif qui limite la réaction (figure 2.18). Si le réactif limitant est non-volatil, comme dans le cas des réactions d'hydrotraitement, la vitesse de réaction diminue avec la réduction du taux de mouillage. Ceci est dû à la réduction de l'aire disponible pour le transfert liquide-solide et aux difficultés additionnelles pour la diffusion du réactif liquide dans la totalité de

la particule. D'autre part, si le réactif limitant est volatil, comme dans les réactions d'hydrogénation ou d'oxydation, la diminution du taux de mouillage se traduit par une augmentation de la vitesse de réaction, conséquence de l'augmentation de transfert de réactif limitant à travers les zones non irriguées de la particule. L'augmentation de la vitesse de réaction sera d'autant plus importante que les résistances au transfert de matière à travers les interfaces gaz-liquide et liquide-solide sont importantes.

L'évaluation du facteur d'efficacité dans des conditions de mouillage externe incomplètes est un problème mathématique compliqué à cause de l'existence de conditions limites différentes dans les zones irriguées et non irriguées. Plusieurs modèles théoriques pour des réactions simples dans le cas de réactif limitant volatil ou non volatil et pour différentes géométries de la particule, ont été proposés (Mills et Dudukovic 1980, Herskowitz et al. 1979, Herskowitz 1981, Beaudry et al. 1987). Ces solutions plus ou moins rigoureuses sont souvent très compliquées, leur application au niveau d'un modèle du réacteur n'est pas aisée.

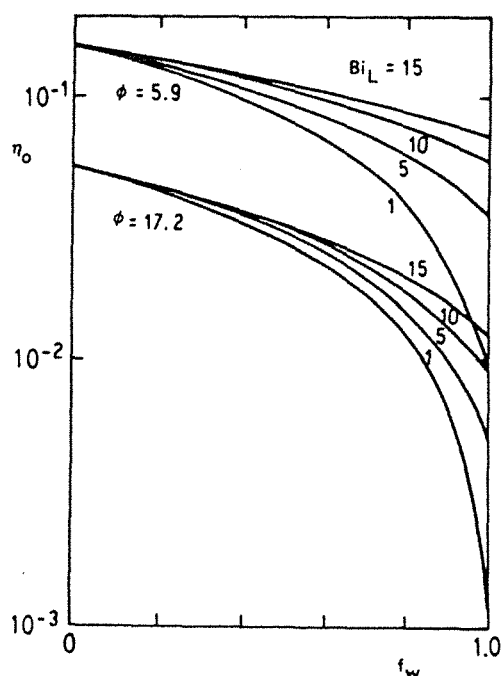
Une solution approximative, proposée par Tan et Smith (1980), consiste à calculer le facteur d'efficacité global de la particule à partir des efficacités d'une particule complètement irriguée et d'une particule non irriguée. Le facteur d'efficacité global est alors calculé comme suit :

$$\eta_o = f_w \eta_L + (1-f_w) \eta_G$$

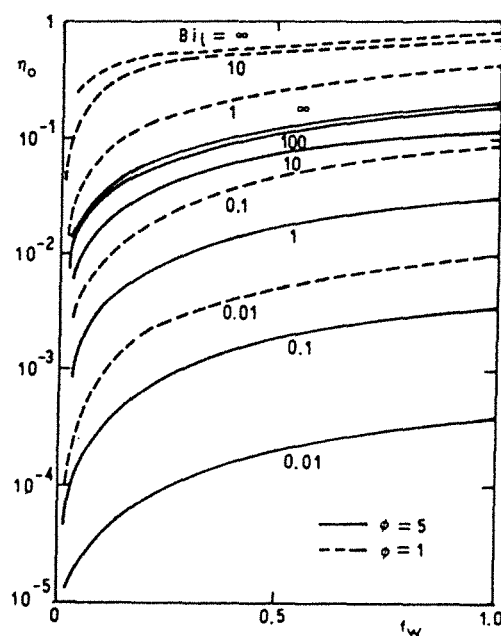
Plusieurs études ont montré que cette solution approximative représente de manière convenable les effets d'un mouillage incomplet sur la vitesse globale de réaction ; généralement, les différences entre les résultats de la solution approximative et les solutions rigoureuses représentent moins de 10% (Mills et Dudukovic 1980, Tan et Smith 1980, Mata 1980, Herskowitz 1981). Si l'on considère les inexactitudes dans l'estimation des paramètres tels que le taux de mouillage et les coefficients de transfert de masse, la solution approximative semble adéquate pour des applications pratiques.

Dans le cas où le réactif limitant est volatil, et s'il existe des résistances importantes au transfert de matière à travers le liquide et à l'intérieur de la particule (valeurs de ϕ élevées), la vitesse de réaction globale dépend fortement de la valeur du taux de mouillage, comme l'a montré Herskowitz (1983). Dans ce cas, une estimation précise du taux de mouillage est nécessaire pour une bonne estimation de la vitesse de réaction. Si le réactif limitant est volatil mais qu'il n'y a pas de résistances importantes au transfert de masse à travers le liquide ou dans le cas où le réactif limitant est non volatil, la vitesse globale de réaction est moins sensible à la variation du taux de mouillage. Lee et Smith (1982) proposent un critère pour déterminer l'existence d'un mouillage incomplet. Selon ce critère, le taux de mouillage sera inférieur à l'unité si :

$$\frac{r_G (V_P/S_P)^2 (1-\epsilon)}{D_{eff} C_L} > \frac{\phi \tanh \phi}{1 + \phi \tanh \phi / Bi_{M,L}}$$



a. Réactif limitant volatil.



b. Réactif limitant non-volatil.

FIGURE 2.18. L'efficacité globale d'une particule partiellement irriguée, influence de la valeur de f_w , ϕ et Bi_L .

TABLEAU 2.1. Corrélations pour la perte de charge et la rétention de liquide.

COCOURANT DESCENDANT																																										
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS																																								
Turpin et Huntington (1967)	Air-Eau C. alumine D _p : 7,6-8,2 mm. L : 6,5-54 Kg/m ² s G : 0,02-6,5 Kg/m ² s D _c : 0,05-0,15 m Z : 2,13 m 0,2 < Z ₁ < 500	$\ln f_{LG} = 3.457 - 1.37 \ln Z_1 + 0.0048 (\ln Z_1)^2 + 0.0414 (\ln Z_1)^3$ $f_{LG} = \frac{(\Delta P / \Delta Z)_{LG} d_e \rho_G}{2 G^2}$ $Z_1 = \frac{Re_G^{1.67}}{Re_L^{0.767}} ; d_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) D_p$																																								
Ellman (1988)	Sphères, cylindres D _p : 1,16 - 3,06 mm ε : 0,273 - 0,489 Z : 0,49 - 2 m D _c : 23 - 300 mm ρ _L : 1000 - 1146 Kg/m ³ ρ _G : 0,164 - 116,4 Kg/m ³ μ _L : 1,2.10 ⁻³ - 3,8.10 ⁻³ Pa s μ _G : 1,75.10 ⁻⁵ - 2,68.10 ⁻⁵ σ _L : 0,048 - 0,078 N/m L : 0,5 - 10 Kg/m ² s G : 10 ⁻⁴ - 0,3 Kg/m ² s	$f_{LGG} = \frac{(\Delta P / \Delta Z)_{LG} d_h \rho_G}{2 G^2}$ $f_{LGG} = A (X_G \xi_1)^j + B (X_G \xi_1)^k \quad \text{RHI}$ $f_{LGG} = c (X_G \xi_2)^m + D (X_G \xi_2)^n \quad \text{RFI}$ $\xi_1 = \frac{Re_L^{0.25} We_L^{0.2}}{(1 + 3.17 Re_L^{0.65} We_L^{0.2})^{0.1}}$ $\xi_2 = \frac{Re_L^2}{(0.001 + Re_L^{1.5})}$ <table><tr><td>A</td><td>B</td><td>C</td><td>D</td></tr><tr><td>6.96</td><td>53.27</td><td>200</td><td>85</td></tr></table> <table><tr><td>j</td><td>k</td><td>m</td><td>n</td></tr><tr><td>-2</td><td>-1.5</td><td>-1.2</td><td>-0.5</td></tr></table> $\frac{\epsilon_L}{\epsilon} = 10^k$ $k = 0.001 - \frac{R}{\xi^s}$ $\xi = X_G^{-m} Re_L^p We_L^q \left(\frac{Ac d_h}{1 - \epsilon} \right)^q$ RHI : <table><tr><td>R</td><td>S</td><td>m</td><td>n</td><td>p</td><td>q</td></tr><tr><td>0.16</td><td>0.65</td><td>0.5</td><td>-0.25</td><td>0.2</td><td>0.25</td></tr></table> RFI : <table><tr><td>R</td><td>S</td><td>m</td><td>n</td><td>p</td><td>q</td></tr><tr><td>0.42</td><td>0.48</td><td>0.5</td><td>-0.3</td><td>0.0</td><td>0.3</td></tr></table>	A	B	C	D	6.96	53.27	200	85	j	k	m	n	-2	-1.5	-1.2	-0.5	R	S	m	n	p	q	0.16	0.65	0.5	-0.25	0.2	0.25	R	S	m	n	p	q	0.42	0.48	0.5	-0.3	0.0	0.3
A	B	C	D																																							
6.96	53.27	200	85																																							
j	k	m	n																																							
-2	-1.5	-1.2	-0.5																																							
R	S	m	n	p	q																																					
0.16	0.65	0.5	-0.25	0.2	0.25																																					
R	S	m	n	p	q																																					
0.42	0.48	0.5	-0.3	0.0	0.3																																					

TABLEAU 2.1. Corrélations pour la perte de charge et la rétention de liquide (suite).

Larachi (1991)	D _p : 1,4 - 2,0 mm D _c : 2,3 cm ε : 0,35 - 0,38 ρ _L : 790 - 1200 Kg/m ³ μ _L : 0,001 - 0,074 Pa s σ _L : 0,022 - 0,074 N/m L : 1,8 - 24,5 Kg/m ² s G : 0,003 - 3 Kg/m ² s P : 0,2 - 8,1 bar Régime de faible interaction et transition	$f_{L,GG} = k^{-1.5} \left(A + \frac{B}{k^{-0.5}} \right)$ $k = X_G (Re_L We_L)^{0.25}$ $\frac{\epsilon_L}{\epsilon} = 1 - 10^{-\Gamma}$ $\Gamma = 1.22 We_L^C X_G^D Re_L^E$ <table><tr><td>A</td><td>B</td><td>C</td><td>D</td><td>E</td></tr><tr><td>31.3</td><td>17.3</td><td>0.15</td><td>0.15</td><td>0.20</td></tr></table>	A	B	C	D	E	31.3	17.3	0.15	0.15	0.20
A	B	C	D	E								
31.3	17.3	0.15	0.15	0.20								
COCOURANT ASCENDANT												
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS										
Yang (1989)	D _p : 2,4 - 2,8 mm ρ _L : 684 - 1050 Kg/m ³ μ _L : 4,1 - 41,6 mPa s σ _L : 0,022 - 0,074 N/m U _G : 0 - 0,14 m/s U _L : 0 - 0,035 m/s Régime à bulles	$\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{LG} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_f + \frac{\epsilon_L \rho_L + \epsilon_G \rho_G}{\epsilon} g$ $\log \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_f = \frac{A}{(\log \chi)^2 + B} + \log \left(\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_L + \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_G \right)$ $\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{L \text{ ou } G} = \left[63.2 \left(\frac{1-\epsilon}{Re} \right)^{0.85} + 1.07 \right] \frac{(1-\epsilon) \rho U^2}{\epsilon^3 D_p}$ $\chi = \sqrt{\frac{(\Delta P / \Delta Z)_L}{(\Delta P / \Delta Z)_G}}$ $A = 0.082 \left(\frac{\sigma_L}{\mu_L} \right)^{0.61}, \quad B = 0.099 \left(\frac{\sigma_L}{\mu_L} \right)^{0.61} \quad (\text{Liq. non Moussants})$ $A = 1.31, \quad B = 1.14 \quad (\text{Liq. moussants})$ $\epsilon - \epsilon_L = A \frac{U_G}{U_G + U_L} \quad ; \quad \frac{U_G}{U_G + U_L} \leq 0.93$ $A = 0.16 \quad (\text{liq. non moussants})$ $A = 0.28 \quad (\text{liq. moussants})$										
Turpin et Huntington (1967)	D _p : 8,0 mm U _G : 0,017 - 0,53 m/s U _L : 0,0065 - 0,054 m/s	$\ln f_{L,G} = 8.0 - 1.12 \ln Z_1 + 0.769 (\ln Z_1)^2 + 0.0152 (\ln Z_1)^3$ $f_{LG} = \frac{(\Delta P / \Delta Z)_{LG} d_c \rho_G}{2 G^2}$ $Z_1 = \frac{Re_G^{1.167} \left(\frac{\mu_W}{\mu_L} \right)^{0.9}}{Re_L^{0.767}} \quad ; \quad d_c = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) D_p$										

TABLEAU 2.1. Corrélations pour la perte de charge et la rétention de liquide (fin).

Achwal et Stepanek (1976)	D _p : 6,0 mm L : 4,0 - 70,0 Kg/m ² s G : 0,02 - 1,0 Kg/m ² s	$\varepsilon_L = \varepsilon \left(1 - \frac{1}{1 + 0.59 U_G^{-0.433} (U_L/U_G)^{.563}} \right)$
Larachi (1991)	D _p : 1,4 - 2,0 mm D _c : 2,3 cm ε : 0,35 - 0,38 ρ _L : 790 - 1200 Kg/m ³ μ _L : 0,001 - 0,074 Pa s σ _L : 0,022 - 0,074 N/m L : 1,8 - 24,5 Kg/m ² s G : 0,003 - 3 Kg/m ² s P : 0,2 - 5,1 bar Régime à bulles et pulsé	$f_{L,GG} = k \cdot 1.5 \left(A + \frac{B}{k^{-0.5}} \right)$ $k = X_G (Re_L, We_L)^{0.25}$ A B 53,4 18,2
CONTRE COURANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Leva (1953)	Corrélations proposées par Trambouze et al. (1984) Pour les opérations d'absorption et de distillation	Rélacion d'engorgement (U _G =U _{Ge}) : $\ln \pi_{1e} = 0,1117 - 4,012 \pi_2^{1/4}$ avec : $\pi_1 = \frac{F_p}{g} \frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{\rho_w}{\rho_l} \left(\frac{\mu_l}{\mu_w} \right)^{0.2} U_G^2$ $\pi_2 = \frac{U_L}{U_G} \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_G}}$ F _p : facteur spécifique pour chaque type de garnissage $F_p \approx \frac{A_c}{\varepsilon^3}$ Pour la perte de charge : $\left(\frac{\Delta P}{Z} \right) = 98 \frac{\pi_1}{\pi_{1e}} \left(A_1 + A_2 \frac{\pi_1}{\pi_{1e}} \right)$ où : $A_1 = 21,79 - 36,19 \pi_2^{1/4} + 16,6 \pi_2^{1/2}$ $A_2 = 7,06 + 10,3 \pi_2^{1/4} - 10,36 \pi_2^{1/2}$

TABLEAU 2.2. Corrélations pour la dispersion axiale des phases.

COCOURANT DESCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Hochman et Effrom (1969)	$D_p : 4.8 \text{ mm}$ $L : 0.8 - 7.0 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ Régime ruisselant	$Bo_L = 0.042 Re_L^{0.5}$ $Bo_G = 1.8 \epsilon_L Re_G^{0.7} 10^{-0.005 Re_L}$
Buffham et Rathor (1978)	$D_p : 3.0 \text{ mm}$ $D_C : 0.038 \text{ m}$ $\mu_L : 0.001 - 0.01 \text{ Pa s}$ $U_L / \epsilon_L : 0.0025 - 0.03 \text{ m/s}$	$Bo_L = 0.45 \left(\frac{U_L^2}{\epsilon_L^2 D_p g} \right)^{0.27}$
COCOURANT ASCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Stiegel et Shah (1977)	$D_p : 3.8 - 4.4 \text{ mm}$ $U_G : 0.13 - 0.75 \text{ m/s}$ $U_L : 0.0025 - 0.03 \text{ m/s}$	$Bo_L = 0.128 Re_L^{0.245} Re_G^{0.16} (Ac d_s)^{0.53}$ $d_s = \left(\frac{3}{2} \right)^{0.5} D_p$
CONTRE COURANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Sater et Levenspiel (1966)	Anneaux Raschig Selles Berl $D_p = 12.7 \text{ mm}$ $Re_L = 10 - 1000$	$Bo_G = 0.0585 (Ac D_p)^{2.58} Re_G^{0.688} 10^{-0.00295 Re_L}$ $Bo_L = 7.58 * 10^{-3} Re_L^{0.703}$
Furzer et Michell (1970)	Anneaux Raschig $D_p = 6.4 - 51 \text{ mm}$ $Re_L / \epsilon_L = 50 - 8000$	$Bo_L = 1.0 \left(\frac{Re_L}{\epsilon_L} \right)^{0.7} Ga_L^{0.32}$ $\epsilon_L = 1.295 Re_L^{0.676} Ga_L^{0.44} (Ac D_p)$

TABLEAU 2.3. Correlations pour le taux de mouillage externe, f_w .

COCOURANT DESCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
El-Hisnawi et al. (1982)	$D : 0.7 - 4.1 \text{ mm}$ $\rho_L : 656 - 1000 \text{ Kg/m}^3$ $\mu_L : 0.316 - 2.18 \text{ cP}$ $\sigma_L : 0.019 - 0.073 \text{ N/m}$ $Re_L : 0.161 - 31.9$ $Ga_L : 1.06 - 72.3 \cdot 10^4$	$f_w = 1.617 Re_L^{0.146} Ga_L^{-0.0771}$
Mills et Dudukovic (1981)	$D_p : 0.5 - 4.1$ $\varepsilon : 0.52$ $\rho_L : 650 - 1000 \text{ Kg/m}^3$ $\mu_L : 0.00032 - 0.00096 \text{ Pa.s}$ $\sigma_L : 0.022 - 0.074 \text{ N/m}$ $Re_L : 0.3 - 32$ $Fr_L : 3 \cdot 10^{-5} - 2.2 \cdot 10^{-2}$ $We_L : 3.4 \cdot 10^{-7} - 9.1 \cdot 10^{-4}$	$f_w = \tanh \left[0.664 Re_L^{0.333} Fr_L^{0.195} We_L^{0.171} \left(\frac{Ac D_p^2}{\varepsilon^2} \right)^{0.0615} \right]$

TABLEAU 2.4. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté gaz $(ka)_{GLG}$.

COCOURANT DESCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Reiss (1967)	D_p : 12,7-25,4-76,2 mm L : 40-300 Kg/m ² s G : 0,4-6 Kg/m ² s D_c : 0,08-0,10-0,41 m Z : 0,50 m ε : 0,726-0,883 O ₂ -eau, désorption NH ₃ -eau, désorption	$(ka)_{GLG} = 2.0 + 0.1 \left(\frac{E_G}{47.88} \right)^{0.666}$ $E_G = \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{LG} U_G$
Yaïci (1985)	D_p : 1,35-2,72 mm L : 0,5-10 Kg/m ² s G : 0,029-0,340 Kg/m ² s D_c : 0,05 m Z : 0,49 m ε : 0,273-0,400	$\frac{(ka)_{GLG} D_p}{Ac D_G} = 0.049 (Ac D_p)^{-0.015} Re_G^{1.08} Re_L^{0.2} Sc_G^{0.5} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^{-0.77}$ $\frac{(ka)_{GLG} D_p^2}{D_G (1 - \beta_L)} = 0.03 \left(\frac{S_p}{D_p^2} \right)^{-1.56} Re_G^{0.87} Re_L^{0.33} Sc_G^{0.5} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^{-0.67}$
Ellman (1988)	D_p : 1,16 - 3,06 mm ε : 0,273 - 0,489 Z : 0,49 - 2 m D_c : 23 - 300 mm ρ_L : 1000 - 1146 Kg/m ³ ρ_G : 0,164 - 116,4 Kg/m ³ μ_L : 1,2.10 ⁻³ - 3,8.10 ⁻³ Pa s μ_G : 1,75.10 ⁻⁵ - 2,68.10 ⁻⁵ σ_L : 0,048 - 0,078 N/m L : 0,5 - 10 Kg/m ² s G : 10 ⁻⁴ - 0,3 Kg/m ² s	$Sh'_G = 0.123 \xi_1^{0.9} : (X_G < 1.2)$ $\xi_1 = X_G^{0.5} Re_L^{0.8} We_G^{0.3} Sc_G^{0.5} \varphi^{0.25}$ $Sh'_G = 0.067 \xi_2^{1.1} : (X_G > 1.2)$ $\xi_2 = X_G^{0.5} Re_L^{0.8} We_G^{0.2} Sc_G^{0.5} \varphi^{0.25}$ $Sh'_G = \frac{(ka)_{GLG} d_h^2}{D_G} : \varphi = \left(\frac{Ac d_h}{(1 - \varepsilon)} \right)$
CONTRE COURANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Onda et al. (1967)	Re_L : 0,04 - 500,0 We_L : 1,2.10 ⁻⁸ - 0,27 Fr_L : 2,5.10 ⁻⁹ - 1,8.10 ⁻²	$\frac{(ka)_{GLG}}{D_G Ac_{aw}} = 2.0 \left(\frac{\rho_G U_G}{Ac \mu_G} \right)^{0.7} Sc_G^{1/3} (Ac D_p)^{-2.0}$ $\frac{aW}{Ac} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_G}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho_L U_L}{Ac \mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{U_L^2 Ac}{\varepsilon} \right)^{-0.05} \left(\frac{\rho_L U_L^2}{\sigma_L Ac} \right)^{0.2} \right]$

A notre connaissance il n'existe pas des corrélations pour $(ka)_{GLG}$ por le cas à co-courant ascendant

TABLEAU 2.5. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté liquide $(ka)_{GLL}$.

COCOURANT DESCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Reiss (1967)	A.R. céramique D _p : 12,7-25,4-76,2 mm L : 40-300 Kg/m ² s G : 0,4-6 Kg/m ² s D _c : 0,08-0,10-0,41 m Z : 0,50 m ε : 0,726-0,883 O ₂ -eau, désorption NH ₃ -eau, désorption	$(ka)_{GLL} = 0,017 E_L^{0,5}$ $E_L = \left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_{LG} \frac{L}{\rho_L}$ $50 < E_L < 10 \text{ W/m}^3$ $(ka)_{GLL} : (0,1-3) \text{ s}^{-1}$
Goto et al. (1975 a.b)	D _p : 0,54 - 2,4 mm L : 0,48-5,2 Kg/m ² s G : 0,005-0, 01 Kg/m ² s D _c : 0,026 m	$(ka)_{GLL} = 12906 \left(\frac{Re_L}{D_p} \right)^{0,39} Sc_L^{0,5} D_L : (D_p=0.54)$ $(ka)_{GLL} = 9081 \left(\frac{Re_L}{D_p} \right)^{0,41} Sc_L^{0,5} D_L : (D_p=2.4)$
Satterfield (1975)	Il a modifié la corrélacion de Reiss (1967)	$(ka)_{GLL} = 0,0173 \left(\frac{D_L}{2,4 \cdot 10^{-9}} \right)^{0,5} E_L^{0,5}$ $D_{O_2} \text{ dans l'eau à } 25^\circ\text{C} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ $D_L \mu_L^{0,8} = \text{constante}$
Charpentier (1976)	Il a modifié la corrélacion de Satterfield (1975) pour L < 10 kg/m ² .s (régime à faible interaction)	$(ka)_{GLL} = 0,0011 E_L \left(\frac{D_L}{2,4 \cdot 10^{-9}} \right)$ $5 < E_L < 100 \text{ W/m}^3$
Morsi et al. (1982b)	B. catalyseur D _p : 2,4 mm L : 0,04-10 Kg/m ² s G : 0,03-0,25 Kg/m ² s D _c : 0,05 m Z : 0,50 m ε : 0,385 CO ₂ /air-DEA + éthanol CO ₂ /air-DEA + éthylèneglycol	$\frac{(ka)_{GLL} Sc_L^{1/2}}{\mu_L^{1/3}} = 1.30 \left[\frac{\varepsilon \delta_{L,G}}{Ac} \right]^{1,75}$ $\delta_{L,G} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{LG} + \frac{g (\varepsilon_L \rho_L + \varepsilon_G \rho_G)}{\varepsilon}$

TABLEAU 2.5. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté liquide $(ka)_{GLL}$ (suite).

Morsi (1989)	$D_p : 2,4 \text{ mm}$ $\sigma_L : 23 - 48.10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$ $\rho_L : 805 - 1110 \text{ Kg/m}^3$ $\mu_L : 0,0015 - 0,214 \text{ Pa s}$ $L : 1,0 - 8,0 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ $G : 0,03 - 0,15 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$	$\frac{(ka)_{GLL}}{D_L^{1/2}} = 1,40 \cdot 10^{-3} \lambda_{L,G}^{1,46}$ $\lambda_{L,G} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{L,G} + g \frac{L+G}{L/\rho_L + G/\rho_G}$
Ellman (1988)	Sphères, cylindres $D_p : 1,16 - 3,06 \text{ mm}$ $\varepsilon : 0,273 - 0,489$ $Z : 0,49 - 2 \text{ m}$ $D_c : 23 - 300 \text{ mm}$ $\rho_L : 1000 - 1146 \text{ Kg/m}^3$ $\rho_G : 0,164 - 116,4 \text{ Kg/m}^3$ $\mu_L : 1,2.10^{-3} - 3,8.10^{-3} \text{ Pa s}$ $\mu_G : 1,75.10^{-5} - 2,68.10^{-5}$ $\sigma_L : 0,048 - 0,078 \text{ N/m}$ $L : 0,5 - 10 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ $G : 10^{-4} - 0,3 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$	$Sh'_L = 0,45 \xi_1^{1,3} : (X_G < 0,8)$ $\xi_1 = X_G^{0,5} Re_L^{0,8} We_L^{0,2} Sc_L^{0,5} \varphi^{0,25}$ $Sh'_L = 2,8 \cdot 10^{-4} \xi_2^{3,4} : (X_G > 1,2)$ $\xi_2 = X_G^{0,25} Re_L^{0,2} We_L^{0,2} Sc_L^{0,5} \varphi^{0,25}$ $Sh'_L = 0,091 \xi_3^{3,8} : (0,8 < X_G < 1,2)$ $\xi_3 = X_G^{0,25} Re_L^{0,2} We_L^{0,2} Sc_L^{0,3} \varphi^{0,25}$ $Sh'_L = \frac{(ka)_{GLL} d_h^2}{D_L} : \varphi = \left(\frac{Ac d_h}{(1 - \varepsilon)} \right)$
Midoux et al. (1984)	Faible interaction non moussante $G : 0,02 - 0,4 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ $L : 2 - 6 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ $D_p : 0,9 - 6,4 \text{ mm}$	$\frac{(ka)_{GLL}}{\varepsilon \sqrt{D_L}} = 890 \left(\frac{\varepsilon^2}{Ac} \frac{\zeta_{LG}}{(L/\rho_L + G/\rho_G)} \right)^{1,23}$ où : $\zeta_{LG} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{L}{\rho_L} + \frac{G}{\rho_G} \right) \frac{\Delta P}{Z} + \frac{L+G}{\varepsilon} g$
COCOURANT ASCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Specchia et al. (1974)	S.B. ; Sphères ; R.R. $D_p : 6,0 \text{ mm}$ $U_G : 0,38 - 1,26 \text{ m/s}$ $U_L : 0,0025 - 0,043 \text{ m/s}$ Régime à forte interaction	$10^3 \frac{k_{GLL} \varepsilon}{U_L} = 7,96 \left(0,102 \left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_{L,G} \frac{\varepsilon}{Ac \rho_L U_L^2} \right)^{0,275} - 9,41$ $\frac{k_{GLL}}{Ac} = 0,29 \left(0,102 \left(\frac{\Delta P}{Z} \right)_{L,G} \frac{\varepsilon}{Ac} \right)^{1,17} - 0,61$
Lara (1992)	$D_p : 1 - 3 \text{ mm}$ $G : 0,01 - 0,20 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ $L : 5 - 32 \text{ Kg/m}^2 \text{ s}$ $\mu_L : 1,3.10^{-3} - 18.10^{-3} \text{ Pa s}$	où : $\zeta_{LG} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{L}{\rho_L} + \frac{G}{\rho_G} \right) \frac{\Delta P}{Z} + \frac{L+G}{\varepsilon} g$ $(ka)_{GLL} = 1,026 D_p^{-0,51} U_L^{0,9} U_G^{0,42}$

TABLEAU 2.5. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté liquide $(ka)_{GLL}$ (fin).

Alexander et Shah (1979)	$D_p : 6,35 \text{ mm}$ $U_G : 0,0015 - 0,031 \text{ m/s}$ $U_L : 0,0009 - 0,006 \text{ m/s}$ Régime à bulles	$(ka)_{GLL} = 3,26 U_L^{0,4} U_G^{0,664}$
Saada (1972)	$D_p : 0,5 ; 0,9 ; 2,0 \text{ mm}$ $D_c : 0,045 \text{ m}$ $Re_G : 20 - 450$ $Re_L : 4 - 105$	Régime biphasique dans les pores: $\frac{(ka)_{GLL} D_p^2}{D_L} = 10,72 Re_G^{0,22} Re_L^{0,32} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^{0,33}$ Régime monophasique dans les pores: $\frac{(ka)_{GLL} D_p^2}{D_L} = 10,34 Re_G^{0,09} Re_L^{0,58} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^{0,34}$
CONTRE COURANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Onda et al. (1967)	$Re_L : 0,04 - 500,0$ $We_L : 1,2 \cdot 10^{-8} - 0,27$ $Fr_L : 2,5 \cdot 10^{-9} - 1,8 \cdot 10^{-2}$	$\frac{(ka)_{GLL}}{a_w} \left(\frac{\rho_L}{g \mu_L} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,0051 \left(\frac{\rho_L U_L}{a_w \mu_L} \right)^{\frac{2}{3}} Sc_L^{-0,5} (A_c D_p)^{0,4}$ $\frac{a_w}{A_c} = 1 - \exp \left(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0,75} \left(\frac{\rho_L U_L}{A_c \mu_L} \right)^{0,1} \left(\frac{U_L^2 A_c}{g} \right)^{-0,05} \left(\frac{\rho_L U_L^2}{A_c \sigma_L} \right)^{0,2} \right)$

TABLEAU 2.6. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière liquide-solide $(ka)_{LS}$.

COCOURANT DESCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Goto et al. (1975 a et b)	$D_p : 0,54-2,4 \text{ mm}$ $L : 0,48-5 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $G : 0-0,009 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $D_c : 0,026 \text{ m}$ $\varepsilon : 0,43-0,44$	$(ka)_{LS} = 69900 \left(\frac{Re_L}{D_p} \right)^{0,67} Sc_L^{0,33} D_L : (D_p=0,54)$ $(ka)_{LS} = 34100 \left(\frac{Re_L}{D_p} \right)^{0,56} Sc_L^{0,33} D_L : (D_p=2,4)$
Dharwadkar et al. (1977)	Résultats de : Van Krevelen et coll. (1948) Sato et coll. (1972) Goto et coll. (1975 a,b) Sylvester et coll. (1975) Lemay et coll. (1975) Hirose et coll. (1976) $0,2 < Re_L < 2400$	$Sh_L = 1,637 Re_L^{0,669} Sc_L^{0,33}$ $Sh_L = \frac{(ka)_{LS} D_p}{Ac D_L}$
Tan et al. (1980, 1982)	$D_p = 1,34-2,4-4,06 \text{ mm}$ $L : 0,62-24,1 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $G : 0,0025-0,0134 \text{ mm}$ $D_c : 0,016-0,056 \text{ m}$ $L : 0,02-0,033 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $\varepsilon_p : 0,62$	$Sh_L = 4,25 Re_L^{0,48} Sc_L^{0,33}$ $Sh_L = \frac{(ka)_{LS} D_p}{D_L \varepsilon_p Ac f_w}$
Yoshikawa et al. (1981)	$D_p: 0,46-0,65-0,92-1,3 \text{ mm}$ $L : 1-20 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $G : 0-0,17 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $D_c : 0,0258 \text{ m}$ $Z : 0,0027-0,0054 \text{ m}$ $\varepsilon : 0,371$	$\frac{Sh_L}{Sc_L^{0,33}} \varepsilon = (1 + 0,003 Re_L \sqrt{Re_G})$ $(0,765 Re_L^{0,18} + 0,365 Re_L^{0,614})$

TABLEAU 2.6. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière liquide-solide $(ka)_{LS}$ (suite).

Rao et Drinkenburg (1985 b)	$D_p : 3 - 6 \text{ mm}$ $L : 2,99-26,6 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $G : 0,07-1,16 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $D_c : 0,05 \text{ m}$ $Z : 0,3 \text{ m}$ $\varepsilon : 0,349-0,362$	Régime à faible interaction : $Sh_L = 0,24 Re_L^{0,75} Sc_L^{0,33}$ $Re_L = \frac{L \varepsilon D_p}{\varepsilon_L \mu_L}$ Régime à forte interaction : $\varepsilon Sh_L = 0,77 Re_L^{0,45} Re_G^{0,223} Sc_G^{0,33}$ $Re_L = \frac{L D_p}{\mu_L} \quad Sh_L = \frac{(ka)_{LS} D_p}{A_c D_L}$
Latifi et al. (1986, 1988)	$B. \text{ de verre} + B. \text{ de Nickel}$ $D_p : 1-4 \text{ mm}$ $L : 1,2-6,6 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $G : 0,0 - 0,53 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $D_c : 0,05 \text{ m}$ $Z : 0,75 \text{ m}$ $\varepsilon : 0,38$	$Sh_L = 1,2 Re_L^{0,533} Sc_L^{0,33}$
Lakota et al. (1990)	$D_p : 5,45 \text{ mm}$ $L : 4,7 - 28,2 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $G : 0,003 - 0,294 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ $Re'_L : 15 - 600$ Régimes à faible et à forte interaction	$Sh'_L = 0,487 \left(\frac{Re_L \varepsilon}{\varepsilon_L} \right)^{0,495} Sc_L^{1/3}$ $Sh'_L = \frac{(ka)_{LS} D_p \varepsilon}{D_L A_c (1 - \varepsilon) f_w}$
COCOURANT ASCENDANT		
AUTEUR	CONDITIONS OBSERVATIONS	CORRELATIONS
Specchia et al. (1978)	$D_p : 6,0$ $U_G : 0,012 - 1,1$ $U_L : 0,0016 - 0,017$ $Re_G / Re_L : 0,02 - 30,0$ Régime pulsé	$\ln \frac{Sh'_L}{Sh_o} = 0,48 \ln \left(10^2 \frac{Re_G}{Re_L} \right) - 0,03 \left[\ln \left(10^2 \frac{Re_G}{Re_L} \right) \right]^2 - 0,3$ $Sh_o / Sc_L^{1/3} = 2,14 Re_L^{0,5} + 0,99$ $Sh'_L = \frac{(ka)_{LS} D_p}{A_c D_L}$

TABLEAU 2.6. Corrélations pour le coefficient de transfert de matière liquide-solide $(ka)_{LS}$ (fin).

Mochizuki (1982)	$D_p : 3,0 - 6,0 \text{ mm}$ $Re'_L : 0,0 - 1000,0$ $U_G : 0,0035 - 0,085 \text{ m/s}$ $U_L : 0,0 - 0,088 \text{ m/s}$ $D_p > 3,0 \text{ mm}$ Régimes à bulles et pulsé.	$Re'_{L,c} < Re'_{L,c} : Sh'_L / Sc_L^{1/3} = D_p - 2,2$ $Re'_{L,c} < Re'_{L,c} < Re'_{L,s} : Sh'_L / Sc_L^{1/3} = 0,55 D_p Re_L^{0,14}$ $Re'_{L,s} < Re'_{L,s} : Sh'_L / Sc_L^{1/3} = 0,75 Re_L^{1/2}$ $Re'_{L,c} = 0,312 \exp(0,341 D_p)$ $Re'_{L,s} = 7,7 \exp(0,334 D_p)$ $Re'_L = \frac{d'_h U_L \rho_L}{\epsilon_L \mu_L} ; d'_h = \frac{\epsilon_L D_p}{1,5 (1 - \epsilon_L)}$ $Sh'_L = \frac{(ka)_{L,S} d'_h}{A_c D_L}$
Yoshikawa et al. (1981)	G. de résine d'échange d'ions (Amberlyst 15) $D_p : 0,46 - 0,65 - 0,92 - 1,3 \text{ mm}$ $L : 1 - 20 \text{ Kg/m}^2 \text{s}$ $G : 0 - 0,17 \text{ Kg/m}^2 \text{s}$ $D_c : 0,0258 \text{ m}$ $Z : 0,0027 - 0,0054 \text{ m}$ $\epsilon : 0,371$	$\frac{Sh_L}{Sc_L^{0,33}} \epsilon = (1 + 0,003 Re_L \sqrt{Re_G})$ $(0,765 Re_L^{0,18} + 0,365 Re_L^{0,614})$

A notre connaissance, il n'existe pas de corrélations pour l'estimation de $(ka)_{LS}$ pour l'écoulement à contre-courant.

CHAPITRE 3

LA MODELISATION DES REACTEURS A LIT FIXE AVEC ECOULEMENT DE GAZ ET DE LIQUIDE

Nous nous proposons de comparer l'influence du sens d'écoulement des fluides sur la performance du réacteur, dans les différents cas : co-courant ascendant-descendant et contre-courant. Evidemment, une comparaison valable doit prendre en compte, pour les différents sens d'écoulement, les différences rencontrées dans les phénomènes intervenant sur la performance du réacteur (transfert de masse entre phases, perte de pression, dispersion axiale, mouillage de particules, etc...). L'influence du sens de l'écoulement des phases sur ces phénomènes a été discutée dans les sections précédentes.

Les caractéristiques de la performance d'un réacteur (conversion, sélectivité ...) peuvent, d'une manière générale, être affectées à la fois par plusieurs paramètres. Il est impossible de découpler à priori (sauf pour des cas particuliers), les effets des différents paramètres. Un modèle mathématique pour ce type de réacteurs, qui prenne en compte indépendamment l'effet des divers paramètres sur la performance du réacteur, est un outil nécessaire dans ce cas.

3.1 LE MODELE PISTON

Le modèle proposé est couramment connu sous le nom de modèle piston unidirectionnel. Les hypothèses suivantes ont été faites dans le modèle proposé :

- Uniformité de l'écoulement dans la direction radiale, c'est-à-dire pas de gradients radiaux de concentration, de température ou de vitesse des fluides.
- Réacteur adiabatique.
- Régime stationnaire.

- Pas de résistance à la transfert de chaleur entre le solide et le liquide ; la température du solide sera donc égale à celle du liquide.
- Pas de problèmes de ségrégation entre les phases fluides, c'est-à-dire que la proportion gaz-liquide est la même à chaque point du réacteur.
- Pas de transfert direct entre le gaz et le solide.

3.1.1 EQUATIONS DU MODELE PISTON

Selon ce modèle, le bilan matériel partiel sur un constituant i pour la phase gazeuse s'écrit :

$$\pm \frac{\partial N_{G,i}}{\partial Z} - N_{GL,i} = 0$$

où

$$\frac{\partial N_{G,i}}{\partial Z}$$

est le terme convectif de transport dû à l'écoulement principal. Le signe (-) correspond à l'écoulement à co-courant de gaz et de liquide, tandis que le (+) représente l'écoulement à contre-courant du gaz,

$N_{GL,i}$

représente le transfert du constituant i de la phase gaz vers la phase liquide qui, dans la théorie du film s'écrit (section 2.2) :

$$N_{GL,i} = (K_a)_{L,i} (C_{L,i}^* - C_{L,i}) = (K_a)'_{L,i} (X_i^* - X_i)$$

$(K_a)'_{L,i}$ est le coefficient global du transfert de matière du composant i basé sur les fractions molaires. Il peut s'écrire (Bird, 1960) :

$$\frac{1}{(K_a)_L} = \frac{1}{k_{XY} * (k_a)_{GLG} C_G} + \frac{1}{(k_a)_{GLL} C_L}$$

où k_{XY} représente le coefficient d'équilibre thermodynamique liquide-vapeur.

Dans le cas particulier du mouillage incomplet des particules, un terme de transfert de masse du gaz vers le solide doit aussi être pris en compte (sections 2.2.2 et 2.3.3).

Le bilan thermique pour la phase gazeuse s'écrit :

$$\pm \frac{\partial(N_G H_G)}{\partial Z} - Q_{GL} = 0$$

où H_G est l'enthalpie molaire globale de la phase gazeuse, calculée à partir des enthalpies molaires de chaque constituant comme définies dans la section 3.2.2.

Q_{GL} est le transfert de chaleur du gaz vers le liquide :

$$Q_{GL} = h_{GL} a_{GL} (T_G - T_L)$$

Il n'existe pas suffisamment d'information dans la littérature sur l'estimation du coefficient de transfert de chaleur h_{GL} . Généralement, l'analogie de Chilton et Colburn est utilisée pour le calcul de ce coefficient à partir du coefficient de transfert de matière (Bird 1960, Cheremisinoff, 1986) :

$$k_F Sc_F^{2/3} = \frac{h_F}{C_{PF} \rho_F} Pr_F^{2/3}$$

Pour la phase liquide, le bilan de matière pour un constituant i est:

$$- \frac{\partial N_{L,i}}{\partial Z} + N_{GL,i} - N_{LS,i} = 0$$

Le terme $N_{LS,i}$ représente le transfert du constituant i du liquide à la surface externe du solide, il est aussi égal à la vitesse globale de réaction de ce composant par volume de réacteur :

$$N_{LS,i} = (1 - \epsilon) r_{i,s} = (k_a)_{LS,i} (C_{L,i} - C_{S,i})$$

Le bilan thermique pour le liquide est:

$$- \frac{\partial(N_L H_L)}{\partial Z} + Q_{GL} = 0$$

Si la résistance au transfert de chaleur entre la particule et le liquide est importante, il existera un gradient de température à cette interface (voir section 2.3.2). La température du solide pourra être estimée à partir de la relation:

$$(-\Delta H_R) (1 - \epsilon) r_{i,s} = h_{LS} a_{LS} (T_S - T_L)$$

Les équations des bilans de matière partiels pour chaque constituant dans chacune des phases et les bilans thermiques de chaque phase doivent être résolus simultanément.

Les conditions limites pour le modèle piston correspondent aux conditions d'entrée des fluides :

pour le liquide :

$$[N_{L,i}]_{z=0} = [N_{L,i}]_e ; [T_L]_{z=0} = [T_L]_e$$

pour le gaz :

- dans le cas d'un écoulement à co-courant :

$$[N_{G,i}]_{z=0} = [N_{G,i}]_e ; [T_G]_{z=0} = [T_G]_e$$

- dans le cas d'un écoulement à contre-courant :

$$[N_{G,i}]_{z=z_B} = [N_{G,i}]_e ; [T_G]_{z=z_B} = [T_G]_e$$

En plus des équations de bilan de matière et de chaleur, une équation pour la variation de pression le long du réacteur doit être résolue.

3.1.2 RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE PISTON

Pour la résolution des équations du modèle piston dans le cas de l'écoulement à co-courant, on pourra le plus souvent, intégrer ces équations par une méthode explicite telle que celle de Runge-Kutta.

Dans le cas du modèle piston pour l'écoulement à contre-courant, les conditions limites sont aux deux extrémités du réacteur, puisque chaque phase fluide entre par une extrémité différente. Cela impose l'utilisation d'une méthode itérative. Une méthode de tir peut être utilisée : on démarre l'intégration des équations par une des extrémités du réacteur (l'entrée du liquide par exemple), avec des hypothèses sur la concentration et la température de la phase gaz à la sortie du réacteur (entrée du liquide). L'hypothèse initiale sera modifiée jusqu'à ce qu'il y ait un accord entre les valeurs calculées et les valeurs réelles des concentrations et de température du gaz à l'entrée du réacteur. La méthode des différences finies décrite plus loin peut aussi être utilisée dans ce cas.

3.2 LE MODELE PISTON - DISPERSION AXIALE

Comme conséquence de l'écart de l'écoulement réel dans le réacteur par rapport à l'écoulement piston idéal, le temps de passage des molécules à travers le réacteur n'a pas une valeur unique mais il existera une distribution du temps de séjour. Ce phénomène est pris en compte par l'ajout d'une expression de transport par dispersion aux équations correspondant au modèle piston.

3.2.1 EQUATIONS DU MODELE PISTON-DISPERSION

Le bilan matériel partiel sur un constituant i pour la phase gazeuse s'écrit :

$$D_{Z,G} \frac{\partial^2(C_G Y_i)}{\partial Z^2} \pm \frac{\partial N_{G,i}}{\partial Z} - N_{GL,i} = 0$$

où

$$D_{Z,G} \frac{\partial^2(C_G Y_i)}{\partial Z^2}$$

est le terme de transport par dispersion axiale dans la phase gaz, C_G étant la concentration globale de cette phase. Y_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase gaz.

Le terme de dispersion dans le bilan thermique est la conséquence de la dispersion convective des différents constituants (Fellah 1981) :

$$\lambda_{Z,G} \frac{\partial^2 T_G}{\partial Z^2} \pm \frac{\partial(N_G H_G)}{\partial Z} - Q_{GL} = 0$$

Le coefficient de dispersion axiale thermique peut être estimé à partir des données pour la dispersion axiale de masse (Shah 1975) :

$$\lambda_{Z,F} = D_{Z,F} \rho_F C_{P,F}$$

Pour la phase liquide, le bilan de matière pour un constituant i est:

$$D_{Z,L} \frac{\partial^2(C_L X_i)}{\partial Z^2} - \frac{\partial N_{L,i}}{\partial Z} + N_{GL,i} - N_{LS,i} = 0$$

et le bilan thermique pour la phase liquide s'écrit :

$$\lambda_{Z,L} \frac{\partial^2 T_L}{\partial Z^2} - \frac{\partial(N_L H_L)}{\partial Z} + Q_{GL} = 0$$

Les équations des bilans de matière partiels pour chaque constituant dans chacune des phases et les bilans thermiques de chaque phase doivent être résolus simultanément. Des conditions limites à l'entrée et à la sortie du réacteur sont nécessaires, les conditions limites proposées par Danckwerts sont utilisées.

Les conditions limites à l'entrée du liquide dans le réacteur ($Z = 0$) sont :

pour le liquide :

$$D_{Z,L} \frac{\partial(C_L X_i)}{\partial Z} = [N_{L,i}]_{z=0} - [N_{L,i}]_e$$

$$\frac{\lambda_{Z,L}}{U_L \rho_L C_{P,L}} \frac{\partial T_L}{\partial Z} = [T_L]_{z=0} - [T_L]_e$$

pour le gaz dans le cas d'un écoulement à co-courant :

$$D_{Z,G} \frac{\partial(C_G Y_i)}{\partial Z} = [N_{G,i}]_{z=0} - [N_{G,i}]_e$$

$$\frac{\lambda_{Z,G}}{U_G \rho_G C_{P,G}} \frac{\partial T_G}{\partial Z} = [T_G]_{z=0} - [T_G]_e$$

dans le cas d'un écoulement à contre-courant :

$$\frac{\partial(C_G Y_i)}{\partial Z} = 0$$

$$\frac{\partial T_G}{\partial Z} = 0$$

Les conditions limites à la sortie du liquide du réacteur ($Z = Z_B$) sont :

pour le liquide :

$$\frac{\partial(C_L X_i)}{\partial Z} = 0$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial Z} = 0$$

pour le gaz, cas co-courant :

$$\frac{\partial(C_G Y_i)}{\partial Z} = 0$$

$$\frac{\partial T_G}{\partial Z} = 0$$

pour le gaz, cas contre-courant :

$$D_{Z,G} \frac{\partial(C_G Y_i)}{\partial Z} = [N_{G,i}]_e - [N_{G,i}]_{z=Z_B}$$

$$\frac{\lambda_{Z,G}}{U_G \rho_G C_{p,G}} \frac{\partial T_G}{\partial Z} = [T_G]_e - [T_G]_{z=Z_B}$$

Une observation importante doit être faite au sujet du modèle piston à dispersion axiale. La dispersion axiale est une méthode pour rendre compte de la distribution du temps de séjour observée dans un réacteur réel ; comme l'ont signalé Trambouze et al. (1988) et Villiermaux (1985), elle n'est pas toujours suffisante pour rendre compte de toutes les caractéristiques de l'écoulement. En effet, ce modèle suppose une répartition uniforme des phases fluides à travers le lit de particules. Comme on le verra dans les prochains chapitres, la ségrégation des fluides peut avoir des conséquences très importantes sur la performance du réacteur.

3.2.2 RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE PISTON - DISPERSIF

Dans le cas du modèle piston dispersif, l'existence de dérivées d'ordre deux implique la prise en compte de conditions limites aux deux extrémités du réacteur. Une méthode de tir peut aussi être utilisée. On démarre l'intégration par une des extrémités avec les conditions limites correspondantes et avec des hypothèses sur la concentration des phases à cette extrémité. A la fin de l'intégration, les hypothèses de départ peuvent être confrontées aux conditions limites correspondantes à cette autre extrémité du réacteur. Cette méthode est d'une application lourde et présente souvent des problèmes de convergence.

La méthode des différences finies centrées est une autre alternative pour la résolution des équations du modèle. Dans cette méthode, le réacteur est divisé en n incréments égaux à ΔZ , ces divisions étant numérotées de 0 à n en partant de l'entrée du liquide. Si Y est une des variables considérées, ses dérivées au niveau j sont estimées à l'aide des relations correspondant aux différences finies centrées (Anderson et al., 1984) :

pour $j=1, \dots, n-1$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_j = \frac{Y_{j+1} - Y_{j-1}}{2 \Delta Z}$$

pour $j=0$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_0 = \frac{-3Y_0 + 4Y_1 - Y_2}{2 \Delta Z}$$

pour $j=n$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_n = \frac{Y_{n-2} - 4Y_{n-1} + 3Y_n}{2 \Delta Z}$$

Les expressions correspondant aux extrêmes ($j=0$ et $j=n$) sont choisies de façon à garder le même ordre de grandeur dans l'erreur de troncature : $O(\Delta Z^2)$.

Le remplacement des dérivées par des différences finies au moyen des formules précédentes, permet de remplacer chacune des équations du modèle par un système de n équations algébriques, sous la forme d'une matrice tridiagonale.

$$\begin{array}{rcl}
 b_1 x_1 + c_1 x_2 & & = d_1 \\
 a_2 x_1 + b_2 x_2 + c_2 x_3 & & = d_2 \\
 & a_3 x_2 + b_3 x_3 + c_3 x_4 & = d_3 \\
 & \dots\dots\dots & \\
 & a_i x_{i-1} + b_i x_i + c_i x_{i+1} & = d_i \\
 & \dots\dots\dots & \\
 & a_{n-1} x_{n-2} + b_{n-1} x_{n-1} + c_{n-1} x_n & = d_{n-1} \\
 & a_n x_{n-1} + b_n x_n & = d_n
 \end{array}$$

La résolution simultanée des systèmes d'équations correspondant à chacune des équations du modèle, donne comme résultat les valeurs de chaque variable (fraction molaire de chaque constituant dans chaque phase, température de chaque phase), dans chacun des intervalles élémentaires dans lesquels on a discrétisé le réacteur.

La résolution du système global résultant se base sur une méthode de relaxation s'appuyant sur un algorithme récursif pour la solution de systèmes d'équations sous la forme de matrices tridiagonales (méthode de Thomas (Roache, 1976)).

En notation matricielle, le système global d'équations se représente :

$$[A] [X] = [D]$$

où $[A]$ représente la juxtaposition d'autant de matrices tridiagonales qu'il y a d'équations dans le modèle. De façon analogue, $[X]$ et $[D]$ sont la juxtaposition d'autant de vecteurs qu'il y a de variables indépendantes ou dépendantes respectivement.

Avec une hypothèse sur la valeur de $[X]$, la résolution du système donne une nouvelle valeur du vecteur des variables indépendantes $[X]_c$. Ensuite, on corrige le vecteur $[X]$ à l'aide d'un paramètre de relaxation :

$$[X]_{i+1} = (1 - W_R) [X]_i + W_R [X]_c$$

Cette nouvelle estimation de $[X]$ permet de corriger $[A]$ et $[D]$, ce qui permet ensuite d'obtenir un nouveau $[X]_c$. Ce procédé itératif est répété jusqu'à la précision désirée.

La matérialisation de cet algorithme est présentée dans les sous-routines DIFIN et TRIDIA dans l'annexe A.1.4.3. Pour l'hypothèse initiale sur $[X]$, la solution obtenue avec le modèle piston est utilisée.

3.3 DESCRIPTION DU PROGRAMME

Les listes de programmes source correspondant au programme principal et aux différents sous-programmes du modèle sont consignées dans les annexes A.1.4.

Un schéma du programme créé pour la modélisation de ce type de réacteurs est montré dans la figure 3.1. Les principaux constituants de ce programme sont : Le programme principal (MODEL), les sous-programmes de résolution numérique des équations selon le modèle hydrodynamique choisi (PISTON ou DIFIN), des sous-programmes des algorithmes de Runge-Kutta et de résolution des matrices tridiagonales (RUNGE et TRIDIA) et les sous-programmes de calcul des propriétés (PROPER), des paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière (PARAME), des calculs cinétiques (CINET), et des termes de transfert de masse et de chaleur (TRANSFERT).

En plus, le programme s'appuie sur la banque de données DIPPR (Design Institute for Physical Property Data of the American Institute of Chemical Engineers) ainsi que sur la bibliothèque mathématique IMSL et sur une bibliothèque personnelle de méthodes courantes pour des opérations d'entrée ou de sortie des données, manipulations de vecteurs.....)

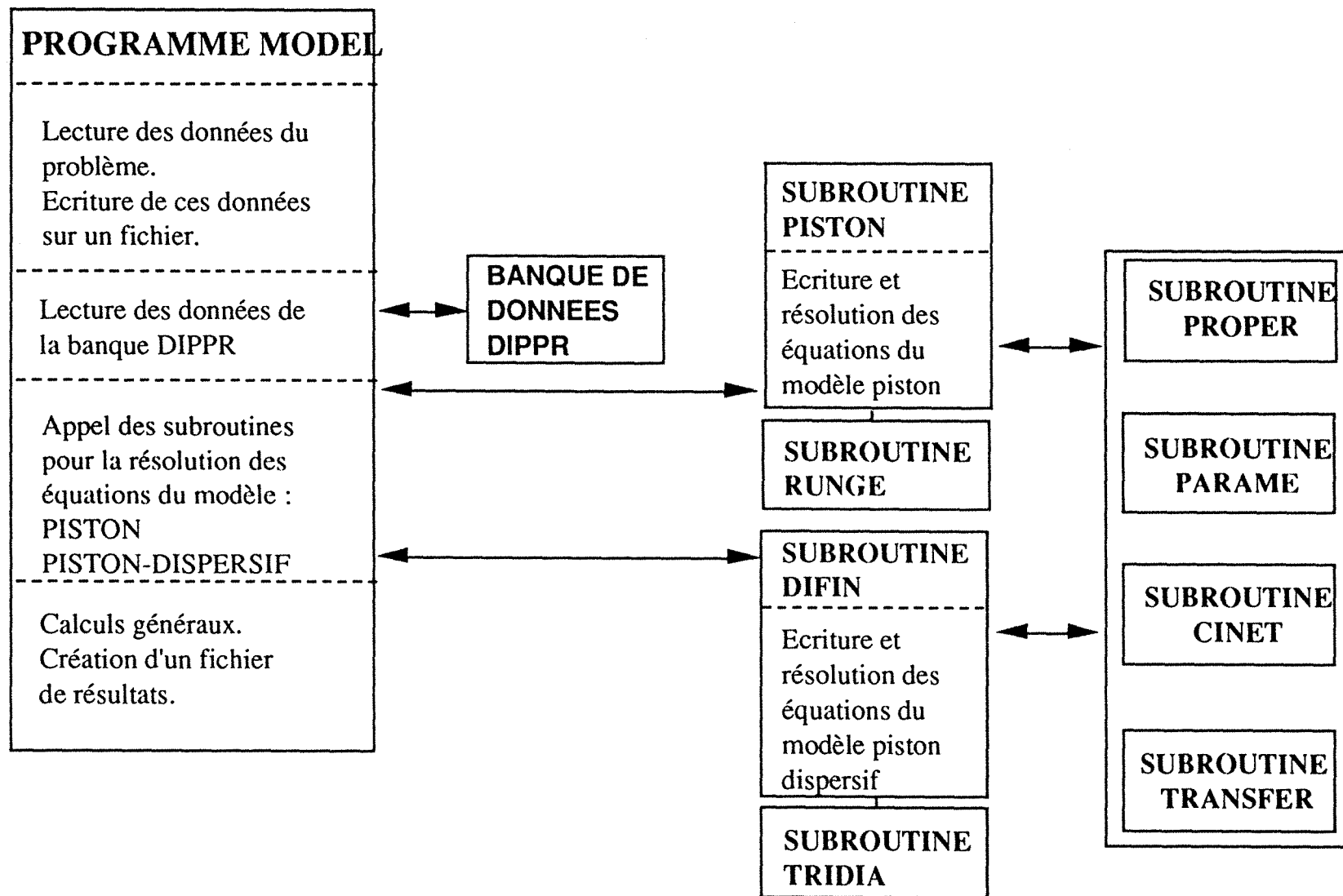


FIGURE 3.1. Schéma du programme pour la modélisation des réacteurs à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide.

3.3.1 PROGRAMME MODEL

Dans le programme principal, MODEL, se réalise la lecture de données du problème soit à partir d'un fichier déjà existant, soit à partir du clavier ; dans ce dernier cas, le programme crée un nouveau fichier pour stocker les données que l'on vient de rentrer. Un exemple d'un fichier de données est montré dans l'annexe A.1.1.

MODEL fait appel à la banque de données DIPPR pour la lecture et le stockage de l'information nécessaire à l'estimation des propriétés dans la sous-programme PROPER. Selon le modèle d'écoulement choisi (piston ou piston-dispersif), appel est fait aux différents sous-programmes PISTON ou DIFIN. Une fois que l'intégration des équations du modèle a été faite, des calculs généraux (conversion, sélectivité, consommation...) sont affichés et les résultats sont consignés dans un fichier. Les profils axiaux de chaque composant et les flux molaires, dans chaque phase, ainsi que les profils de pression, de température, et les résultats des calculs généraux sont consignés dans ce fichier. Un exemple d'un fichier de résultats est montré dans l'annexe A.1.2.

3.3.2 CALCUL DES PROPRIETES

La plupart des propriétés sont calculées à l'aide de la base de données DIPPR. Dans cette banque, les diverses propriétés de chaque composant sont calculées à l'aide des coefficients à utiliser dans des équations qui donnent la variation de la propriété en question en fonction de la température. La liste des propriétés calculées avec cette banque de données est montrée dans le tableau 3.1.

Pour les propriétés du gaz, les corrections pour la pression et l'écart à la loi des gaz parfaits sont calculées à l'aide du coefficient du

viriel selon les méthodes thermodynamiques appropriées (Vidal, 1973).

TABLEAU 3.1. Propriétés des différents composants calculées à partir de la banque de données DIPPR

LIQUIDE

Masse volumique	ρ_L
Viscosité dynamique	μ_L
Tension superficielle	σ_L
Chaleur spécifique molaire	C_{pL}
Conductibilité thermique	λ_L

GAZ

Viscosité dynamique	μ_G
Chaleur spécifique molaire (gaz parfait)	C_{pG}
Conductibilité thermique	λ_G

AUTRES

Masse molaire	M
Enthalpie de vaporisation à T_0	ΔH°_{vap}
Chaleur standard de formation à T_0	ΔH°_f
Second coefficient du viriel	B

Ainsi, pour la masse volumique du gaz réel, une correction à la loi des gaz parfaits est faite à l'aide d'un facteur de compressibilité Z :

$$Z = 1 + \frac{B}{R} \frac{P}{T}$$

Pour l'enthalpie le terme correctif s'écrit :

$$(h - h^*) = \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) P$$

et pour le chaleur spécifique molaire du gaz :

$$C_{pG} = C_{pG}^* - P \frac{d^2B}{dT^2}$$

Le calcul de l'enthalpie molaire de chaque composant dans le gaz se fait selon l'expression :

$$h_{G,i} = \Delta H_f^\circ + \int_{T_0}^T C_{pG,i}^* dT + (h - h^*)$$

et pour le liquide :

$$h_{L,i} = [h_{G,i}]_{T_0} - \Delta H_{vap}^\circ + \int_{T_0}^T C_{pL,i}^* dT$$

En ce qui concerne l'estimation des coefficients de diffusion des différents composants dans chacune des phases, les méthodes recommandées par Reid et al. (1977) ont été utilisées : celle de Fuller et al. pour la diffusivité dans le gaz, et celle de Wilke et Chang pour les coefficients de diffusion dans le liquide.

Le calcul de la viscosité de chacune des phases, à partir des valeurs correspondant aux différents composants, est fait à l'aide de règles de mélange. Pour le liquide, la relation suivante a été utilisée (Perry, 1973) :

$$\ln \mu_L = \sum (X_i \ln \mu_{L,i})$$

et dans le cas du gaz (Reid et al., 1977) :

$$\mu_G = \sum_i^n \left(\frac{Y_i \mu_{G,i}}{\sum_j^n Y_j \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2}} \right)$$

Le calcul des coefficients d'équilibre thermodynamique liquide-vapeur dépend du système gaz-liquide étudié. Dans le cas traité dans le prochain chapitre (mélange d'hydrocarbures avec des poids moléculaire proches et à des conditions de pression et température modérées), une solution simplifiée a été adoptée. Les valeurs de k_{XY} pour les différents composants ont été calculées en fonction de la température pour une pression de référence, P_0 . La méthode de Chao et Seader (Vidal, 1973) a été utilisée pour ces calculs. Ensuite, par une méthode de régression, on obtient une expression de ce coefficient en fonction de la température. Une correction pour la pression est faite selon :

$$[k_{XY}]_{T,P} = f(T) \frac{P}{P_0}$$

La sous-programme PROPER pour les calculs décrits ci-dessus est montrée dans l'annexe A.1.4.4.

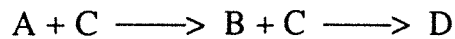
3.3.3 CALCULS CINETIQUES

Evidemment, le calcul de la vitesse de transformation des différents composants dépend de la réaction chimique mise en oeuvre dans chaque cas spécifique. D'une manière générale, la vitesse de transformation résulte du bilan entre la vitesse de transfert des réactifs vers la surface du solide et la vitesse de réaction chimique.

$$(ka)_{LS,i} (C_{L,i} - C_{S,i}) = r_i (1 - \epsilon)$$

Dans cette expression, r_i représente la vitesse de réaction du composant i ; elle est une fonction de la valeur de la concentration du réactif à la surface du catalyseur. La résolution de cette équation dépend donc de la forme de la fonction de vitesse de réaction. La méthode de calcul peut être illustrée à l'aide d'expressions assez générales pour la cinétique chimique (expressions qui par ailleurs sont similaires à celles utilisées dans le prochain chapitre).

Soit un schéma de réactions consécutives :



où les vitesses de disparition des différents composants peuvent être écrites selon un terme de Langmuir-Hinshelwood pour les composants A et B et avec une relation d'ordre 1 par rapport au composant C :

$$r_A (1-\epsilon) = (1-\epsilon) k_A \frac{K_A C_{S,A}}{K_A C_{S,A} + K_B C_{S,B}} C_{S,C} = (ka)_{LS,A} (C_{L,A} - C_{S,A}) \quad (3.1)$$

$$r_B (1-\epsilon) = (1-\epsilon) \left(k_B \frac{K_B C_{S,B}}{K_A C_{S,A} + K_B C_{S,B}} C_{S,C} - k_A \frac{K_A C_{S,A}}{K_A C_{S,A} + K_B C_{S,B}} C_{S,C} \right) = (ka)_{LS,B} (C_{L,B} - C_{S,B}) \quad (3.2)$$

$$r_C (1-\epsilon) = (1-\epsilon) \left(k_C \frac{K_B C_{S,B}}{K_A C_{S,A} + K_B C_{S,B}} C_{S,C} + k_A \frac{K_A C_{S,A}}{K_A C_{S,A} + K_B C_{S,B}} C_{S,C} \right) = (ka)_{LS,C} (C_{L,C} - C_{S,C}) \quad (3.3)$$

L'algorithme utilisé pour la solution de ce système d'équations peut être résumé comme suit :

- Hypothèse sur la valeur de $C_{S,C}$, (par exemple $C_{S,C} = 0,8 C_{L,C}$)
 - Hypothèse sur la valeur de $C_{S,A}$ et $C_{S,B}$.
 - Calcul du dénominateur du terme de Langmuir-Hinshelwood ($K C_{S,A}$ et $K C_{S,B}$)
 - Calcul des nouvelles valeurs de $C_{S,A}$ et $C_{S,B}$ à partir des équations (3.1) et (3.2).
 - Correction de l'hypothèse initiale sur $C_{S,A}$ et $C_{S,B}$ à partir des nouvelles valeurs calculées. Cette séquence peut être répétée de façon

itérative jusqu'à obtenir la précision désirée en $C_{S,A}$ et $C_{S,B}$.

- Calcul de $C_{S,C}$ à l'aide de l'équation (3.3) et des valeurs calculées de $C_{S,A}$ et $C_{S,B}$.
- Une correction de l'hypothèse initiale sur $C_{S,C}$ peut être faite à partir de cette nouvelle valeur calculée ; le procédé complet est répété jusqu'à la précision désirée. Un algorithme mathématique pour la recherche des racines d'une fonction réelle (appartenant à la bibliothèque IMSL), est utilisé pour ce faire.

On peut trouver dans l'annexe A.1.4.5, le sous-programme CINET pour le calcul des vitesses de transformation des différents composants.

3.3.4 CALCUL DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES ET DE TRANSFERT DE MATIERE.

Le calcul des divers paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière, nécessaires pour la modélisation du réacteur, est fait dans des sous-programmes qui utilisent les différentes corrélations empiriques établies pour chaque sens d'écoulement. Le choix de la corrélation à utiliser pour chaque paramètre est fait à l'aide d'un code assigné à chaque corrélation. Une liste des corrélations et des codes correspondant est montrée dans l'annexe A.1.3.

De façon à simplifier les calculs, le programme MODEL permet, si désiré, d'assigner des valeurs données aux divers paramètres. Dans ce cas, la valeur des coefficients de transfert, donnée par rapport à une diffusivité de référence, sera corrigée pour chaque composant selon sa valeur du coefficient de diffusivité.

Le sous-programme PARAME calcule les nombres adimensionnels nécessaires et fait appel aux différents sous-programmes des

corrélations empiriques selon le sens d'écoulement. Les paramètres ainsi calculés sont stockés dans les variables respectives pour leur utilisation dans d'autres parties du programme. Les sous-programmes PARAME et ceux des corrélations empiriques sont montrés dans les annexes A.1.4.6.

CHAPITRE 4

**COMPARAISON DE LA PERFORMANCE DU REACTEUR
A CO-COURANT ASCENDANT OU DESCENDANT :
L'HYDROGENATION SELECTIVE DU BUTADIENE
RESIDUEL D'UNE COUPE C4.**

INTRODUCTION

Dans les premiers chapitres, une comparaison des différences entre les divers sens d'écoulement à été réalisée en considérant les différents paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière. Evidemment, l'effet des ces paramètres sur la performance du réacteur dépend des caractéristiques particulières de la réaction mise en oeuvre.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'une étude expérimentale, à l'échelle d'une unité pilote, sur la comparaison de la performance d'un réacteur à lit fixe opérant soit à co-courant ascendant soit à co-courant descendant de gaz et de liquide. La réaction de l'hydrogénation sélective du butadiène dans une coupe C4 (procédé IFP) à été utilisée pour ces essais. Cette réaction présentait l'avantage que la cinétique de réaction est bien connue (suite à des études menées à l'IFP). D'autre part, il existait déjà une unité pilote permettant de réaliser les essais proposés. Des réacteurs avec des tailles relativement importantes (volume de réacteur de 4 et 15 litres) ont été utilisés.

Les effets de la vitesse superficielle du liquide et de la taille du réacteur sur la performance (conversion et sélectivité de la réaction) obtenue dans les deux sens d'écoulement ont été étudiés. Le modèle mathématique développé pour ce type de réacteurs dans le chapitre antérieur a été utilisé pour expliquer les résultats obtenus expérimentalement.

4.1. DESCRIPTION DU PROCEDE

4.1.1 GENERALITES

De façon à permettre une meilleure valorisation des butènes et de l'isobutène présents dans une coupe C4 provenant soit d'une unité de vapocraquage, après l'extraction du butadiène, soit d'une unité de craquage catalytique, le butadiène résiduel (de l'ordre de 0,3 à 1% poids) doit être éliminé. Cette élimination est réalisée par l'hydrogénation sélective du butadiène tout en empêchant au maximum l'hydrogénation des butènes présents dans la charge. Selon le schéma de valorisation de la coupe C4, il est nécessaire d'optimiser soit la production du butène-1, soit celle des butènes-2.

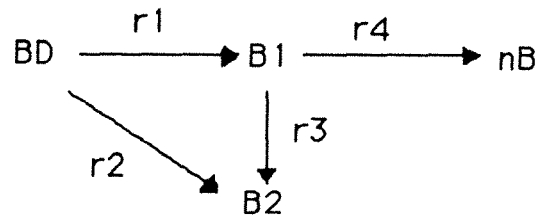
Le cas spécifique étudié ici correspond au procédé IFP pour l'hydrogénation sélective du butadiène résiduel dit non isomérisant, c'est-à-dire en maximisant la production de butène-1.

Les principales caractéristiques de ce procédé sont (Boitiaux et al. 1985 a,b) :

- La majorité de la coupe C4 est en phase liquide.
- La pression dans le réacteur est choisie de façon à permettre un certain degré d'évaporation du liquide, dans le but de diminuer les effets d'exothermicité de la réaction.
- Le débit d'alimentation d'hydrogène injecté au réacteur est strictement contrôlé de façon à éviter l'hydrogénation profonde de la coupe C4 et la perte subséquente des oléfines.
- Le catalyseur bimétallique, déposé sur alumine, est présenté sous la forme de billes de diamètre équivalent à 2,2 mm. Pour éviter la dégradation de la sélectivité due aux effets de diffusion à l'intérieur du grain, la matière active est imprégnée uniquement en périphérie du grain.

4.1.2 CINETIQUE DE LA REACTION

Des études sur la cinétique de la réaction menées au sein de l'IFP montrent que lors de l'hydrogénation de butadiène, le schéma suivant est vérifié (Vasudevan 1982, Cosyns 1984) :



Pour faire référence aux différents composants les abréviations suivantes sont utilisées :

BD = Butadiène
B1 = Butène-1
B2 = Butène-2
nB = n-butane
H2 = Hydrogène

La dépendance de la vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs est bien représentée par une expression du type Langmuir-Hinshelwood; ainsi par exemple pour la réaction 1, on peut écrire :

$$r_1 = k_1 \frac{K_{BD} C_{BD}}{\sum (K_i C_i)} f(H_2) \quad (4.1)$$

Bien entendu, dans ce cas, les termes de concentration correspondent à la concentration à la surface du solide. Les termes K correspondent aux constantes d'équilibre d'adsorption pour chaque composant. L'expression du dénominateur implique qu'il n'y a pas de sites actifs vacants, ce qui est habituel lorsque les réactifs sont en phase liquide. D'autre part, les valeurs des constantes d'adsorption du butadiène et butène-1 étant très supérieures à

celles des autres composants, l'expression du dénominateur peut être réduite aux termes correspondant à ces deux composants, c'est à dire :

$$\Sigma(K_i C_i) \approx K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}$$

L'expression $f(H_2)$, qui représente la manière dont la vitesse de réaction dépend de la concentration d'hydrogène à la surface du solide, peut, elle aussi, être exprimée selon une loi du type Langmuir-Hinshelwood. Cependant, d'après les résultats de Vasudevan (1982), pour des pressions partielles d'hydrogène relativement faibles (inférieures à 5 bars), une cinétique d'ordre 1 est suffisante pour rendre compte de l'effet de la concentration d'hydrogène sur la vitesse de réaction.

On utilisera donc, pour chacune des réactions individuelles dans le schéma réactionnel, les expressions suivantes :

$$r_1 = k_1 \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} \quad (4.2.a)$$

$$r_2 = k_2 \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} \quad (4.2.b)$$

$$r_3 = k_3 \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} \quad (4.2.c)$$

$$r_4 = k_4 \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} \quad (4.2.d)$$

Les unités des différentes variables sont :

$$K = m^3/mol$$

$$k = m^3/s \text{ m}^3 \text{ catalyseur}$$

$$C_i = mol/m^3 \text{ liquide}$$

$$r_i = mol/s \text{ m}^3 \text{ catalyseur}$$

Il est intéressant de remarquer que les expressions cinétiques de toutes les réactions font intervenir la concentration en hydrogène, y compris la réaction d'isomérisation du butène-1 en butène-2, dans laquelle il n'y a pas consommation d'hydrogène. En effet, il a été montré que cette réaction ne peut se réaliser en absence d'hydrogène, étant donné qu'elle est basée sur un mécanisme qui passe par un intermédiaire hydrogéné (Vasudevan 1982 , Cosyns 1984).

4.1.3 SELECTIVITE DE LA REACTION

Deux paramètres sont importants pour évaluer la performance du réacteur : la teneur résiduelle du butadiène à la sortie du réacteur et la teneur en butène-1 dans ce même produit. Or, la teneur finale de butène-1 dépend, d'une part, du butadiène initial présent dans la charge (qui produira du butène-1 et du butène-2 lors de son hydrogénation), et d'autre part, de la concentration de butène-1 dans la charge (qui affecte sa vitesse de disparition). L'utilisation d'une expression de rendement en butène-1 pour comparer la performance du réacteur n'est donc pas valide si l'on utilise des charges avec des teneurs différentes en butadiène et butène-1.

On procèdera à l'obtention d'un paramètre de sélectivité cinétique de la réaction qui soit indépendant de la composition initiale de la charge. Ce paramètre de sélectivité sera uniquement fonction des constantes de vitesse de réaction ; il sera donc indépendant des concentrations des réactifs. L'évaluation de la performance du réacteur se fera donc par comparaison entre la valeur du paramètre de sélectivité apparente obtenue dans le réacteur et celle intrinsèque du catalyseur.

La sélectivité intrinsèque du catalyseur peut être déterminée dans des conditions où cette dernière n'est pas affectée par des phénomènes inhérents au réacteur (résistances au transfert de matière, écarts de l'écoulement idéal).

A partir de l'expression pour la vitesse de chaque réaction individuelle du schéma de réaction (équations 4.2), les vitesses de transformation des différents composants s'expriment :

$$r_{BD} = -(k_1 + k_2) \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

$$r_{B1} = k_1 \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} - (k_3 + k_4) \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

$$r_{B2} = k_2 \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} + k_3 \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

$$r_{nB} = k_4 \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

A partir de ces expressions on peut obtenir la variation des butène-1, butène-2 et normal butane par rapport à la disparition du butadiène :

$$\frac{dC_{B1}}{dC_{BD}} = \frac{(K_3 + K_4)}{(K_1 + K_2)} \frac{C_{B1}}{C_{BD}} - \frac{K_1}{K_1 + K_2} \quad (4.3.a)$$

$$\frac{dC_{B2}}{dC_{BD}} = \frac{-K_3}{(K_1 + K_2)} \frac{C_{B1}}{C_{BD}} - \frac{K_2}{K_1 + K_2} \quad (4.3.b)$$

$$\frac{dC_{nB}}{dC_{BD}} = \frac{-K_4}{(K_1 + K_2)} \frac{C_{B1}}{C_{BD}} \quad (4.3.c)$$

Dans ces expressions, K est égal au produit de la constante cinétique et de la constante d'adsorption. $K = k * K$.

$$K_1 = K_{BD} k_1$$

$$K_2 = K_{BD} k_2$$

$$K_3 = K_{B1} k_3$$

$$K_4 = K_{B1} k_4$$

Dans ces équations qui représentent le rapport entre deux vitesses de réaction, l'expression correspondante au dénominateur du terme de Langmuir-Hinshelwood disparaît étant donné qu'elle est la même pour toutes les réactions. Il en est de même pour la concentration d'hydrogène vu que toutes les réactions ont une dépendance linéaire par rapport à cette variable.

Il est bon à ce moment de faire quelques remarques : les expressions des vitesses de réaction sont valables pour tout type de réacteur. Evidemment, l'intégration de ces expressions dans le temps (que ce soit temps réel ou temps de séjour) dépend du type de réacteur utilisé. Par contre, les expressions de variation de chaque composant par rapport à la transformation de butadiène (équations 4.3) ne dépendent pas du type de réacteur. Elles peuvent être intégrées entre une condition initiale (composition de la charge à $t = 0$, dans un réacteur discontinu ou de l'alimentation dans un réacteur en continu) et une condition finale (à $t = t_{\text{final}}$ ou à la sortie du réacteur selon le cas).

L'intégration de ces expressions donne la variation de chaque composant en fonction du butadiène résiduel dans le produit et de la composition de la charge :

$$C_{B1} = \lambda C_{BD}^{(1/m)} - q C_{BD} \quad (4.4.a)$$

$$C_{B2} = (q.s - (1-p)) C_{BD} - s m \lambda C_{BD}^{(1/m)} + \eta \quad (4.4.b)$$

$$C_{nB} = (q.r) C_{BD} - r m \lambda C_{BD}^{(1/m)} + \mu \quad (4.4.c)$$

où l'effet de la composition initiale est pris en compte dans les expressions :

$$\lambda = [C_{B1_0} + q C_{BD_0}] C_{BD_0}^{(-1/m)}$$

$$\eta = C_{B2_0} + s m \lambda C_{BD_0}^{(1/m)} - (q.s - (1-p)) C_{BD_0}$$

$$\mu = C_n B_o + r m \lambda C_{BD_o}^{(1/m)} - (q.r) C_{BD_o}$$

avec :

$$m = \frac{K_1 + K_2}{K_3 + K_4} \quad p = \frac{K_1}{K_1 + K_2} \quad r = \frac{K_4}{K_1 + K_2} \quad s = \frac{K_3}{K_1 + K_2}$$

$$q = \frac{p}{1 - 1/m} = \frac{K_1}{(K_1 + K_2) - (K_3 + K_4)}$$

L'indice "o" fait référence aux conditions initiales.

L'obtention des équations (4.4) à partir des équations (4.3) est démontrée dans l'annexe A2.

Il est donc possible, à partir de ces expressions et avec l'aide d'un logiciel d'optimisation multivariable, de déterminer les valeurs des pseudo-constantes qui représentent le mieux les compositions du produit obtenu expérimentalement.

A partir de ces valeurs des constantes, on peut définir un paramètre qui représente la sélectivité intrinsèque entre les réactions consécutives de formation et de disparition du butène-1 :

$$Sel = \frac{K_1}{K_3 + K_4} \quad (4.5)$$

En ce qui concerne la dépendance de la sélectivité intrinsèque aux conditions opératoires, les études cinétiques montrent que (Boitiaux et al. 1985a ; Euzen et al. 1993) :

- La sélectivité peut être considérée comme invariable avec la température dans la gamme de variation des températures présentes dans le réacteur ($\Delta T < 10^\circ C$). L'énergie d'activation est similaire pour chacune de ces réactions (de l'ordre de 40 KJ/mol).

- Des études cinétiques ont aussi montré que, dans la gamme de variation des pressions partielles d'hydrogène, la sélectivité reste inchangée.

4.2. ETUDE EXPERIMENTALE

Des essais d'hydrogénation ont été effectués dans des réacteurs de taille relativement importante (volumes des réacteurs de 4 et 15 litres). La vitesse superficielle du liquide peut varier entre 0,5 et 1,5 cm/s. Le débit d'hydrogène injecté est changé de façon à obtenir différents degrés de conversion.

Deux objectifs principaux sont à atteindre :

- Détermination de la sélectivité intrinsèque du catalyseur et des valeurs des constantes de vitesse à partir des résultats obtenus à forte vitesse superficielle du liquide.
- Comparaison de la performance obtenue dans les différents sens d'écoulement (co-courant descendant et co-courant ascendant) à différentes vitesses des fluides.

4.2.1 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Un schéma de l'unité utilisée est montré dans la figure 4.1. La charge liquide est stockée dans un réservoir de 2000 litres. Elle est maintenue sous une pression d'azote de 9 bars. La circulation de la charge se fait par différence de pression entre le réservoir et l'unité. Le débit de liquide est mesuré par un débitmètre à orifice et régulé par l'intermédiaire d'une vanne pneumatique.

L'hydrogène utilisé, fournit par Carboxyque Française, a une pureté supérieure à 99,95%. Son débit est réglé manuellement. La mesure de ce débit est faite à l'aide d'un rotamètre.

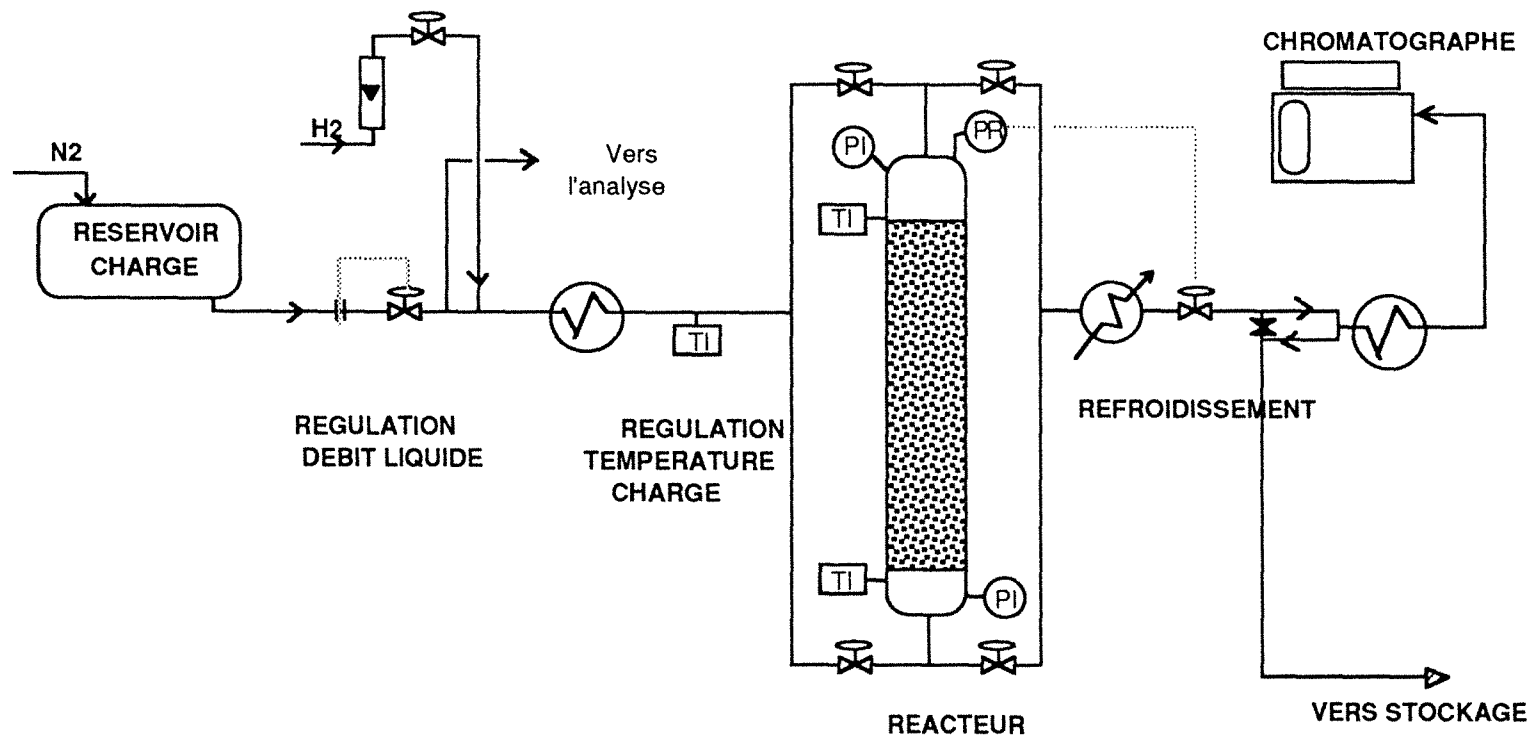


FIGURE 4.1. Schéma de l'unité d'hydrogénation sélective de butadiène dans une coupe C4

L'hydrogène est mélangé à l'alimentation liquide avant de passer par les échangeurs de chaleur qui permettent de fixer la température de la charge à la valeur désirée à l'entrée du réacteur.

Un système de vannes permet de travailler soit en co-courant ascendant soit en co-courant descendant.

Une vanne automatique placée à la sortie du réacteur permet de réguler la pression en tête du réacteur.

Une boucle de dérivation permet un échantillonnage en continu du produit de réaction. Un échangeur de chaleur a été mis en place pour assurer l'évaporation totale de cet échantillon avant l'injection au chromatographe.

Les analyses sont effectuées par un chromatographe Delsi DI 200 équipé d'une colonne Aluplot de longueur égale à 50 m et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions d'opération du chromatographe (programmation de température, quantité injectée, débit du gaz vecteur) ont été ajustées de façon à obtenir une très bonne séparation des composants.

Les analyses chromatographiques sont faites sur le produit de réaction après refroidissement. Les résultats de ces analyses correspondent donc à la totalité des composants hydrocarbures sortant du réacteur. Les données de sélectivité et conversion expérimentales ou calculées avec le modèle mathématique correspondent à la totalité des fluides (gaz + liquide) sortant du réacteur.

On dispose de deux réacteurs en acier inoxydable : le premier avec un diamètre interne de 5,5 cm et une longueur totale de 1,8 m ; le deuxième, plus grand, a un diamètre de 10,5 cm et une longueur de 2,63 m. Les deux réacteurs sont isolés thermiquement. Dans un premier temps, il a été décidé de ne pas placer de distributeur dans le réacteur, de manière à représenter la section irriguée par un trou du distributeur dans un réacteur de taille industrielle.

Dans tous les cas, des billes d'alumine ont été placées à chaque bout du réacteur (sur une hauteur d'au moins 15 cm), de façon à permettre la stabilisation de l'écoulement avant le contact avec le catalyseur.

La charge liquide utilisée est une coupe C4 provenant de l'unité FCC de la raffinerie de Elf à Feyzin. A cause de problèmes de disponibilité de la charge et des quantités importantes utilisées dans chaque expérience, de nouvelles charges ont été préparées par ajout de butadiène au produit hydrogéné. On cherche à avoir toujours une charge avec une teneur en butadiène de l'ordre de 0,75 % poids.

La gamme de conditions opératoires et autres données relatives aux essais sont indiquées dans le tableau 1. Les détails concernant chacun des essais sont présentés dans l'annexe A3.

De façon à assurer un bon mouillage des particules avant chaque expérience, on fait d'abord circuler le liquide à travers le lit dans le sens ascendant.

Des calculs d'équilibre thermodynamique ont été réalisés pour déterminer la quantité d'azote dissoute dans la charge (aux conditions du réservoir de stockage). L'hydrogène alimenté est mis en contact avec l'alimentation liquide suffisamment à l'avance (avant l'échangeur de chaleur de l'alimentation). De cette façon, le liquide entrant au réacteur sera saturé d'hydrogène. Comme on le verra plus loin, des calculs d'équilibre thermodynamique ont été aussi réalisés pour déterminer les débits et compositions des gaz et du liquide à l'entrée du réacteur.

TABLEAU 4.1. : Conditions opératoires utilisées.

Température d'entrée au réacteur	40 °C
Pression	6,5 bar
<u>Lit catalytique :</u>	
Porosité	0,33
Masse volumique du lit	702 kg/m ³
Diamètre équivalent des particules	2,2 mm
Diamètre du réacteur	5,5 et 10,5 cm
Hauteur du lit	108 - 156 cm
Masse volumique apparente des particules sèches	1047 kg/m ³
<u>Gaz :</u>	
Mol hydrogène/mol butadiène initial	0,9 - 1,22
Débit massique superficiel	0,17 - 0,53 Kg/m ² s
Vitesse superficielle	1,4 - 4,4 cm/s
Densité	12-13 Kg/m ³
<u>Liquide :</u>	
Vitesse superficielle	0.5 - 1,5 cm/s
Débit massique superficiel	2,9 - 8,9 Kg/m ² s
Masse volumique	560 Kg/m ³
Viscosité dynamique	1.4 10 ⁻⁴ Pa.s
Tension superficielle	9.7 10 ⁻³ N/m
Composition typique charge liquide (% poids) :	
Isobutane	27,052
n-butane	9,790
butène-2 trans	19,357
butène-1	12,653
isobutène	13,809
butène-2 cis	12,611
isopentane	2,402
butadiène	0,774
autres	1,550

4.2.2 RESULTATS OBTENUS AVEC LE REACTEUR DE DIAMETRE 5,5 cm

Des expériences ont d'abord été réalisées avec le réacteur de diamètre égal à 5,5 cm. La vitesse superficielle du liquide varie entre 0,5 et 1,5 cm/s. Dans chaque cas, les expériences ont été faites à co-courant descendant et à co-courant ascendant de gaz et de liquide.

Les valeurs de perte de charge mesurées lors des expériences sont montrées dans la figure 4.2. De façon à faire une comparaison avec les résultats obtenus avec différentes corrélations empiriques, on montre seulement les valeurs correspondantes à la perte de charge par frottement calculées à partir de la perte de charge totale :

$$(\Delta P/\Delta Z)_f = (\Delta P/\Delta Z)_{\text{tot}} \pm (\Delta P/\Delta Z)_{\text{stat}}$$

$$(\Delta P_{\text{stat}}/\Delta Z) = (\epsilon_L \rho_L + \epsilon_G \rho_G) g / \epsilon$$

Les signes + ou - du terme statique correspondent, respectivement, au sens descendant ou ascendant. Pour l'estimation de la rétention du liquide, on a utilisé soit la corrélation d'Ellman (1988), soit celle de Achwal et Stepanek (1976). On constate sur ce graphique que la perte de charge par frottement est plus importante dans le sens ascendant que descendant et que cette différence est moins importante pour les plus forts débits des fluides. Plusieurs études ont rapporté une similitude des caractéristiques hydrodynamiques dans le régime à forte interaction pour les deux dispositions d'écoulement (Yang 1989, Ellman 1988, Ellman et al. 1988b, Wild 1991a, Yang et al. 1992).

Ce sont les corrélations d'Ellman (1988) en co-courant descendant et de Larachi (1991) en co-courant ascendant qui représentent le mieux les résultats obtenus.

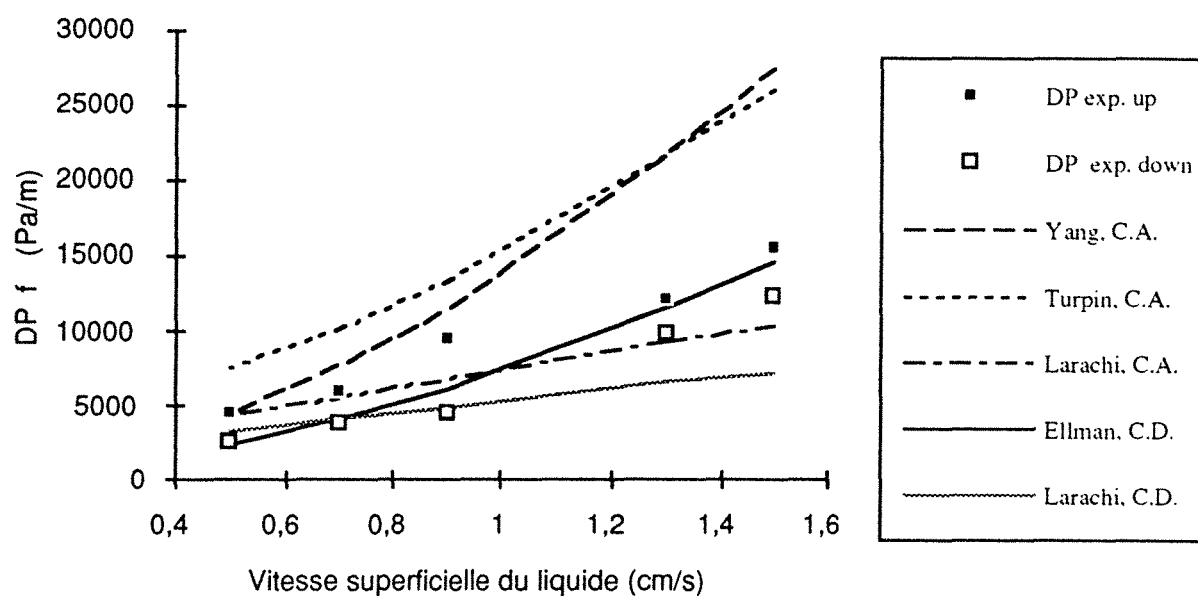


FIGURE 4.2. Valeurs de perte de charge par frottement mesurées dans le réacteur. Comparaison avec les prédictions des corrélations empiriques.

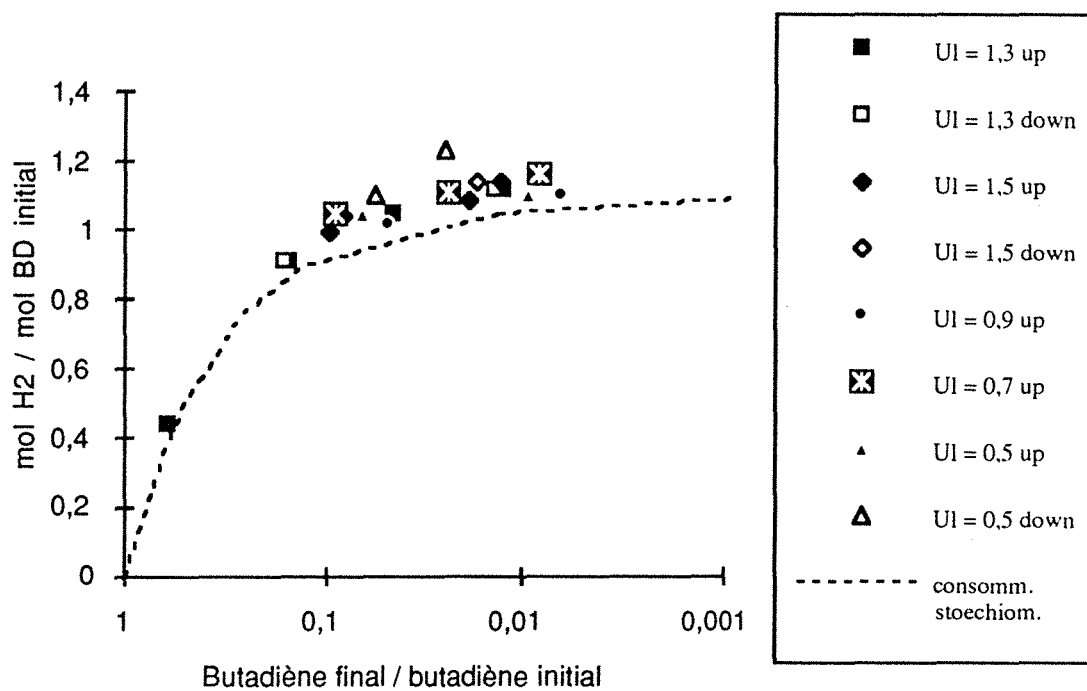


FIGURE 4.3. Effet de la quantité d'hydrogène injectée au réacteur sur la teneur finale en butadiène.

Pour une vitesse de liquide donnée et un même volume de catalyseur dans le réacteur, différents degrés de conversion peuvent être atteints en variant la quantité d'hydrogène alimentée au réacteur. La figure 4.3 montre l'effet de la quantité d'hydrogène injectée au réacteur sur la teneur finale en butadiène à la sortie du réacteur. Ceci indique que la VVH est dans ce cas une variable secondaire puisque la conversion dans le réacteur dépend principalement de la quantité d'hydrogène injectée.

Il est intéressant d'indiquer que bien que l'hydrogène initial soit en grande partie consommé par la réaction (consommation d'hydrogène variant entre 90 et 95%), le débit de la phase gazeuse reste pratiquement constant. Ceci est dû au fait que, en plus de l'hydrogène, le gaz est composé par de l'azote dissous dans la charge liquide et par des composants C4 évaporés dans les conditions d'entrée au réacteur et qui continuent à s'évaporer au cours de la réaction à cause de l'exothermicité de cette dernière.

Dans le tableau 4.2, on présente un exemple des résultats des calculs d'équilibre thermodynamique. Ces calculs ont été faits avec le logiciel PGGC développé à l'IFP avec la méthode de Chao-Seader. L'azote présent dans la charge liquide provient de l'équilibre thermodynamique aux conditions du réservoir de stockage de la charge. On peut observer que comme conséquence de la présence d'azote et de l'évaporation de composants C4 aux conditions d'entrée au réacteur, il existe une dilution importante de l'hydrogène dans la phase gazeuse.

La figure 4.4 montre l'évolution de la teneur en butène-1 du produit avec l'avancement de la réaction (butadiène résiduel) ; les données obtenues à différentes vitesses superficielles de liquide et dans les différents sens d'écoulement sont montrées ici. Dans le but de faire une comparaison plus juste et de diminuer les effets de variation de la composition de la charge utilisée dans les différents essais, les valeurs de butène-1 et butadiène ont été rapportées à leur teneur dans la charge. L'axe des abscisses a été représenté avec une échelle logarithmique de façon à mieux visualiser la zone de fortes conversions ($> 90\%$).

TABEAU 4.2. Exemple des résultats des calculs d'équilibre thermodynamique à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Débit d'hydrogène injecté (I_H / h)	218,4				267			
Température (°C)	ENTREE 40		SORTIE 45		ENTREE 40		SORTIE 45	
pression (bar)	6,5		6,3		6,5		6,3	
	GAZ	LIQ.	GAZ	LIQ.	GAZ	LIQ.	GAZ	LIQ.
Vitesse superficielle (m/s)	0,036	0,0137	0,044	0,0136	0,039	0,0136	0,044	0,0136
Masse molaire (Kg/Kmol)	45,25	56,63	51,28	56,70	44,90	56,63	51,27	56,70
Masse volumique (Kg/m ³)	12,15	560	13,19	553	12,05	560	13,19	553
Fraction molaire								
Hydrogène	0,1007	$7,7 \cdot 10^{-4}$	0,0032	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,1139	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,0033	$2,0 \cdot 10^{-5}$
i-butane	0,2186	0,2603	0,2539	0,2589	0,2184	0,2602	0,2540	0,2590
n-butane	0,0576	0,0957	0,0685	0,0964	0,0577	0,0958	0,0689	0,0970
butène-1	0,0900	0,1273	0,1088	0,1310	0,0900	0,1273	0,1075	0,1293
i-butène	0,1289	0,1785	0,1516	0,1786	0,1289	0,1785	0,1513	0,1784
butène-2	0,1863	0,3244	0,3295	0,3244	0,1864	0,3247	0,3318	0,3248
butadiène	0,0057	0,0081	0,0010	0,0012	0,0057	0,0081	0,0001	0,0001
azote	0,2123	0,0050	0,1887	0,0043	0,1991	0,0047	0,1891	0,0043

Si l'on observe l'évolution de la teneur en butène-1 avec la disparition de butadiène, pour des conditions d'opération données, on constate à faible conversion qu'il y a une augmentation nette de la teneur en butène-1. A ce stade d'avancement de la réaction, la formation de butène-1 (par hydrogénation de butadiène) est plus importante que sa disparition. A plus forte conversion, ce sont les réactions secondaires du butène-1 qui sont plus importantes ; en conséquence, la teneur en butène-1 va décroître. Cette diminution sera plus ou moins importante selon la façon dont les différents paramètres du réacteur (hydrodynamique, transfert de matière) affecteront la sélectivité de la réaction.

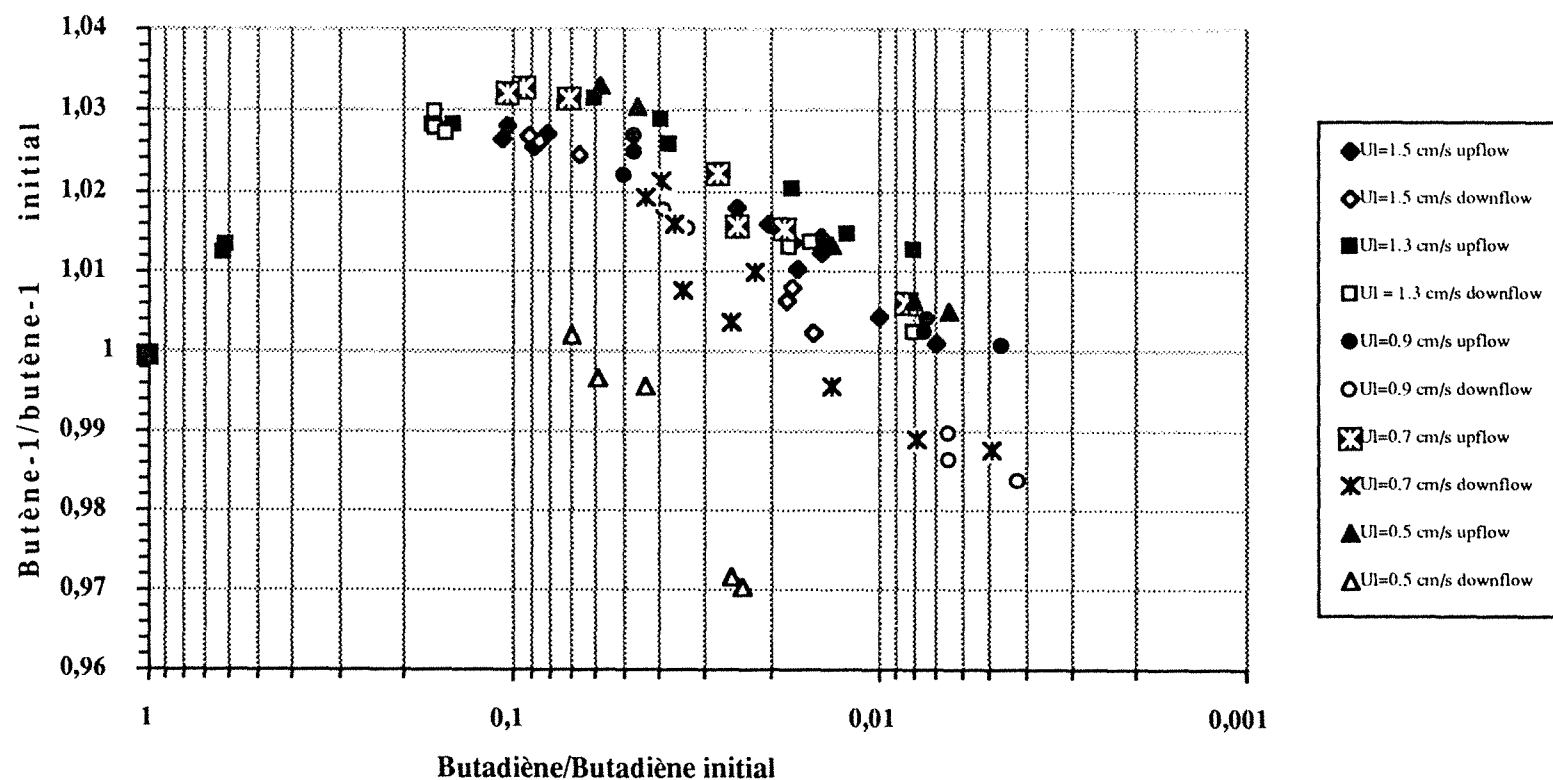


FIGURE 4.4. Variation de la teneur en butène-1 avec le butadiène résiduel. Résultats obtenus avec différentes vitesses de liquide (entre 0.5 et 1.5 cm/s) et dans les deux sens d'écoulement. Pour chaque vitesse de liquide, différentes conversions ont été obtenues en variant la quantité d'hydrogène injectée au réacteur.

4.2.3 DETERMINATION DE LA SELECTIVITE INTRINSEQUE ET DE LA CONSTANTE DE REACTION

Pour la détermination des paramètres cinétiques de la réaction, le premier pas est de déterminer la valeur relative des différentes constantes de réaction par rapport à l'une d'entre elles. Evidemment, cette détermination doit être faite à partir des données expérimentales dans lesquelles la sélectivité de la réaction n'est pas affectée par des phénomènes inhérents au réacteur.

Dans le graphique représenté dans la figure 4.4, on peut voir que, dans le cas de l'écoulement à co-courant ascendant (points noirs dans le graphique), la relation entre les teneurs en butène-1 et en butadiène, ne change pas quand la vitesse superficielle du liquide varie dans une marge assez large (0,5 - 1,5 cm/s). On peut donc conclure que, dans ce cas, la sélectivité intrinsèque du réacteur n'est pas affectée par des phénomènes inhérents au réacteur, comme les résistances au transfert de matière ou la distribution des fluides.

4.2.3.1 Calcul de la sélectivité intrinsèque

A partir des données obtenues à co-courant ascendant, on peut estimer la sélectivité intrinsèque du catalyseur. Un programme d'optimisation multivariable nous a permis de trouver les valeurs des constantes qui ajustent le mieux, pour chaque valeur de butadiène résiduel, les valeurs de butène-1, butène-2 et normal butane calculées avec les équations (4.4) aux valeurs obtenues expérimentalement. Pour une valeur arbitraire égale à 1000 pour la constante K_1 , les valeurs de différentes constantes sont :

$$\begin{aligned} K_1 &= K_{BD} k_1 &= 1000 \\ K_2 &= K_{BD} k_2 &= 125 \\ K_3 &= K_{B1} k_3 &= 9,4 \\ K_4 &= K_{B1} k_4 &= 0,93 \end{aligned}$$

La valeur du paramètre de sélectivité intrinsèque du catalyseur (sel) est donc :

$$\text{Sel} = \frac{K_1}{K_3 + K_4} = 96,8$$

En ce qui concerne les résultats à co-courant descendant, on peut voir sur la figure 4.4 qu'ils sont comparables aux résultats à co-courant ascendant aux plus hautes vitesses du liquide (1,3 et 1,5 cm/s). Par contre, aux plus faibles vitesses, la teneur en butène-1 décroît de façon appréciable.

Une sélectivité apparente peut aussi être calculée dans le cas où la sélectivité intrinsèque du catalyseur est masquée par des phénomènes parasites du réacteur. Les réactions 1 et 2 de même que les réactions 3 et 4 étant jumelles et du même ordre, les rapports entre les valeurs apparentes (c'est-à-dire, les valeurs observées quand la réaction est affectée par des phénomènes inhérents au réacteur) des constantes K_2/K_1 et K_3/K_4 ne sont pas affectés par les phénomènes parasites dans le réacteur. Ils affecteront l'ensemble $(K_3 + K_4)$ par rapport à K_1 . On peut donc calculer à l'aide de l'équation (4.4a) une valeur apparente du paramètre de sélectivité (c'est-à-dire, le rapport $K_1/(K_3 + K_4)$) obtenue dans le réacteur (K_2 étant déjà connue et égale à 125).

Comme on l'a déjà signalé, la représentation de la variation de butène-1 par rapport à celle du butadiène montrée sur la figure 4.4 (basée sur l'équation 4.a) dépend de la composition de la charge utilisée. Il est difficile de comparer sur ce type de graphique les résultats des expériences dans lesquelles on a utilisé des charges différentes. Cet inconvénient peut être surmonté par simplification de l'équation 4.a. Moyennant quelques approximations et à la condition que la conversion soit suffisamment élevée ($X > 90\%$) (Euzen et al. 1993), l'équation 4.a peut être réduite à la forme :

$$\frac{(C_{B1_0} - C_{B1}) + p C_{BD_0}}{C_{B1_0}} = 2,3 \frac{p}{\text{Sel}} \log \left(\frac{C_{BD_0}}{C_{BD}} \right) \quad (4.6)$$

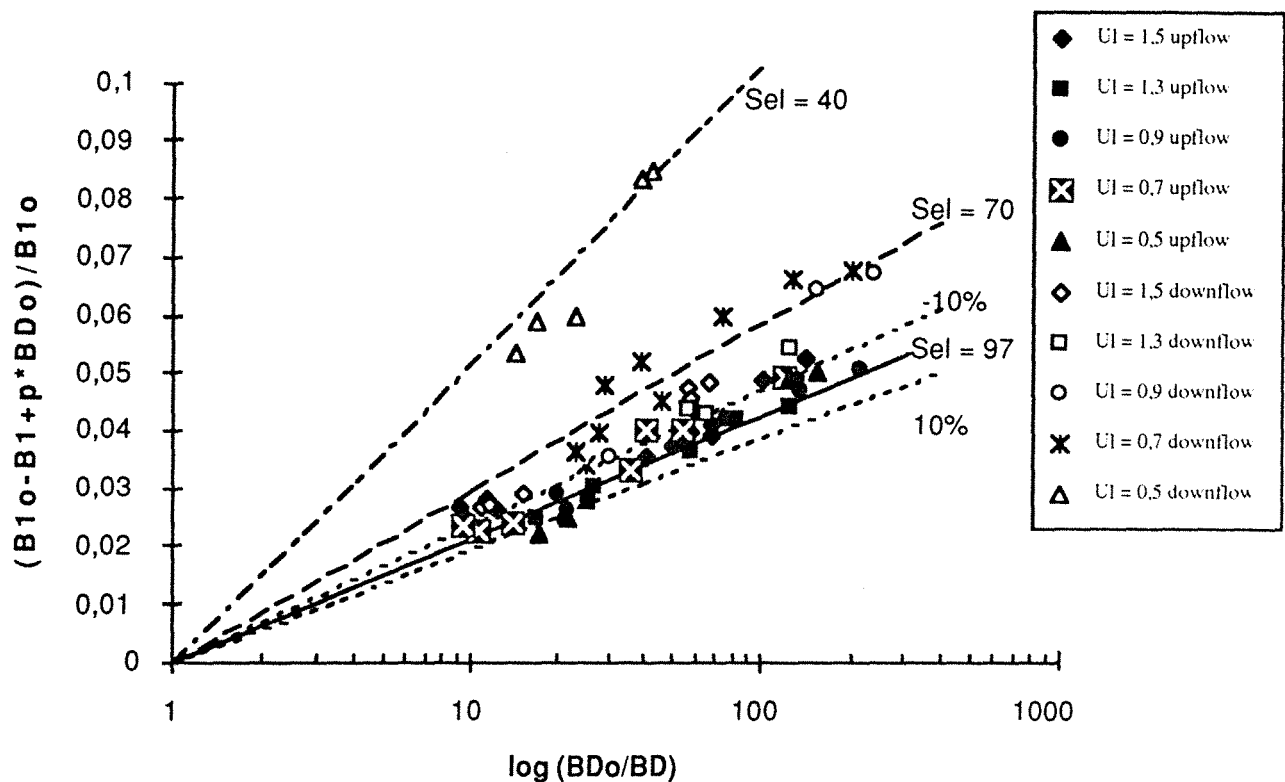


FIGURE 4.5. Représentation des résultats expérimentaux obtenus à différentes vitesses de liquide et dans les deux sens d'écoulement selon l'expression 4.6. On peut observer la variation de la sélectivité avec la vitesse dans les deux dispositions d'écoulement.

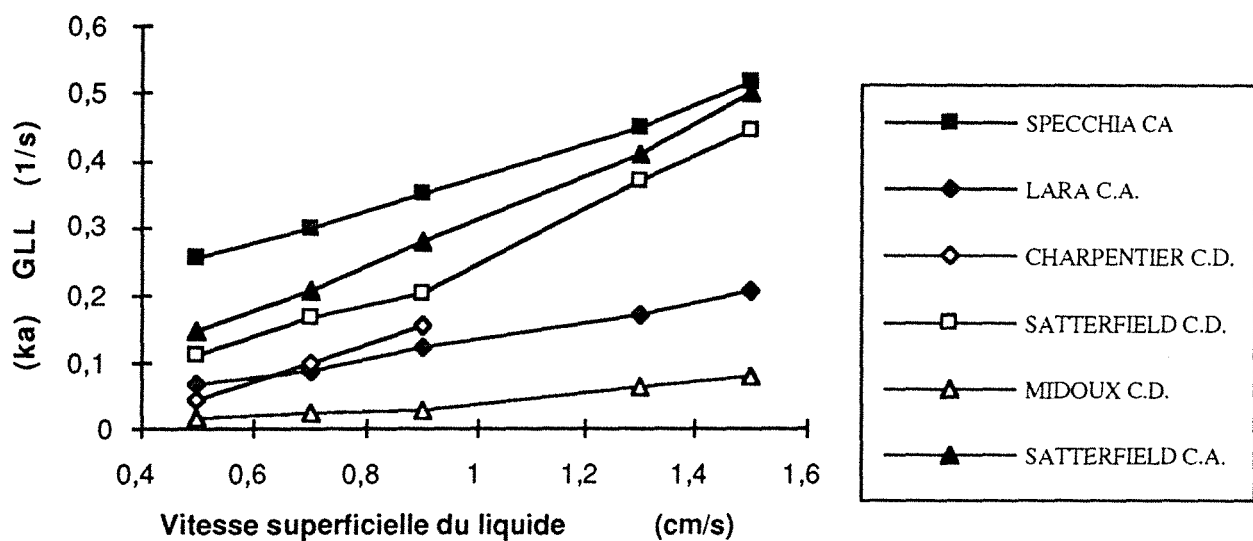


FIGURE 4.6. Comparaison des valeurs pour le coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté liquide obtenues avec les différentes corrélations empiriques.

La dérivation de cette expression à partir de l'équation (4.a) est montrée dans l'annexe A4. La représentation graphique de l'expression (4.6) correspond à une ligne droite (indépendant de la composition de la charge) dont la pente dépend de la valeur de la sélectivité.

Dans la figure 4.5, on montre les résultats obtenus expérimentalement en utilisant ce dernier type de représentation. On peut voir que pour le cas co-courant ascendant, la sélectivité est invariable dans toute la gamme des conditions opératoires. La valeur du paramètre de sélectivité ($S_{el} = 97$) calculée avec la méthode d'optimisation multivariable est ici retrouvée.

En revanche, les résultats obtenus à co-courant descendant montrent une mauvaise sélectivité à 0,5 cm/s de vitesse du liquide. La sélectivité s'améliore avec l'augmentation de la vitesse du liquide jusqu'à atteindre, aux plus hautes vitesses étudiées, des valeurs proches de la sélectivité intrinsèque du catalyseur.

4.2.3.2 Calcul des constantes de vitesse de réaction

Une fois que les valeurs relatives des différentes constantes de vitesse de réaction (calculées par rapport à celle de la réaction 1) ont été déterminées, on procèdera à l'estimation de la valeur absolue de cette dernière constante de vitesse de réaction à l'aide du modèle du réacteur. Dans ces calculs il est nécessaire d'estimer des valeurs pour les coefficients de transfert de matière gaz-liquide et liquide-solide.

Une comparaison des valeurs du coefficient de transfert de matière gaz-liquide côté liquide obtenues avec les différentes corrélations empiriques est montrée dans la figure 4.6. Pour les corrélations du type énergétique, la perte de charge mesurée a été utilisée. On peut observer sur ce graphique, comme l'on pouvait s'y attendre, des différences importantes entre les valeurs prédites par les différentes corrélations.

Dans le cas d'écoulement à co-courant ascendant, la corrélation de Lara (1992) donne des résultats plus bas que ceux prédits par la corrélation de Specchia et al (1974). Il faut cependant signaler que Lara a travaillé avec une gamme de valeurs de débit massique superficiel gazeux plus basses que celles utilisées dans cette étude. En s'appuyant sur la similitude hydrodynamique rencontrée entre les opérations à co-courant ascendant et descendant à haute interaction, on a utilisé l'équation de Satterfield (proposée pour le cas descendant à haute interaction) pour calculer des valeurs de $(ka)_{GLL}$ à partir de données de ΔP à co-courant ascendant. Les valeurs ainsi obtenues sont proches de celles de la corrélation de Specchia et al.

Pour ce qui est des corrélations à co-courant descendant, celle de Satterfield (1975) donne les plus hautes valeurs. Elles sont proches, pour les plus grandes vitesses, des valeurs obtenues pour le cas à co-courant ascendant. La corrélation de Charpentier (1976) donne des valeurs plus importantes que celle de Midoux (1984) bien que toutes les deux soient proposées pour le régime ruisselant. Dans le graphique, la corrélation de Charpentier n'a pas été représentée aux plus fortes vitesses puisque ces conditions sortent du domaine d'application de la corrélation.

Les valeurs du coefficient de transfert de matière liquide-solide obtenues avec différentes corrélations empiriques sont montrées dans la figure 4.7. Là aussi, les prédictions des différentes corrélations montrent des différences appréciables, surtout dans le cas de la corrélation de Specchia et al. (1978) qui donne des valeurs bien supérieures à celles des autres corrélations. La corrélation de Mochizuki (1981) pour l'écoulement à co-courant ascendant donne des valeurs quelque peu supérieures à celles de Rao et Drinkenburg (1985b) pour le cas du co-courant descendant à forte interaction. D'autre part, la corrélation proposée par ces derniers pour le régime ruisselant, coïncide assez bien avec celle proposée par Latifi (1988).

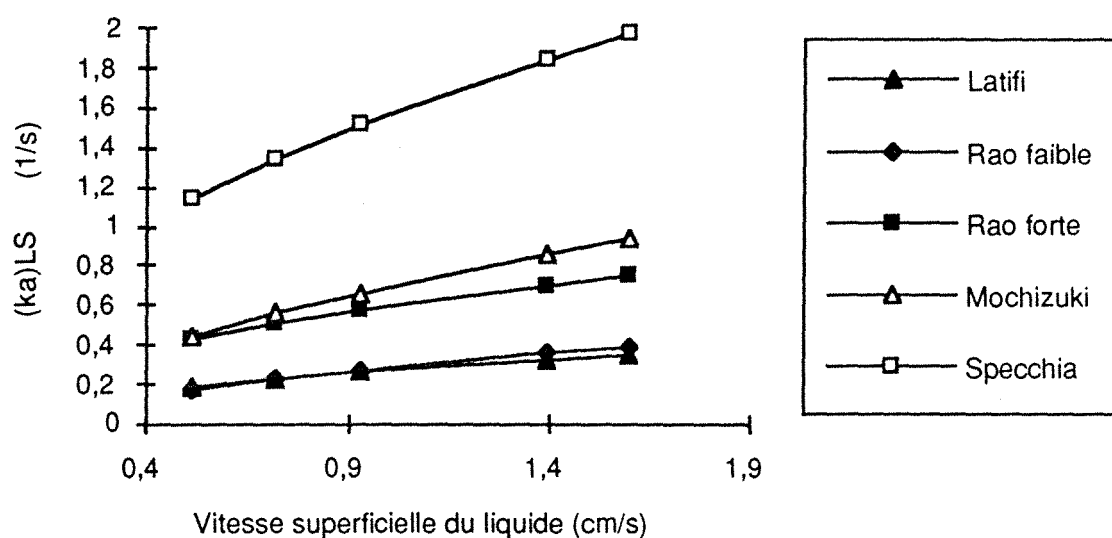


FIGURE 4.7. Comparaison des valeurs du coefficient de transfert de matière liquide-solide obtenues pour les deux sens d'écoulement avec différentes corrélations empiriques. Figures pleines : co-courant descendant, vides : co-courant ascendant.

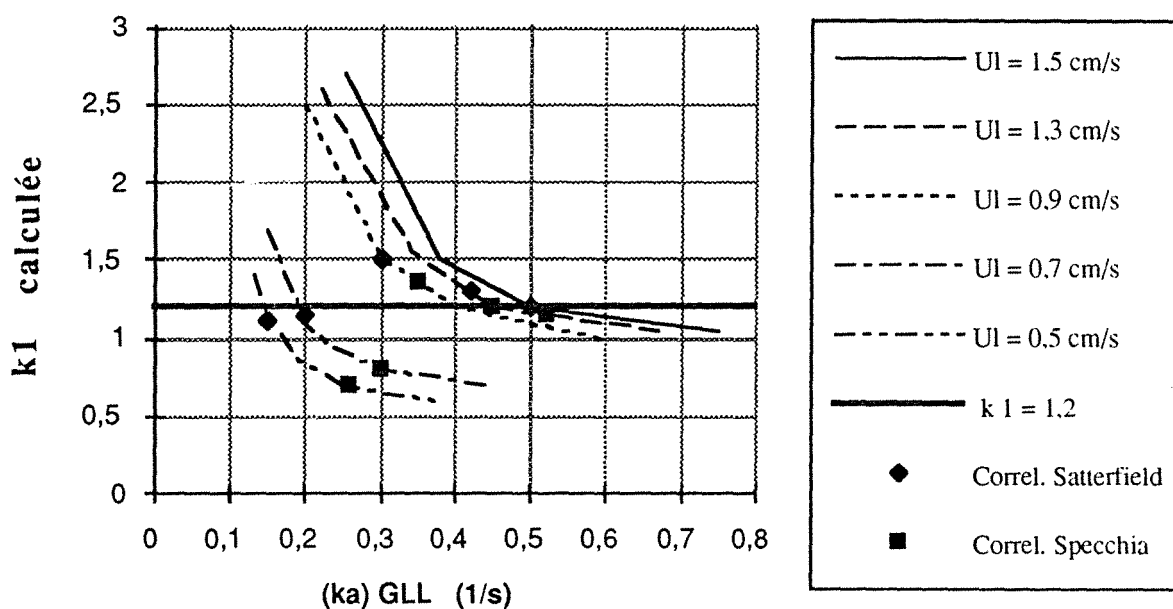


FIGURE 4.8. Détermination de la constante de vitesse de réaction avec les résultats à co-courant ascendant.

Etant donné les divergences entre les prédictions des différentes corrélations empiriques pour le calcul des coefficients de transfert de matière, les calculs seront faits en variant les valeurs de ces paramètres de façon à observer leur influence sur les résultats.

Le modèle mathématique du réacteur présenté dans le chapitre antérieur a été utilisé avec les équations correspondant à la cinétique de réaction et les données relatives à la sélectivité pour déterminer la valeur de la constante de réaction k_1 .

A partir du schéma de réaction et des expressions pour les vitesses de chaque réaction individuelle (équations 4.2), on peut exprimer la vitesse de transformation des différents composants comme :

$$r_{BD} = -(k_1 + k_2) \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

$$r_{B1} = k_1 \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} - (k_3 + k_4) \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

$$r_{B2} = k_2 \frac{K_{BD} C_{BD}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2} + k_3 \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

$$r_{nB} = k_4 \frac{K_{B1} C_{B1}}{K_{BD} C_{BD} + K_{B1} C_{B1}} C_{H_2}$$

En réalité, il suffit de déterminer la valeur de la constante k_1 . Les valeurs correspondant aux autres constantes peuvent être calculées à partir des valeurs de sélectivité de la réaction calculées dans la section précédente. Il est nécessaire de connaître la valeur du rapport entre les constantes d'adsorption de butadiène et de butène-1. Les études cinétiques indiquent une valeur de 300 pour le rapport entre ces deux constantes d'adsorption.

Les données expérimentales correspondant au cas à co-courant ascendant aux plus fortes conversions de butadiène ont été utilisées. Il s'agit de trouver la valeur de k_1 qui permet de

retrouver, avec les calculs du modèle, la valeur de butadiène final obtenue expérimentalement.

Ces calculs ont été faits pour différents coefficients de transfert de matière de façon à voir l'influence de ces paramètres sur la valeur de k_1 .

Les résultats montrent que la vitesse de réaction dépend en grande partie de la valeur du coefficient de transfert gaz-liquide, c'est-à-dire de la vitesse à laquelle l'hydrogène est transféré du gaz au liquide. La valeur calculée pour k_1 dépend donc de la valeur utilisée pour $(ka)_{GLL}$. La figure 4.8 montre la variation de k_1 déterminée avec différentes valeurs de $(ka)_{GLL}$ pour les différentes vitesses de liquide. Les valeurs de $(ka)_{GLL}$ correspondant aux prédictions des corrélations de Specchia et de Satterfield sont indiquées sur le graphique.

Si l'on regarde les résultats correspondant aux vitesses les plus élevées (1,3 et 1,5 cm/s), on observe que pour les niveaux de valeurs de $(ka)_{GLL}$ prédits par les corrélations de Specchia et al (1978) ou de Satterfield (1975), la valeur de k_1 ne dépend que faiblement de la valeur du coefficient de transfert gaz-liquide ; c'est-à-dire que, dans ces conditions, le transfert de matière gaz-liquide affecte peu la vitesse de réaction. Comme on peut le voir sur le graphique, la valeur de la constante cinétique de réaction k_1 a une valeur proche de $1,2 \text{ m}^3/\text{s m}^3 \text{ catalyseur}$. Ainsi, une augmentation de 50% de la valeur de $(ka)_{GLL}$ ne provoque qu'une diminution de l'ordre de 10% sur la valeur de k_1 . Par contre, pour des valeurs inférieures de $(ka)_{GLL}$, la vitesse de réaction devient fortement dépendante du transfert de matière.

En ce qui concerne les données obtenues aux plus faibles vitesses, on observe que dans ces conditions, le transfert de matière a une influence plus importante sur la vitesse de réaction. On peut voir que, avec la valeur de $(ka)_{GLL}$ calculée avec la corrélation de Specchia et al., la valeur calculée pour k_1 est très basse. Apparemment, cette dernière corrélation surestime le transfert de

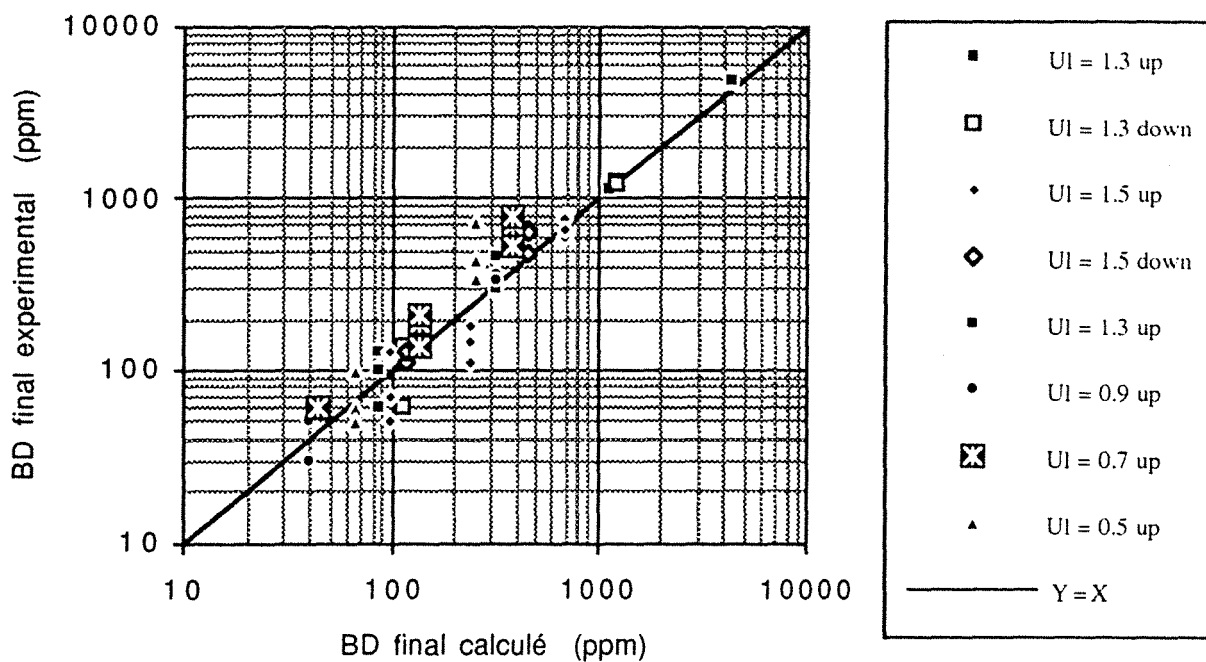
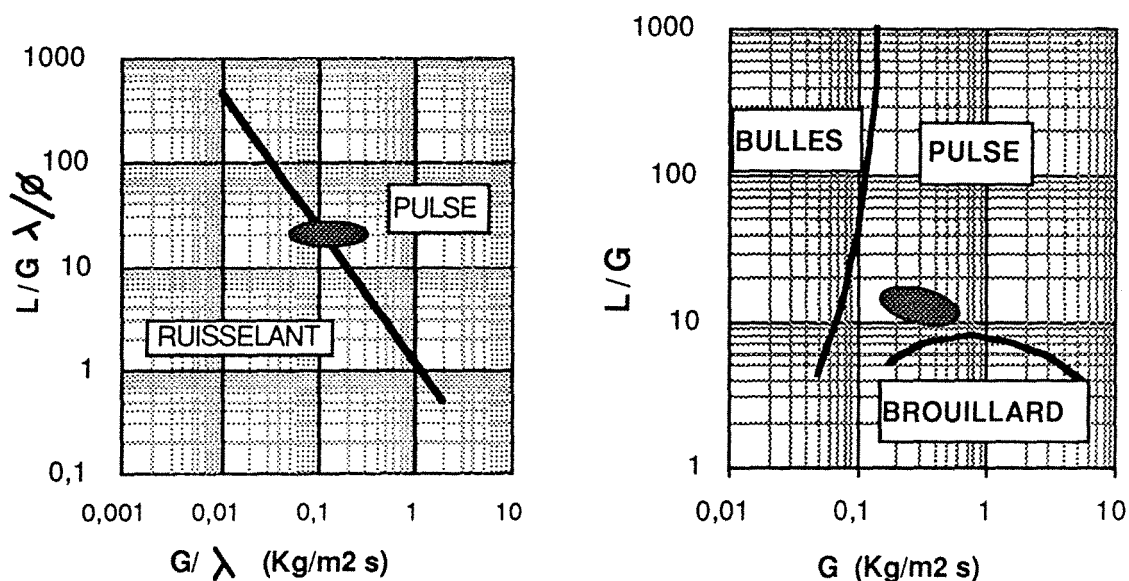


FIGURE 4.9. Comparaison entre la conversion expérimentale et celle du modèle avec $k_1 = 1,2 \text{ m}^3/\text{s m}^3$ catalyseur (les vitesses du liquide sont données en cm/s)



a. co-courant descendant (Larachi) b. co-courant ascendant (Turpin et Huntington.)

FIGURE 4.10. Localisation des conditions opératoires dans les différents diagrammes de régimes d'écoulement.

matière gaz-liquide dans ces conditions. Avec la corrélation de Satterfield, on trouve pour k_1 des valeurs plus proches de la valeur de 1,2 trouvée à des vitesses de fluides plus importantes.

Pour ce qui est de l'effet de la constante de transfert liquide-solide sur la constante de vitesse de réaction, on peut dire que pour les valeurs de $(ka)_{LS}$ calculées avec la corrélation de Mochizuki (1981), la valeur de k_1 n'est pas affectée de façon importante par le transfert de matière liquide-solide.

Le graphique 4.9 montre une comparaison entre les valeurs de butadiène final calculées par le modèle avec $k_1 = 1,2 \text{ m}^3/\text{s m}^3$ catalyseur et les valeurs obtenues expérimentalement. Les données correspondantes à l'opération à co-courant ascendant à différentes vitesses superficielles de liquide et avec les différents débits d'hydrogène (différents degrés de conversion obtenus) sont représentées. Les corrélations de Satterfield pour $(ka)_{GLL}$ et de Mochizuki pour $(ka)_{LS}$ ont été utilisées dans ces calculs. On a aussi représenté sur ce graphique les données correspondant aux expériences à co-courant descendant à des vitesses de 1,3 et 1,5 cm/s. Dans ce cas, le calcul de $(ka)_{GLL}$ et $(ka)_{LS}$ a été fait à partir des corrélations de Satterfield, et de Rao et Drinkenburg respectivement.

On peut voir dans ce même graphique un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les calculs du modèle avec la valeur de k_1 égale à $1,2 \text{ m}^3/\text{s m}^3$ catalyseur. L'effet de la quantité d'hydrogène ajoutée sur la conversion est bien représenté par la cinétique de la réaction.

4.2.4 ETUDE DES PARAMETRES SUSCEPTIBLES D'AFPECTER LA SELECTIVITE DE LA REACTION

Les résultats expérimentaux indiquent une différence importante entre les performances obtenues dans les deux sens d'écoulement. Une importante dégradation de la sélectivité a été observée à

faibles vitesses de liquide dans l'opération à co-courant descendant. Dans cette partie, on tentera d'expliquer, avec l'aide du modèle de réacteur, les différences observées pour la sélectivité apparente de réaction, et notamment les causes de la dégradation de la sélectivité à faibles vitesses de liquide dans le cas à co-courant descendant. On étudiera donc l'influence sur la sélectivité des différents paramètres (régimes d'écoulement, coefficients de transfert de matière, dispersion axiale, distribution des fluides...).

4.2.4.1 Régimes d'écoulement

Il est bien connu qu'il existe une forte corrélation entre le régime d'écoulement et les différents paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière. Il est donc important de déterminer le régime d'écoulement dans lequel on opère, de façon à savoir de quelle manière les différents paramètres peuvent affecter la performance du réacteur.

La figure 4.10 montre, dans les différents diagrammes de régimes d'écoulement, la localisation des conditions opératoires correspondant aux essais effectués à différentes vitesses de liquide. Dans le cas de l'écoulement à co-courant vers le bas, le diagramme de Larachi (1991) indique que le domaine d'opération se situe dans la zone de transition entre les régimes ruisselant et pulsé. Ceci indique que, pour les plus faibles débits des fluides, on peut avoir le régime ruisselant dans le réacteur. Il est connu que, par rapport au régime à forte interaction, les valeurs des coefficients de transfert de matière sont, dans ce régime ruisselant, plus faibles et la possibilité de rencontrer des problèmes de distribution des fluides est plus grande.

Pour l'écoulement à co-courant vers le haut, le diagramme de Turpin et Huntington (1967) montre que dans toute la gamme des conditions opératoires le régime pulsé est établi dans le réacteur. Les résistances au transfert de matière seront donc peu importantes, ce qui peut expliquer la non variation de la sélectivité avec la vitesse superficielle du liquide observée dans ce sens d'écoulement.

4.2.4.2 Effet des résistances au transfert de matière

Le transfert de matière entre le fluide et le solide catalytique provoque un gradient de concentration à l'interface. L'ordre de grandeur de ce gradient dépend de l'importance relative de la vitesse de transfert du composant par rapport à sa vitesse de réaction. Plus la réaction sera rapide, plus le gradient de concentration liquide-solide sera important.

En ce qui concerne l'effet des différentes résistances au transfert de matière sur la sélectivité de la réaction, on peut dire que, les composants C4 se trouvant dans leur grande majorité en phase liquide, seul le transfert liquide-solide est susceptible d'affecter de façon directe la sélectivité de la réaction.

Le transfert de matière gaz-liquide peut, pour sa part, affecter de façon indirecte la sélectivité étant donné que la vitesse de réaction est contrôlée par l'arrivée d'hydrogène à la surface du solide. Ce composant qui se trouve principalement dans le gaz doit d'abord être transféré de la phase gazeuse au sein du liquide. Ainsi, plus la concentration dans le liquide est élevée (meilleur transfert gaz-liquide), plus le transfert d'hydrogène vers la surface du catalyseur sera importante. La concentration majeure d'hydrogène à la surface implique des vitesses de réaction plus importantes, ce qui entraîne des effets accrus de la résistance au transfert de matière liquide-solide sur la sélectivité.

Des calculs avec le modèle mathématique ont été réalisés de façon à observer l'influence des coefficients de transfert de matière sur la sélectivité dans le cas à co-courant vers le bas. La corrélation de Rao et Drinkenburg (1986) a été utilisée pour évaluer le coefficient de transfert liquide-solide. Le coefficient de transfert gaz-liquide a été calculé avec la corrélation de Charpentier (1976). Pour la perte de charge et la rétention de liquide, les corrélations de Ellman (1988) ont été utilisées.

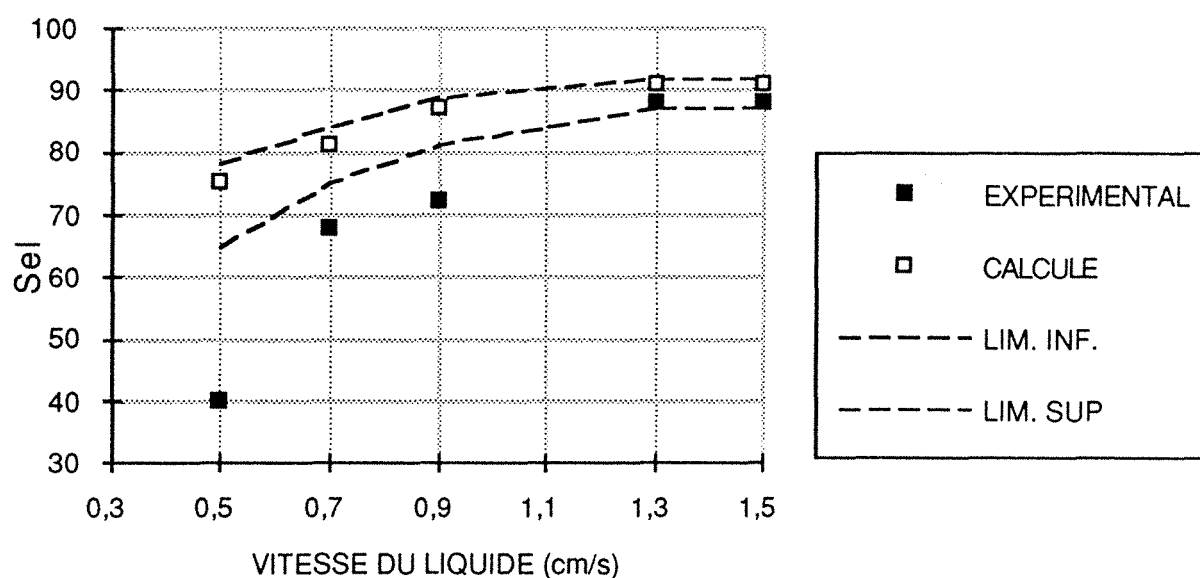


FIGURE 4.11. Comparaison entre les valeurs du paramètre de sélectivité obtenues avec le modèle et les résultats expérimentaux pour l'écoulement à co-courant descendant.

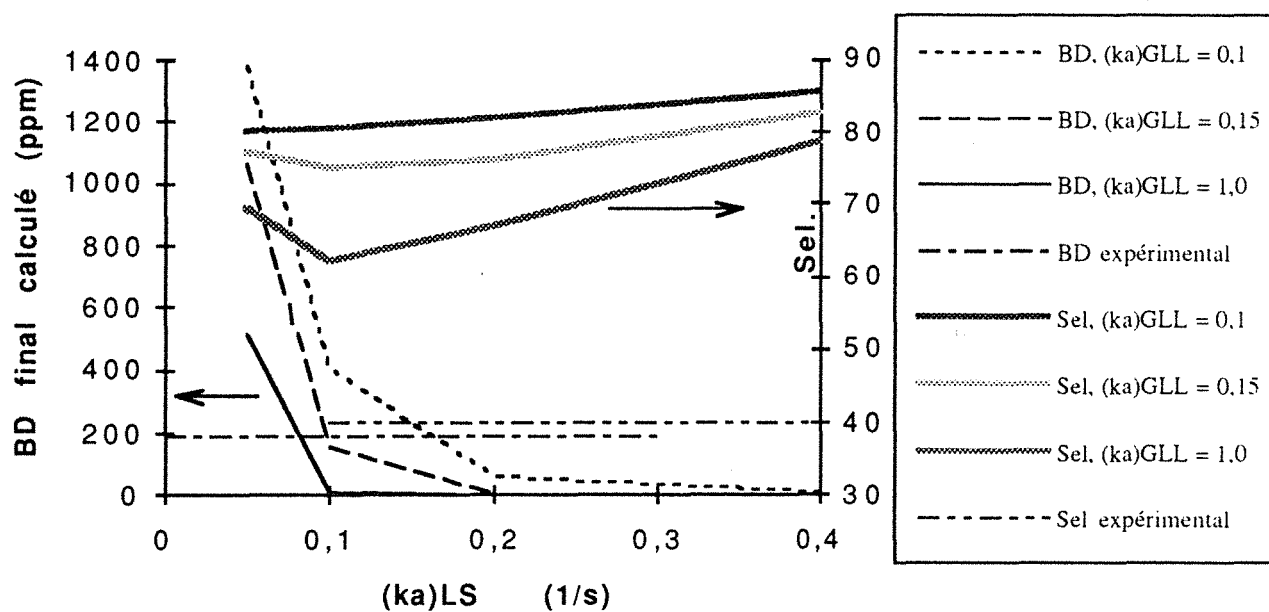


FIGURE 4.12. Influence des coefficients de transfert de matière sur la conversion en BD et la sélectivité de la réaction, pour le cas de l'écoulement à co-courant vers le bas. Vitesse superficielle du liquide 0,5 cm/s (valeurs de $(ka)_{GLL}$ en 1/s).

Dans la figure 4.11, on compare les valeurs de sélectivité calculées par le modèle à celles obtenues expérimentalement pour le cas à co-courant descendant. Les limites indiquées sur cette figure correspondent à la variation de la sélectivité avec la variation des valeurs de $(ka)_{LS}$ et $(ka)_{GLL}$. On peut voir que, bien que l'on constate une diminution de la sélectivité calculée aux faibles vitesses superficielles de liquide (conséquence des effets de la résistance au transfert de matière), les valeurs de sélectivité obtenues expérimentalement à faible vitesse de liquide sont très inférieures à celles calculées.

Le graphique 4.12 montre l'influence des valeurs des coefficients de transfert gaz-liquide et liquide-solide sur la sélectivité calculée, dans le cas d'une vitesse superficielle du liquide = 0,5 cm/s en co-courant descendant. Pour une valeur de $(ka)_{GLL}$ donnée, la sélectivité calculée diminue d'abord avec la diminution du coefficient de transfert liquide-solide. Pour des faibles valeurs de $(ka)_{LS}$, cette tendance est renversée ; dans cette zone, la sélectivité augmente si l'on continue à diminuer $(ka)_{LS}$. Pour sa part, le butadiène final calculé augmente très rapidement pour des faibles valeurs du coefficient de transfert liquide-solide. Dans ce cas, la résistance au transfert est tellement forte qu'elle empêche l'arrivée d'hydrogène au catalyseur. L'activité du catalyseur est fortement diminuée et par conséquent, les effets des résistances au transfert liquide-solide sur la sélectivité deviennent donc moins importants.

On peut voir aussi sur le graphique de la figure 4.12 une influence très marquée du coefficient de transfert gaz-liquide sur la sélectivité calculée. Ceci est la conséquence du fait que, comme on l'a signalé plus haut, la vitesse de réaction est contrôlée par le transfert d'hydrogène, surtout aux faibles vitesses superficielles des fluides. Une augmentation du transfert de matière gaz-liquide favorise la vitesse de réaction, et de ce fait, l'effet des résistances au transfert liquide-solide sur la sélectivité sera plus important.

Ces calculs montrent que, bien que la sélectivité décroisse avec l'augmentation de $(ka)_{GLL}$, on observe d'après les résultats montrés dans la figure 4.12 que, même pour de très grandes valeurs du

coefficient de transfert gaz-liquide (la valeur la plus grande indiquée sur la figure correspond à 10 fois la valeur de $(k_a)_{GLL}$, prédite par la corrélation de Satterfield), la sélectivité calculée reste encore très supérieure à celle obtenue expérimentalement.

On doit donc conclure que les effets des résistances au transfert de matière ne sont pas suffisants pour expliquer la dégradation de la sélectivité observée à faibles vitesses du liquide en opération à co-courant descendant.

4.2.4.3 Effet de la dispersion axiale

La dispersion axiale est un moyen de prendre en compte l'écart entre l'écoulement piston idéal et celui existant dans le réacteur. Les calculs avec le modèle piston-dispersion montrent que (comme l'on pouvait s'y attendre), pour les plus fortes vitesses des fluides (surtout dans le régime à forte interaction), la dispersion axiale n'affecte pas de façon appréciable la performance du réacteur. Par contre, pour des vitesses moins importantes, la dispersion peut jouer un rôle important.

Pour une vitesse de liquide de 0,5 cm/s, la valeur du nombre de Bodenstein de la phase liquide varie entre 0,15 et 0,03 (Gianneto et Sicardi 1992, Sai 1991). Les résultats des calculs réalisés avec le modèle piston-dispersion axiale, pour différentes valeurs du nombre de Bodenstein, sont montrés sur le graphique 4.13 pour une vitesse superficielle du liquide de 0,5 cm/s. On peut observer que, bien que la dispersion axiale ait un effet négatif sur la sélectivité de la réaction, cette dégradation est loin de celle observée expérimentalement. On peut observer plus facilement l'effet de la dispersion axiale à l'aide des profils axiaux du butène-1 et du butadiène montrés dans les figures 4.14 et 4.15. Comme on peut le voir l'effet de la dispersion axiale est de réduire la vitesse globale de transformation aussi bien du butadiène que du butène-1. Ceci se traduit plus par une baisse de l'activité globale du réacteur que par un phénomène de dégradation de la sélectivité, c'est-à-dire d'une augmentation de la vitesse apparente de disparition de butène-1 par rapport à la vitesse de disparition du butadiène.

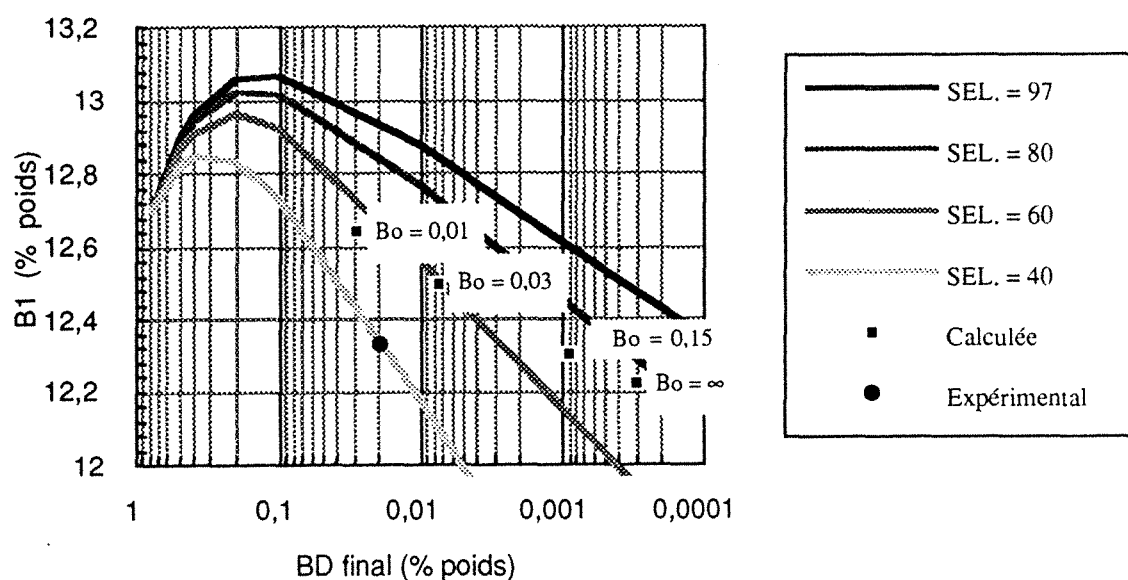


FIGURE 4.13. Variation de la teneur en butène-1 par rapport à l'évolution du butadiène final. Effet du degré de dispersion axiale.

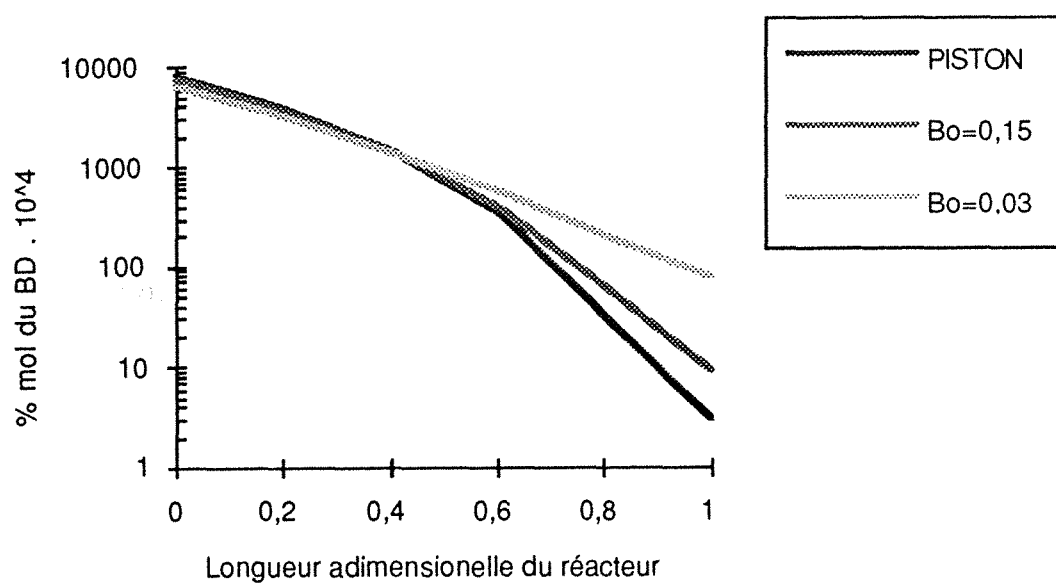


FIGURE 4.14. Variation du profil axial du butadiène avec le degré de dispersion axiale.

En réalité, comme on l'a déjà signalé dans le chapitre antérieur, la dispersion axiale permet de simuler une large distribution du temps de séjour occasionnée par la non idéalité de l'écoulement. La DTS suppose une répartition uniforme des fluides à travers la section transversale du lit de particules ; elle est donc incapable de prendre en compte les effets d'une possible ségrégation des fluides (Trambouze et al. 1988, Villermaux 1985). Cette ségrégation peut être traduite dans notre cas comme un problème de mauvaise distribution des fluides.

4.2.4.4 Effet d'une mauvaise distribution des fluides

La mauvaise distribution des fluides est un problème qui se présente assez fréquemment dans l'opération à co-courant descendant, surtout pour les faibles vitesses superficielles de liquide, dans le régime ruisselant. Dans ce qui suit, on étudiera l'influence d'une mauvaise distribution sur la conversion du butadiène et sur la sélectivité de la réaction.

Les effets de la mauvaise répartition des fluides dans le réacteur sont simulés comme l'indique le schéma de la figure 4.16. On a représenté le réacteur avec une mauvaise distribution comme étant équivalent à deux réacteurs (chacun d'entre eux ayant la même hauteur et la moitié du volume du réacteur initial), qui opèrent chacun avec une bonne répartition des fluides mais avec des proportions différentes de gaz et de liquide.

Des calculs avec le modèle ont été réalisés pour chacun des deux réacteurs. La conversion en butadiène et la sélectivité correspondant au réacteur total avec mauvaise distribution sont ensuite calculées à partir des résultats obtenus dans chacun des deux réacteurs. Le degré de mauvaise distribution est représenté par la fraction de la totalité de liquide introduit dans le premier réacteur (fl). Le restant du liquide ira donc à l'autre réacteur. Dans ces calculs, le débit du gaz est considéré comme étant réparti équitablement entre les deux réacteurs.

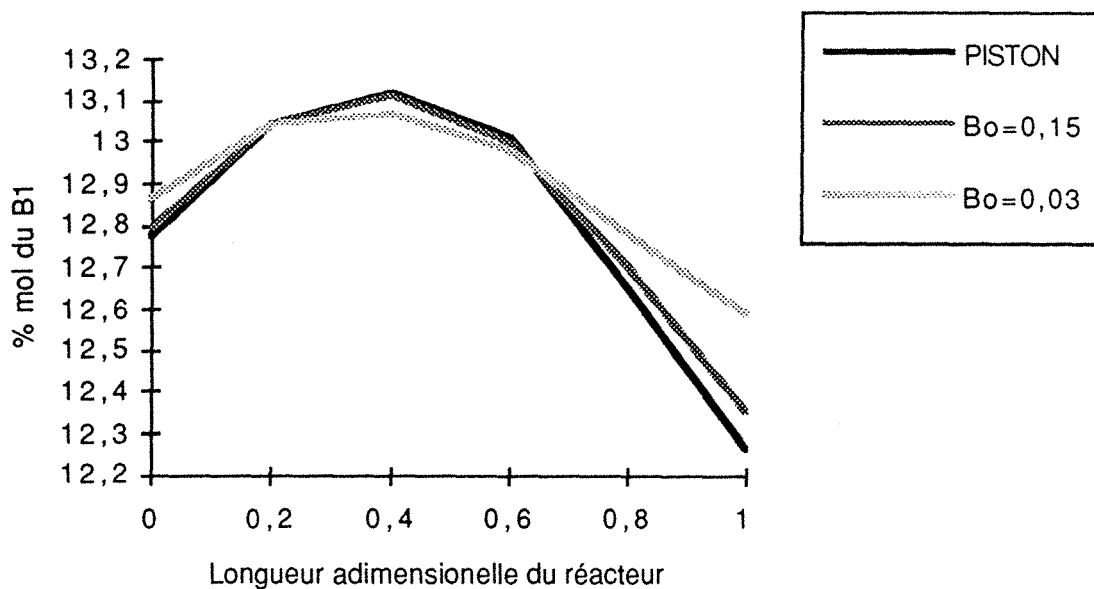


FIGURE 4.15. Variation du profil axial du butène-1 avec le degré de dispersion axiale.

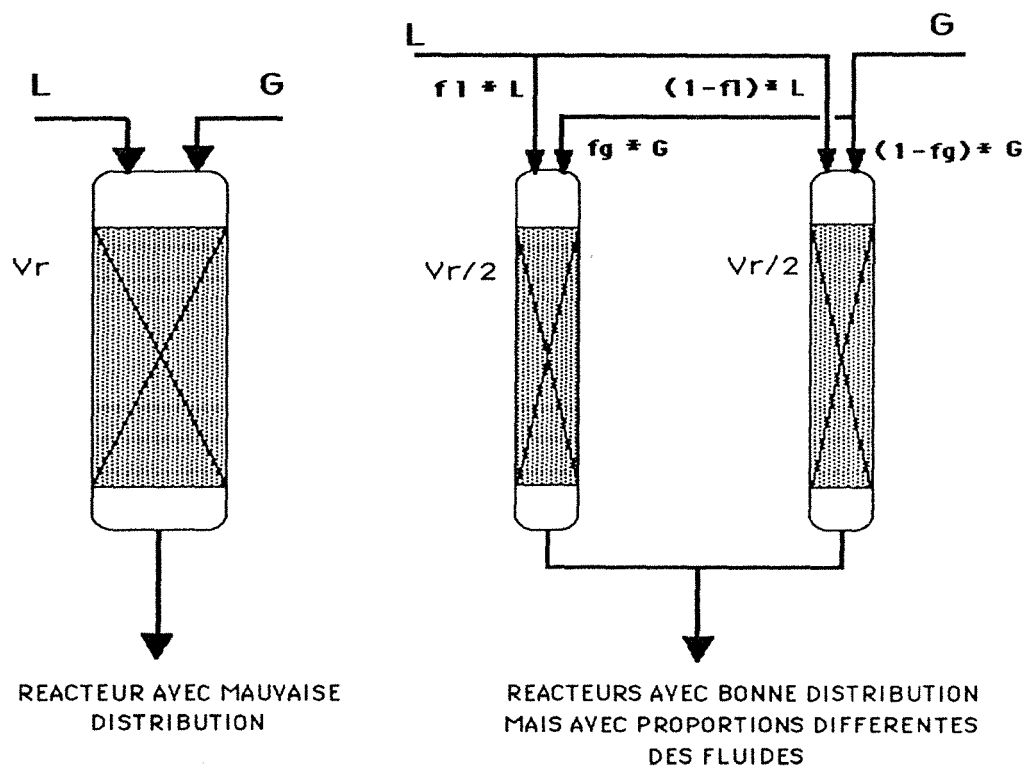


FIGURE 4.16. Représentation de la mauvaise distribution dans le réacteur.

Dans la figure 4.17 est montré un exemple des résultats obtenus avec ce type de calcul, dans le cas d'une vitesse superficielle de liquide égale à 0,5 cm/s. On peut observer sur ce graphique l'extrême sensibilité tant de la sélectivité que de la conversion par rapport à la distribution du liquide. On voit en effet une dégradation très rapide de ces deux valeurs au fur et à mesure que la distribution s'éloigne des conditions idéales ($f_l = 0,5$). On observe également que l'effet de la mauvaise distribution est d'autant plus important que le coefficient de transfert de matière gaz-liquide est grand.

On peut mieux visualiser l'effet de la mauvaise distribution sur la performance du réacteur à l'aide du graphique de la figure 4.18. Il représente la variation du butène-1 par rapport au butadiène final calculé pour chacun des deux réacteurs et pour la totalité du réacteur avec une mauvaise distribution.

Ces résultats peuvent être expliqués si l'on considère les rapports entre le gaz et le liquide dans chacun des réacteurs. Dans le premier réacteur, la quantité de liquide est plus importante ; l'hydrogène disponible est donc insuffisant et la conversion du butadiène (et évidemment du butène-1) sera faible. Dans le deuxième réacteur l'hydrogène est en excès par rapport à la plus faible quantité du liquide ; cet hydrogène additionnel s'attaquera au butène-1 une fois que tout le butadiène sera consommé. Evidemment, cette hydrogénation parasite du butène-1 sera plus importante si le transfert d'hydrogène du gaz vers le liquide est favorisé (valeurs plus grandes pour $(k_a)_{GLL}$). Le produit sortant de l'ensemble des réacteurs aura donc une teneur en butadiène relativement importante (mauvaise conversion) et un pourcentage de butène-1 qui sera grandement diminué (mauvaise sélectivité).

L'effet du coefficient de transfert liquide-solide est peu important par rapport à celui de $(k_a)_{GLL}$. Comme on vient de le voir, la dégradation de la sélectivité n'est pas tellement la conséquence des résistances au transfert de matière mais elle est plutôt due au mélange des fractions de liquide fortement hydrogénées et d'autres qui ont très peu réagi.

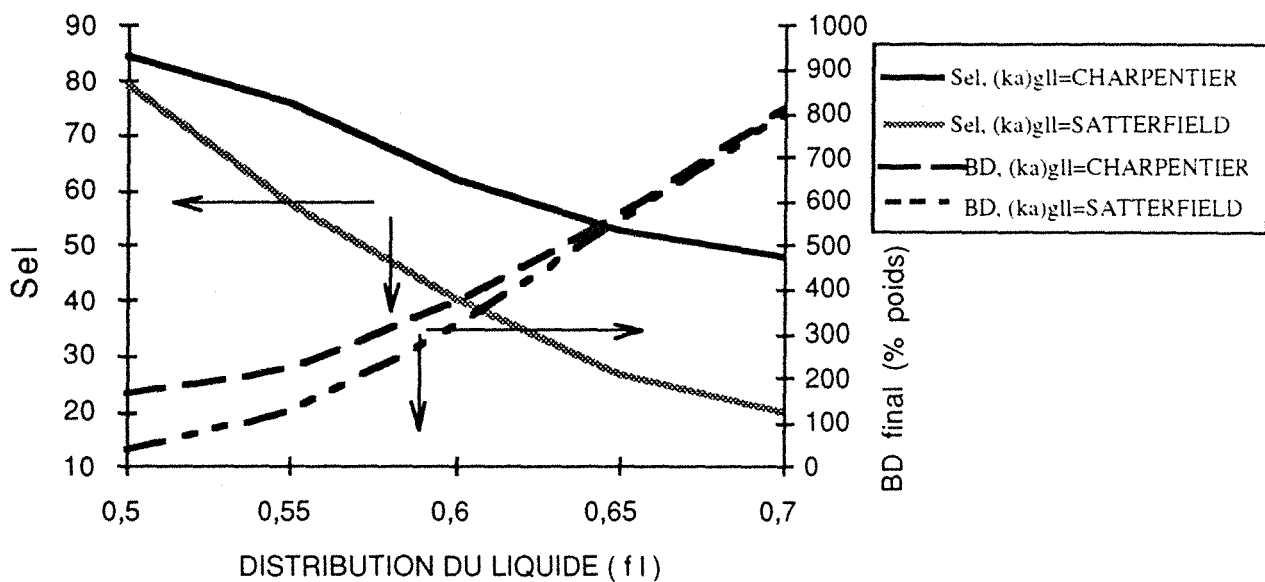


FIGURE 4.17. Effet de la mauvaise répartition du liquide sur la sélectivité et sur la teneur en butadiène du produit final.

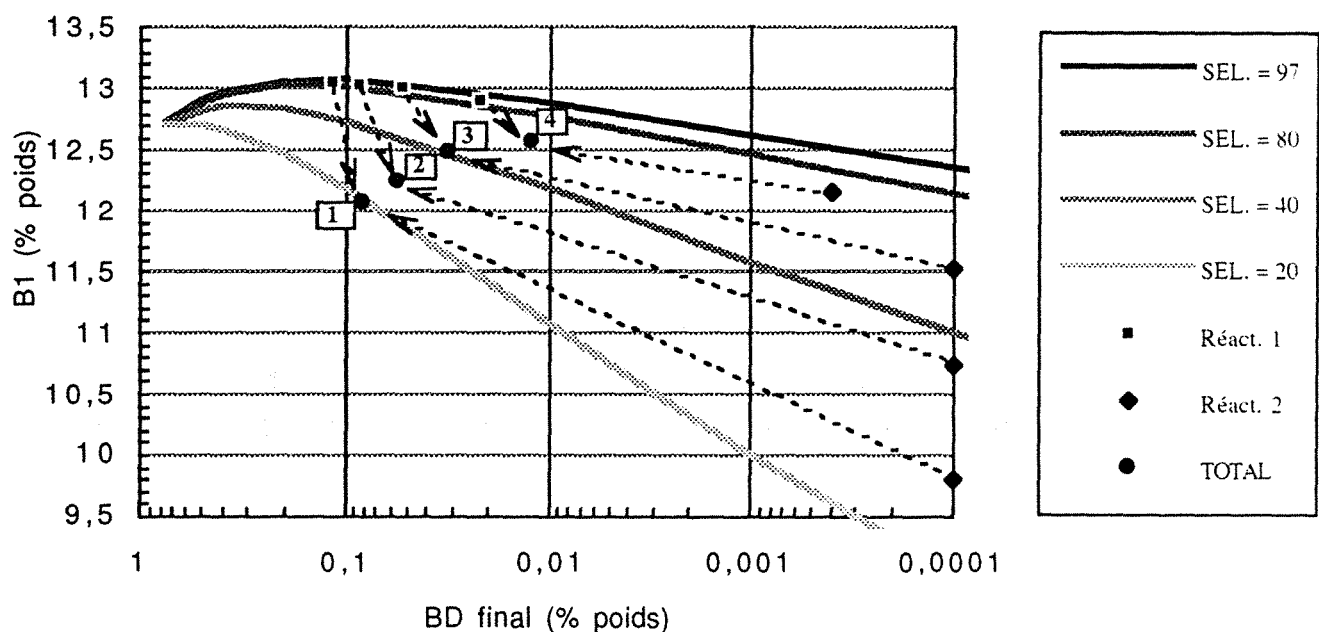


FIGURE 4.18. Evolution du butène-1 par rapport au butadiène calculés pour chacun des réacteurs dans la simulation de la mauvaise distribution.

point 1 : $f_l = 0,7$
 point 2 : $f_l = 0,65$
 point 3 : $f_l = 0,6$
 point 4 : $f_l = 0,55$

Il apparaît donc que ce sont les effets combinés des excès et des manques locaux d'hydrogène à l'intérieur du lit, occasionnés par la mauvaise distribution du liquide, qui provoquent la dégradation de la sélectivité et de la conversion. Rappelons-nous que, comme il a été signalé au début de ce chapitre, une des caractéristiques du procédé est la nécessité d'un contrôle strict de la quantité d'hydrogène chargée au réacteur de façon à éviter l'hydrogénation profonde de la coupe C4. On peut conclure que la réaction étudiée ici est particulièrement sensible aux problèmes de mauvaise distribution.

Il faut accepter que la représentation de la mauvaise distribution telle qu'elle est faite ici n'est pas exacte ; on peut, par exemple, discuter de la validité de représenter le réacteur mal distribué par seulement deux réacteurs, ou bien du fait qu'il n'y ait pas de possibilité de mélange entre les fluides de ces deux réacteurs. Néanmoins, cette représentation permet de mettre en évidence la grande influence de la distribution des fluides sur la performance du réacteur et l'effet néfaste d'une mauvaise distribution sur la conversion et la sélectivité dans ce cas spécifique.

4.2.5 COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC DES REACTEURS DE DIAMETRES DIFFERENTS

De façon à déterminer l'effet de la taille du réacteur, le même type d'expériences décrites antérieurement a été réalisé dans un réacteur plus grand (10,5 cm de diamètre interne). Les mêmes conditions opératoires et la même VVH ont été utilisées. Compte-tenu des débits très importants de liquide nécessaires, il nous est impossible de travailler aux plus fortes vitesses superficielles de liquide. On sera limité à une valeur de 0,9 cm/s pour cette dernière variable.

Dans un premier temps, aucun dispositif de distribution des fluides à l'entrée du réacteur n'a été utilisé. Le mélange gaz-liquide tombe directement du tuyau d'entrée sur le lit. On a donc une alimentation ponctuelle au centre de la section transversale du lit.

Avant chaque expérience, pour assurer le mouillage complet des particules, on fait circuler le liquide à travers le lit dans le sens ascendant. D'autre part, pour les expériences à co-courant descendant, avant de se placer dans les conditions désirées, on opère d'abord à fortes vitesses des fluides et ensuite on diminue lentement les débits des fluides jusqu'aux valeurs données. Ceci dans le but d'obtenir un meilleur contact entre phases, comme il a été suggéré par plusieurs études dans lesquelles un phénomène d'hystérésis est rapporté pour ce type d'écoulement (Christensen et al. 1986, Holub 1990).

La figure 4.19 montre les valeurs de sélectivité obtenues pour chaque réacteur dans les différents sens d'écoulement. On voit que la sélectivité obtenue dans le réacteur le plus grand est toujours très inférieure aux valeurs obtenues, pour les mêmes vitesses des fluides, dans le réacteur de plus petite taille. En effet, s'il existe des problèmes de mauvaise distribution des fluides, ces problèmes seront plus importants quand le diamètre du réacteur est plus grand.

Ces résultats sont particulièrement surprenants dans le cas de l'écoulement à co-courant ascendant. Comme on l'a vu dans les sections précédentes, les résultats du petit réacteur montrent que dans cette disposition d'écoulement, on obtient une bonne sélectivité qui ne varie pas avec la vitesse superficielle du liquide. Il n'existe apparemment pas de problèmes de distribution des fluides. Dans ce cas, comme le régime d'écoulement pulsé est établi dans le réacteur, la probabilité d'avoir des problèmes de mauvaise distribution est moins grande.

Par contre, pour le grand réacteur, bien que d'après les conditions opératoires on doive avoir un régime pulsé dans le réacteur, la sélectivité de la réaction est fortement endommagée. Dans ce cas, le diamètre plus important et une distribution initiale des fluides non uniforme peuvent affecter l'établissement du régime pulsé ; les risques de rencontrer des problèmes de mauvaise distribution seront donc plus grands.

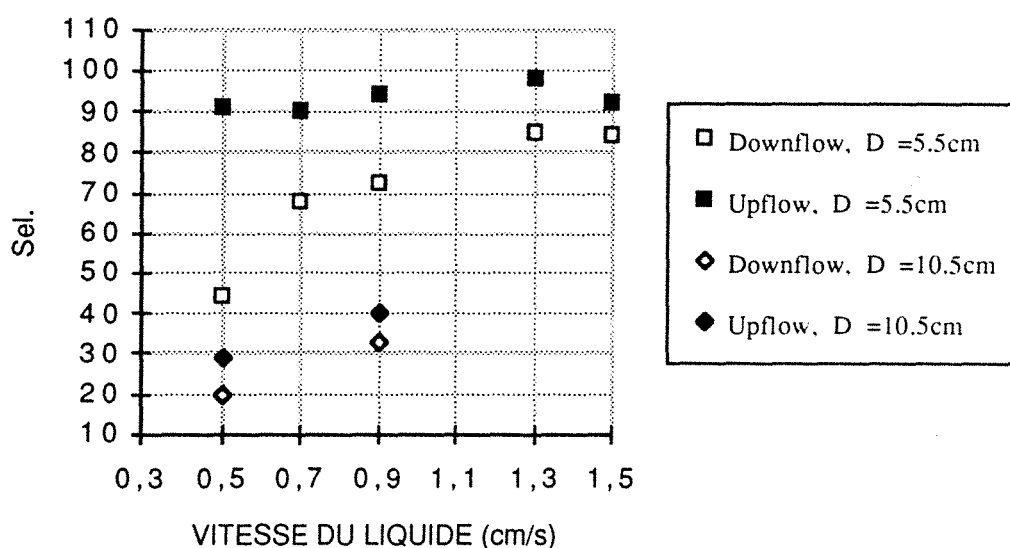


FIGURE 4.19. Comparaison des valeurs expérimentales obtenues pour la sélectivité apparente dans deux réacteurs de tailles différentes, et dans deux sens différents de circulation des fluides.

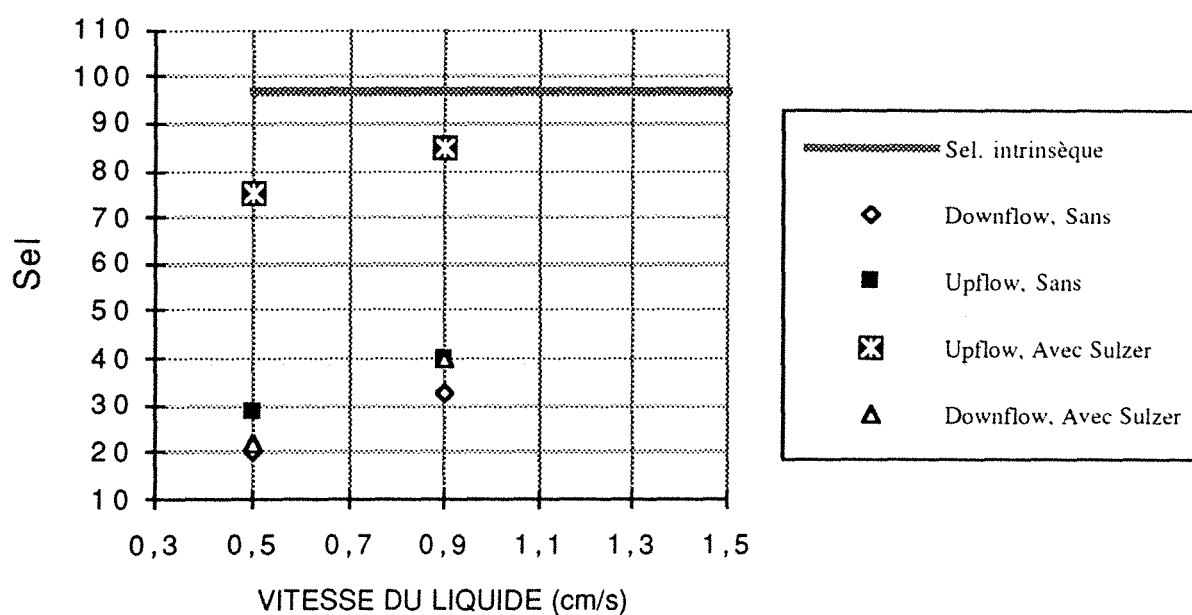


FIGURE 4.20. Résultats obtenus avec l'utilisation du mélangeur statique Sulzer comme dispositif de distribution initiale des fluides. Les résultats sont comparés au cas sans dispositif de distribution.

4.2.5.1. Résultats avec dispositif pour la distribution initiale des fluides

Vue la très forte dégradation de la sélectivité observée dans les expériences réalisées avec le réacteur de plus grande taille, il a été décidé d'installer un dispositif à l'entrée du réacteur qui permettra d'améliorer la distribution initiale des fluides.

Pour le choix du dispositif de distribution initiale, deux considérations ont été prises en compte : d'une part, le fait que le gaz et le liquide arrivent au réacteur mélangés dans le même tuyau, et d'autre part, la possibilité d'utiliser le même dispositif de distribution pour l'opération dans les deux sens d'écoulement.

Un mélangeur statique gaz-liquide construit par l'entreprise Sulzer du type SMV16 a été choisi comme dispositif de distribution initiale des fluides. Ce mélangeur consiste en trois éléments chacun d'une longueur de 10 cm. Il est constitué par des tôles gaufrées qui forment des canneaux entrecroisés. Chaque élément est décalé à un angle de 90° par rapport au précédent.

Les résultats de sélectivité apparente dans les expériences avec le mélangeur statique sont montrés dans la figure 4.20. On montre aussi, pour comparaison, les résultats obtenus sans dispositif de distribution initiale.

On peut voir sur ce graphique une amélioration nette de la sélectivité avec l'utilisation du mélangeur statique dans le cas de l'écoulement à co-courant ascendant. Ceci est un résultat très important. D'une part, il met en évidence l'existence de problèmes de mauvaise distribution dans le réacteur et la grande sensibilité de la sélectivité à ces problèmes. D'autre part, il montre que bien que d'après les débits des fluides le régime d'écoulement correspondant soit le régime pulsé, la distribution initiale des fluides peut affecter l'établissement de ce régime et la qualité de la distribution des fluides dans le lit catalytique.

Dans le cas de l'opération à co-courant descendant, on n'observe pas d'amélioration appréciable des résultats obtenus avec le mélangeur statique par rapport aux résultats obtenus sans dispositif de distribution initiale des fluides. Apparemment, dans le cas de l'écoulement descendant, le mélangeur statique ne distribue pas de façon adéquate les fluides à l'entrée du réacteur.

Dans le but d'assurer une bonne distribution initiale des fluides dans l'opération à co-courant descendant, un distributeur du type plaque perforée et cheminée a été conçu. Un schéma du distributeur est montré dans la figure 4.21. Une plaque perforée avec 19 trous de 2mm de diamètre permet l'arrosage homogène de la surface supérieure du lit de particules. Le nombre et la taille des trous est choisi de façon à assurer toujours une garde liquide suffisante dans le distributeur. La grille métallique placée à 1,5 cm du fond du distributeur a pour but de maintenir les billes en place de façon à permettre la possibilité d'opérer aussi à co-courant ascendant.

Les résultats obtenus avec ce distributeur sont montrés dans la figure 4.22. Bien qu'il existe une légère amélioration par rapport aux résultats obtenus sans distributeur, on peut observer que la sélectivité obtenue dans le réacteur reste toujours très inférieure aux valeurs de sélectivité intrinsèque du catalyseur. Apparemment une bonne distribution initiale n'est pas suffisante pour assurer, dans ce cas, une bonne sélectivité dans le réacteur. Malgré une bonne distribution initiale des fluides, une dégradation postérieure de la distribution au sein du lit de particules peut avoir lieu. Cette dégradation serait la conséquence de l'hydrodynamique de l'écoulement et/ou des effets de la réaction chimique (exothermicité, vaporisation du liquide...).

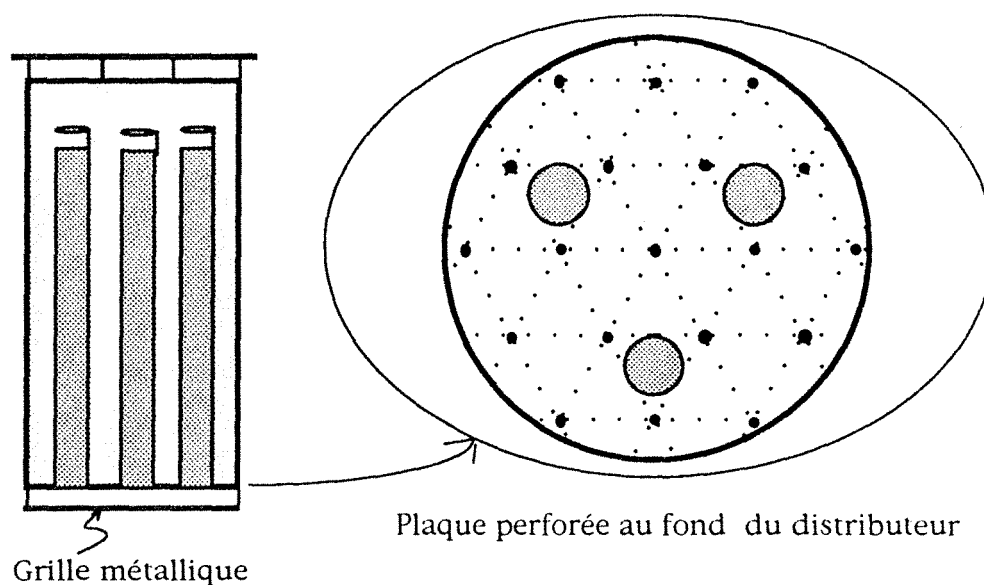


FIGURE 4.21. Schéma du distributeur conçu pour l'opération à co-courant descendant. Le liquide s'écoule à travers 19 trous, de 2 mm de diamètre, perforés dans la plaque du fond du collecteur. Trois cheminées de 1,5 cm de diamètre et de 15 cm de long permettent le passage du gaz.

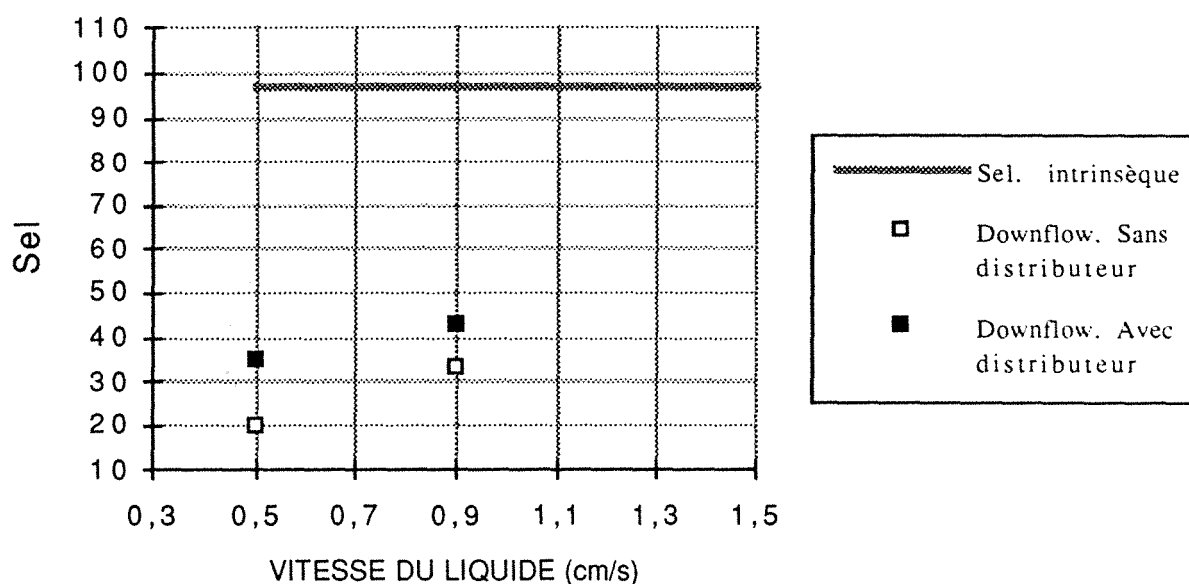


FIGURE 4.22. Résultats obtenus avec le distributeur de liquide pour l'opération à co-courant descendant. Les résultats sont comparés au cas sans dispositif de distribution.

4.3. CONCLUSIONS

Une comparaison de la performance du réacteur à co-courant ascendant et descendant a été faite dans des conditions réelles de réaction et dans des réacteurs de taille importante.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le réacteur de 5,5 cm de diamètre intérieur montrent des différences importantes entre les deux dispositions. Dans l'opération à co-courant ascendant, la sélectivité de la réaction n'est pas affectée par des phénomènes inhérents au réacteur ; ceci est valable pour toute la gamme des vitesses des fluides. Pour l'écoulement à co-courant descendant, la situation est différente : pour les vitesses des fluides les plus importantes, la performance du réacteur est similaire à celle obtenue avec l'écoulement ascendant. Par contre, on a observé une dégradation très importante de la sélectivité pour les plus faibles vitesses superficielles de liquide.

Le modèle du réacteur développé dans les chapitres antérieurs a été utilisé pour déterminer la cause des différences rencontrées. Ces études montrent que la dégradation de la sélectivité est due principalement à des problèmes de mauvaise distribution des fluides ; la réaction étudiée ici est particulièrement sensible à ce type de problèmes.

En ce qui concerne les coefficients de transfert de matière, ils sont plus faibles pour l'écoulement à co-courant descendant, surtout pour les plus faibles vitesses des fluides. Notons que pour les mêmes conditions opératoires, le régime établi est toujours le pulsé dans l'écoulement ascendant, tandis que pour le cas descendant, le régime est pulsé pour les plus forts débits et ruisselant à plus faibles vitesses des fluides. Bien qu'il puisse y avoir une dégradation de la sélectivité comme conséquence des résistances au transfert de matière pour l'écoulement à co-courant descendant dans le régime ruisselant, cette dégradation n'est pas importante dans notre cas comparée à celle due aux problèmes de mauvaise distribution.

Les résultats obtenus avec le réacteur de plus grande taille ont confirmé la présence de problèmes de mauvaise distribution dans le réacteur. Avec un réacteur de cette taille, des problèmes de distribution de fluides existent aussi pour l'écoulement à co-courant ascendant.

Il a été montré que dans l'opération à co-courant ascendant, les problèmes observés sont dus à une distribution initiale défectueuse et qu'ils sont, par conséquent, relativement faciles à résoudre (au moins pour la taille de réacteur utilisé dans cette étude). Par contre, dans le cas de l'opération à co-courant descendant (à faibles valeurs de la vitesse superficielle du liquide), ces problèmes sont d'une nature beaucoup plus complexe ; ils ne sont pas simplement conséquence d'une distribution initiale défectueuse mais ils sont aussi liés à la nature même de l'écoulement ruisselant, comme on le verra dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5

ETUDE SUR LA DISTRIBUTION DU LIQUIDE DANS UN REACTEUR A CO-COURANT DESCENDANT

INTRODUCTION

Dans les expériences d'hydrogénation sélective du butadiène dans une coupe C4 (chapitre précédent), on a observé une dégradation importante de la sélectivité de la réaction dans l'opération à co-courant descendant pour les plus faibles vitesses superficielles de liquide. Nous avons montré que cette mauvaise performance du réacteur est une conséquence des problèmes de distribution du liquide au sein du lit, et ceci malgré des efforts pour obtenir une bonne distribution initiale des fluides à l'entrée du réacteur.

Ces difficultés nous ont amené à faire une étude sur la distribution du liquide dans le lit, sur l'effet des conditions opératoires sur la répartition du liquide, et sur la façon dont le liquide s'écoule à travers le lit de particules, en fonction du régime d'écoulement établi dans le réacteur.

Deux buts principaux sont à signaler : vérifier la performance du distributeur du liquide et étudier l'influence du lit de particules sur la distribution.

5.1 REVUE DE LA LITTERATURE

La distribution des fluides dans les réacteurs à lit fixe à co-courant descendant de gaz et de liquide est un problème particulièrement délicat. La mauvaise distribution du liquide est souvent la cause de problèmes dans la conduite de ce type de réacteurs (Koros, 1985). Elle peut conduire à une utilisation peu efficace du catalyseur ou, pire encore, peut détériorer la sélectivité de la réaction. Une mauvaise distribution du liquide peut aussi causer la formation de points chauds qui conduisent à l'instabilité du réacteur et/ou à la désactivation du catalyseur.

Quatre types de techniques ont été utilisées pour l'étude de la distribution du liquide :

- L'utilisation d'un collecteur pour la mesure des débits de liquide traversant les différentes zones de la section du lit (Herskowitz et Smith, 1978, Prchlik et al, 1975, Sylvester et Pitayagulsarn, 1975). C'est une méthode directe et relativement simple à mettre en oeuvre. Elle peut perturber l'écoulement. Evidemment, cette méthode est impossible à utiliser sur un réacteur industriel.
- L'utilisation de techniques de mesure de la distribution du temps de séjour. Il faut signaler que la DTS reflète l'effet combiné de l'écoulement à l'extérieur des particules et des phénomènes de diffusion et d'adsorption à l'intérieur des pores du solide. Il est donc nécessaire de découpler ces différents effets de façon à obtenir une information fiable sur la distribution du liquide (Hanratty et Dudukovic, 1990, 1991 ; Kennedy et Jaffe, 1986).
- Méthode de tomographie (Lutran et al., 1991; Dudukovic et al., 1991 ; Vargas et al., 1989). Elle est basée sur l'exploitation des mesures d'absorption de rayons X ou γ traversant le lit dans des directions différentes. Des algorithmes spécifiques sont ensuite utilisés pour la reconstruction de l'image. Cette méthode est d'application lourde et coûteuse.
- L'utilisation des sondes thermiques (Sapre et al., 1990) ou optiques pour la mesure locale de rétention des phases à l'intérieur du lit. Etant intrusive, cette méthode présente le risque de perturber l'écoulement à l'endroit mesuré.

Dans les premières études sur la distribution du liquide à travers un lit de particules, trois aspects ont reçu un intérêt particulier (Herskowitz et Smith, 1978 ; Prchlik et al., 1975 ; Sylvester et Pitayagulsarn, 1975 ; Specchia, 1974) :

- L'écoulement préférentiel, en raison d'une porosité plus importante au voisinage de la paroi. Il est généralement accepté

que pour des valeurs du rapport diamètre du tube/diamètre des particules supérieur à 18, cet écoulement préférentiel est négligeable (Herskowitz, 1983).

- La profondeur du lit nécessaire pour atteindre une distribution d'équilibre, c'est-à-dire une distribution qui ne changerait plus avec la profondeur du lit. Elle dépend principalement de la géométrie du dispositif de distribution du liquide à l'entrée de la colonne.

- L'effet des conditions opératoires sur la qualité de la distribution du liquide à l'équilibre.

Toutes ces études ont été faites avec des collecteurs qui divisent la section transversale du lit en plusieurs zones qui ont la forme d'anneaux concentriques. Herskowitz et Smith (1978) ont trouvé que la distribution du liquide est à peu près homogène pour de faibles vitesses des fluides. Ils n'ont pas observé de changements appréciables de la distribution avec les débits des fluides. Ces auteurs proposent aussi une méthode, sous forme de graphiques, pour estimer la profondeur du lit nécessaire pour atteindre la distribution d'équilibre.

Sylvester et Pitayagulsarn (1975) ont trouvé une relation entre la distribution du liquide et les débits des fluides. A fortes vitesses de liquide ils indiquent un maximum de la vitesse du liquide au centre de la colonne. Ils signalent un phénomène d'instabilité pour les fortes vitesses de liquide et les faibles vitesses de gaz. Specchia et al. (1974) indiquent un minimum du profil de vitesse du liquide au centre de la colonne en régime ruisselant pour des vitesses supérieures à 1 cm/s.

Notons que, comme il a été indiqué par Crine et al. (1979), ces études ont visé principalement la détermination de la propagation radiale du liquide sous la forme d'un coefficient de dispersion radiale. Ce qui suppose l'uniformité dans la répartition des fluides à travers le lit catalytique. Une texture complexe de l'écoulement composée de films, gouttes et filets, comme décrite par Charpentier

et al. (1968 a et b) et par Crine et al. (1992), n'est pas prise en compte.

Des mesures sur la distribution du liquide dans des réacteurs industriels ont été rapportées récemment (Kennedy et Jaffe 1986 ; Sapre et al. 1990). Kennedy et Jaffe, en utilisant la technique de DTS, ont mis en évidence l'existence des problèmes de mauvaise distribution du liquide dans un réacteur d'hydrodésulfuration. Ces auteurs rapportent que, bien que la vérification de l'horizontalité du distributeur a amélioré la situation, cette opération n'a pas été suffisante pour résoudre complètement le problème. Ils ont également trouvé que les problèmes de mauvaise distribution sont principalement dus à l'écoulement liquide ; la phase gazeuse est répartie de façon beaucoup plus homogène que le liquide. Cette étude montre que les problèmes de mauvaise distribution sont surtout importants à faible vitesse du liquide. Selon les auteurs, ceci est une conséquence de la formation de ruisseaux et de zones pauvrement irriguées dans le lit dans ces conditions d'opération.

Sapre et al. (1990) ont utilisé des sondes thermiques pour l'étude de la distribution du liquide dans un réacteur d'hydrotraitement. Ils ont trouvé des variations importantes dans l'irrigation du lit, même entre points assez proches. Leurs résultats montrent que la distribution du liquide, même si elle est acceptable à l'entrée du réacteur, peut se dégrader quand on descend dans le lit.

5.2 MONTAGE EXPERIMENTAL

La figure 5.1 est une description schématique du montage expérimental utilisé. La partie principale, la colonne, consiste en trois éléments : deux tubes en verre de diamètre interne égal à 10 cm et de longueur de 25 et 75 cm ; le troisième élément est un collecteur qui nous permettra de mesurer la distribution du liquide dans la section transversale du lit.

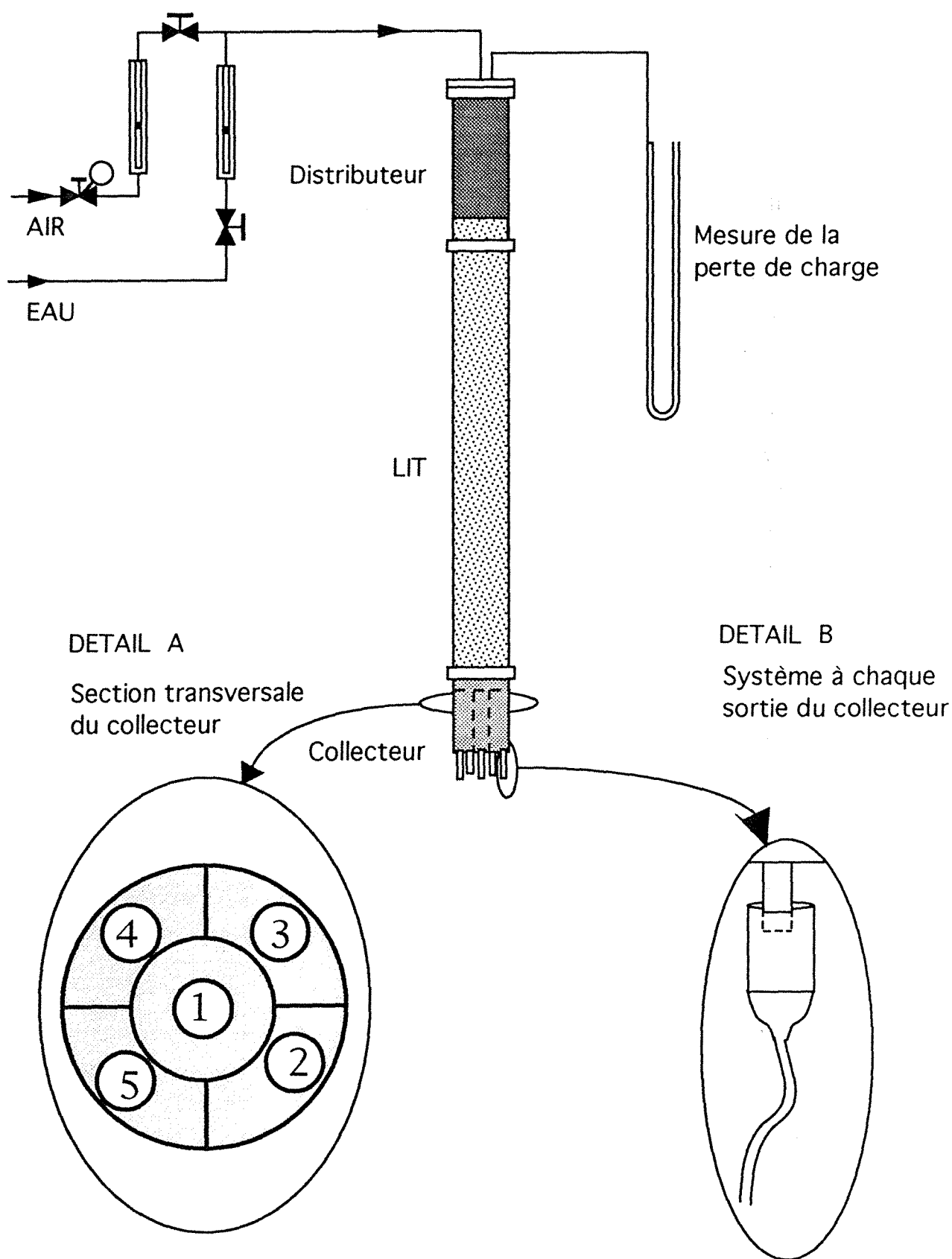


FIGURE 5.1. Schéma de l'installation utilisée pour l'étude de la distribution du liquide dans un réacteur à lit fixe avec écoulement gaz-liquide.

Le distributeur de liquide, utilisé dans les expériences d'hydrogénation sélective (section 4.2.5.1), est placé à l'intérieur du tube de 25 cm de long, en tête de colonne. Le tube de 75 cm de long contient le lit, formé par des billes d'alumine de la même taille que les particules du catalyseur d'hydrogénation (taille moyenne 2,2 mm).

Pour la caractérisation de la distribution initiale, le collecteur sera raccordé directement au tube de 25 cm. On mesurera dans ce cas la distribution au bout d'un lit de 7 cm de hauteur.

Le collecteur est un tube de même diamètre que la colonne et d'une longueur de 11 cm, fermé à une extrémité. Des divisions à l'intérieur de ce tube ont été faites de façon à collecter le liquide qui s'écoule dans cinq zones différentes de la section droite du lit (fig. 5.1 détail A). La fraction de la section totale correspondant à la zone 1 (centrale) est de 0.224 ; pour chacune des zones périphériques cette fraction est de 0.194. Pour assurer la continuité du lit, les compartiments du collecteur sont pleins de billes ; elles sont retenues par des grilles métalliques placées au fond de chaque section. La sortie des fluides est faite par des tuyaux placés au fond du collecteur.

De façon à éviter que les effets de bout ne perturbent la mesure, les tuyaux de sortie sont assez grands (1,5 cm de diamètre interne) ; d'autre part, la division dans le collecteur est faite sur une hauteur de 10 cm.

Un système placé à la sortie de chaque section du collecteur (fig. 5.1 - détail B) permet la mise à pression atmosphérique à chaque sortie, ceci dans le but d'éviter des perturbations dues à la perte de charge dans les tuyaux qui conduisent le liquide recueilli pour être mesuré.

Les fluides utilisés sont de l'air et de l'eau à température ambiante (20°C). Les débits sont mesurés à l'aide des rotamètres et réglés par des vannes actionnées manuellement.

La perte de charge dans le lit est mesurée par un manomètre en tube en "U" rempli avec de l'eau, qui mesure la pression en tête de la colonne.

5.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

On a cherché à mesurer la distribution de liquide dans les mêmes conditions de débits des fluides que celles correspondant aux expériences d'hydrogénation sélective. Dans ce dernier cas, comme conséquence de l'équilibre thermodynamique, le débit de la phase gazeuse reste à peu près constant le long du réacteur et équivaut à environ trois fois le débit du liquide. On utilisera donc, dans les mesures de distribution, pour chaque débit de liquide un débit de gaz trois fois plus important.

Pour assurer un mouillage complet des particules avant chaque expérience, on opère d'abord à forte vitesse des fluides, dans le régime à forte interaction ; ensuite, on coupe la circulation et l'on permet l'égouttage du liquide retenu dans le lit.

Deux modes d'opération seront utilisés. Dans le premier mode, on commencera avec un débit nul des fluides et on augmentera progressivement les débits des fluides jusqu'à atteindre les débits désirées. On utilisera le terme "mode d'opération croissant" pour faire référence à cette façon d'opérer. Dans le deuxième mode d'opération, on se place d'abord dans le régime de forte interaction, à forts débits des phases, et on établit les débits des fluides désirés en diminuant progressivement ces derniers. C'est le mode d'opération décroissant.

5.4 OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

5.4.1 DESCRIPTION DE L'ÉCOULEMENT

Une première constatation faite a été l'observation visuelle du fonctionnement du distributeur. En effet, on a pu observer que le liquide s'écoule uniformément par chacun des trous du distributeur. On a apparemment une distribution initiale uniforme dans la section du lit. Cette observation sera confirmée plus loin par les mesures réalisées avec le collecteur.

Deux régimes d'écoulement ont été observés. Aux plus faibles vitesses du liquide ($U_L < 1,1$ cm/s), un régime ruisselant ou de faible interaction est établi dans le lit. Dans ce régime, le liquide s'écoule sous la forme de chemins ou ruisselets, d'une largeur comprenant plusieurs particules. Ces chemins sont stables (c'est-à-dire, leur position est invariable dans le temps) pourvu que les conditions opératoires soient, elles aussi, stables.

Un colorant (qui ne colore pas les particules) a été injecté dans le liquide de façon à mieux visualiser l'écoulement. Une photo est montrée dans la figure 5.2.a. On peut observer des filets bleus qui correspondent aux chemins du liquide. Les zones bleu pâle ou pratiquement blanches que l'on peut observer correspondent à des zones très faiblement irriguées ou non irriguées. Ces zones comprennent un nombre de particules de l'ordre de la dizaine. On peut donc dire que dans ce régime, malgré une distribution apparemment uniforme du liquide à l'échelle de la section du lit, il existe des différences très importantes dans l'irrigation du liquide à l'échelle de quelques particules.

Une structure de l'écoulement similaire à celle décrite ici a été rapportée par d'autres auteurs : Charpentier et al. (1968b) par l'interprétation de mesures de conductance et de rétention du liquide, Christensen et al. (1986) par des observations visuelles. et

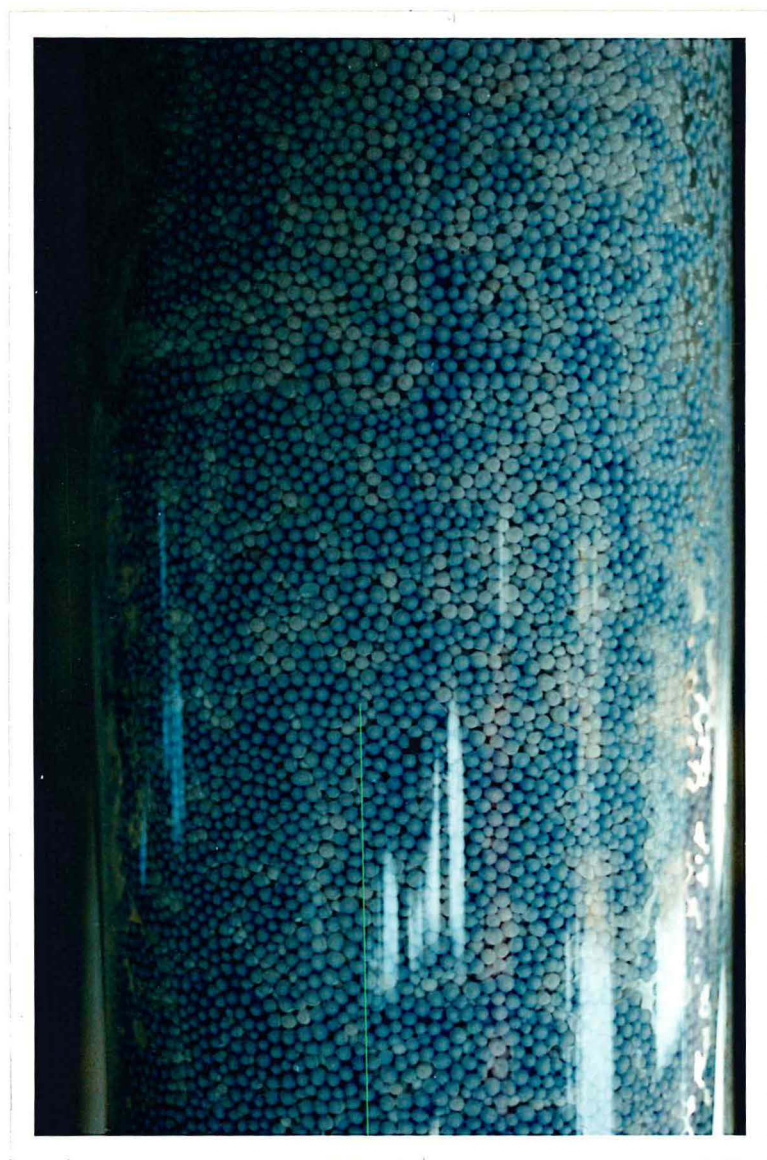


FIGURE 5.2.a Photographie de l'écoulement ruisselant. Mode d'opération croissant. On peut observer les filets de liquide (qui a été coloré en bleu) et les zones du lit où l'irrigation est pratiquement inexistante.

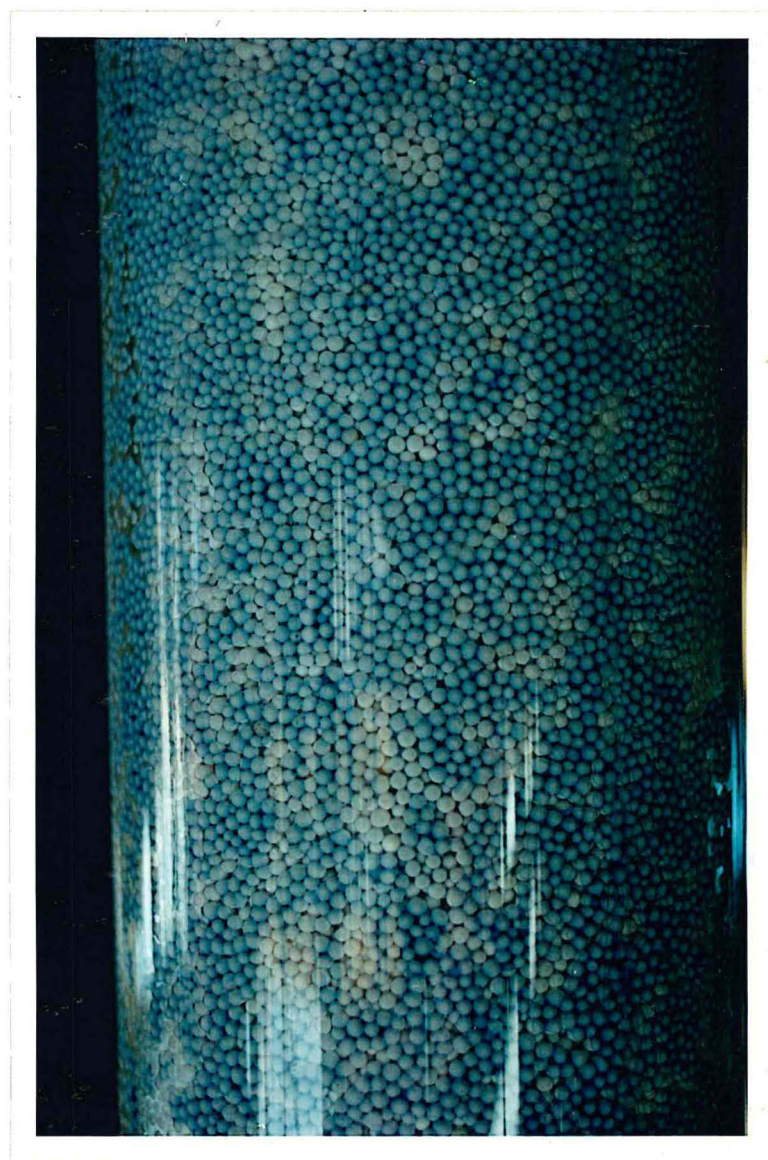


FIGURE 5.2.b Photographie de l'écoulement ruisselant. Mode d'opération décroissant. On peut observer les filets de liquide (qui a été coloré en bleu) et les zones du lit où l'irrigation est pratiquement inexistante.

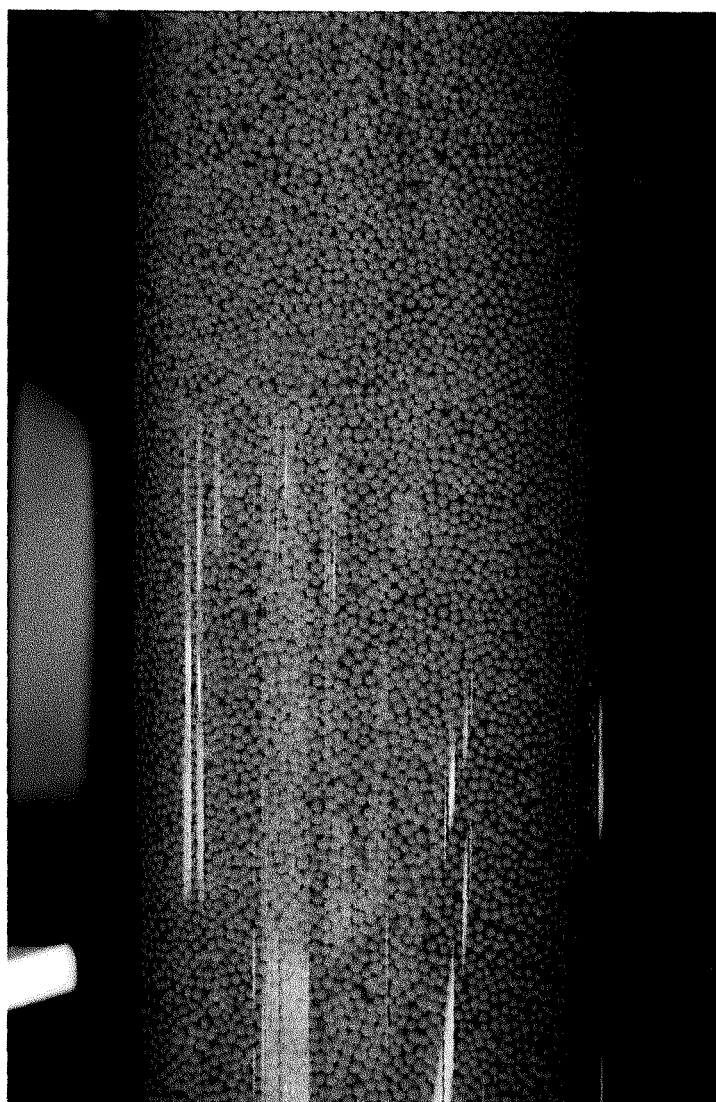


FIGURE 5.2.c Photographie de l'écoulement à forte interaction. Dans ce régime on n'observe pas de ségrégations importantes entre le gaz et le liquide, toutes les particules sont irriguées de façon apparemment homogène.

Lutran et al. (1991) avec la méthode de tomographie. Charpentier et al. représentent la texture de cet écoulement comme un mélange de gouttes ou domaines anneaux (correspondant aux zones stagnantes au points de contact entre les billes et qui peuvent progresser par des bonds discontinus), de filets (portions de liquide interconnectées seulement dans le sens vertical et qui n'ont que peu de liaison entre elles) et de films (portions de liquide interconnectées dans les trois directions de l'espace).

Pour les plus hautes vitesses, un régime à haute interaction est établi. L'apparence de ce régime est plus proche du régime à bulles finement dispersées que du régime pistonnant. Si l'on fixe son attention sur un point donné du lit, on verra le passage alterné du gaz et du liquide. L'irrigation des particules dans ce régime est donc plus homogène.

5.4.2 PHENOMENE D'HYSTERESIS DANS LE LIT

Les mesures de perte de charge à travers le lit ont mis en évidence l'existence d'une multiplicité d'états hydrodynamiques dans l'écoulement (figure 5.3). En effet, les valeurs de perte de charge obtenues dans des expériences faites à partir des débits nuls des fluides et augmentant jusqu'à obtenir le régime de forte interaction (mode d'opération croissant) sont nettement inférieures aux valeurs mesurées quand on part des conditions de forte interaction et que l'on diminue progressivement les débits de phases (mode décroissant). Un phénomène d'hystérésis similaire a été aussi rapporté par d'autres auteurs (Christensen et al., 1986 ; Levec et al., 1986, 1988 ; Lazzaroni et al., 1989).

L'existence de cette multiplicité d'états est limitée au régime ruisselant. Comme on peut le voir sur le graphique de la figure 5.3. pour le régime à forte interaction et la zone de transition (vitesse de liquide au delà de 1,1 cm/s), les valeurs de ΔP sont indépendantes du sens de variation des débits.

Il est évident que la différence de valeurs de ΔP indique que l'interaction entre les phases est plus importante quand on se place dans les conditions données en partant des valeurs élevées des débits de phases que dans le cas contraire. L'irrigation des particules devrait donc être meilleure si l'on a eu comme point de départ le régime de haute interaction. Malgré cela, il est difficile d'observer des différences appréciables dans la forme de l'écoulement entre ces deux états hydrodynamiques. En effet, la structure de l'écoulement dans les deux cas montre des chemins définis du liquide et des zones des particules avec une irrigation déficiente (figures 5.2 a et b).

La façon dont les débits varient affecte aussi le point de transition entre les régimes d'écoulement. Ainsi, bien que d'une manière générale le point de transition se situe vers une valeur de vitesse de liquide de 1,1 cm/s, le régime obtenu à 1,1 cm/s en partant de débits faibles correspond plutôt à une étape de transition dans laquelle la partie basse de la colonne est dans le régime à forte interaction et la partie haute dans le régime ruisselant. Par contre, si le point de départ est le régime de forte interaction (à forts débits des fluides), on trouvera à 1,1 cm/s un régime de forte interaction complètement développé. Il est aussi possible, à condition de varier les débits très lentement, d'avoir à ce point un régime ruisselant. Ce dernier est un état instable et une perturbation dans le débit liquide entraînera le changement vers le régime à forte interaction.

5.4.3 LES MESURES DE DISTRIBUTION DU LIQUIDE

Des mesures de débit de liquide recueilli dans chacune des zones du collecteur ont été réalisées pour différentes valeurs de vitesse du liquide et dans les deux modes d'opération décrits auparavant.

Une fois l'écoulement stabilisé, la reproductibilité des mesures relatives à chaque zone est assez bonne (de l'ordre de 3%).

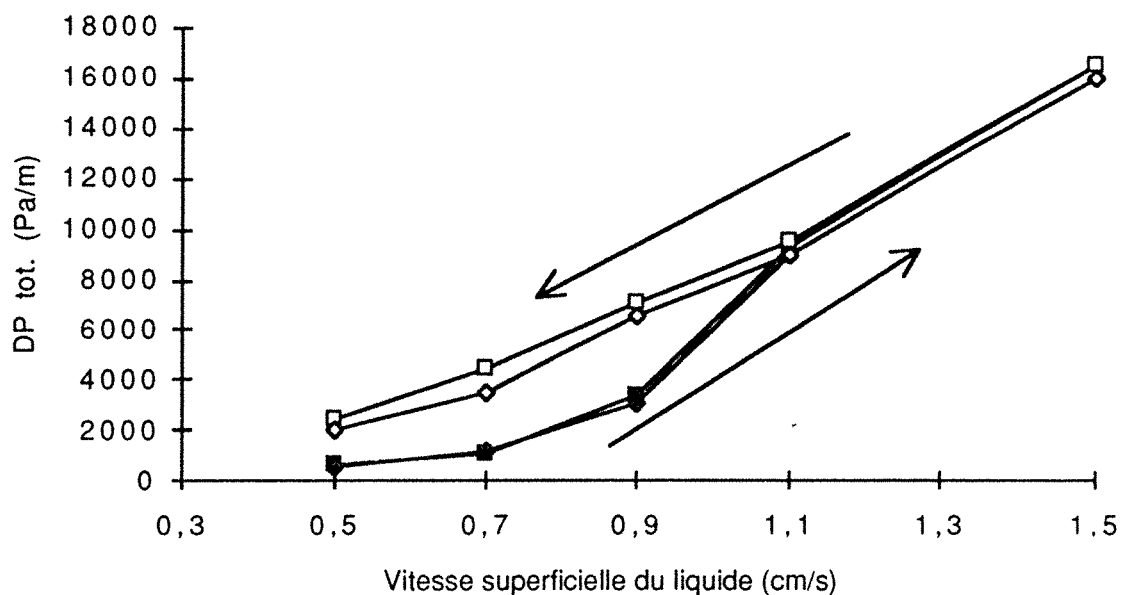


FIGURE 5.3 Variation de la valeur de perte de charge avec la vitesse superficielle du liquide selon les mode d'opération (croissant ou décroissant). Le mode d'opération est indiqué par les flèches.

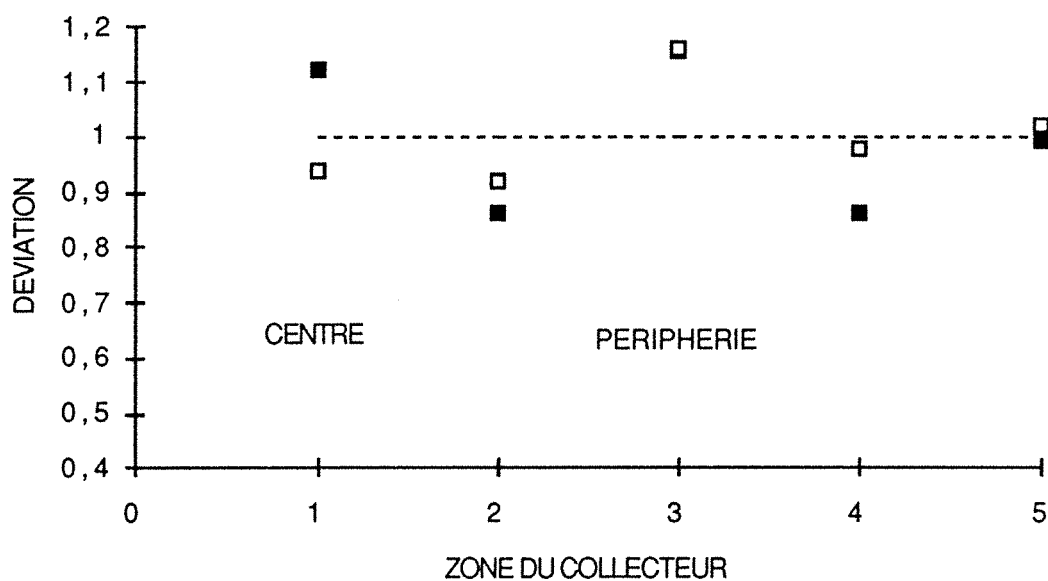


FIGURE 5.4.a Déviation par rapport à la moyenne des mesures faites dans chaque zone du collecteur ; $U_l = 0,5$ cm/s. Les signes pleins correspondent au mode d'opération croissant et les vides au mode décroissant.

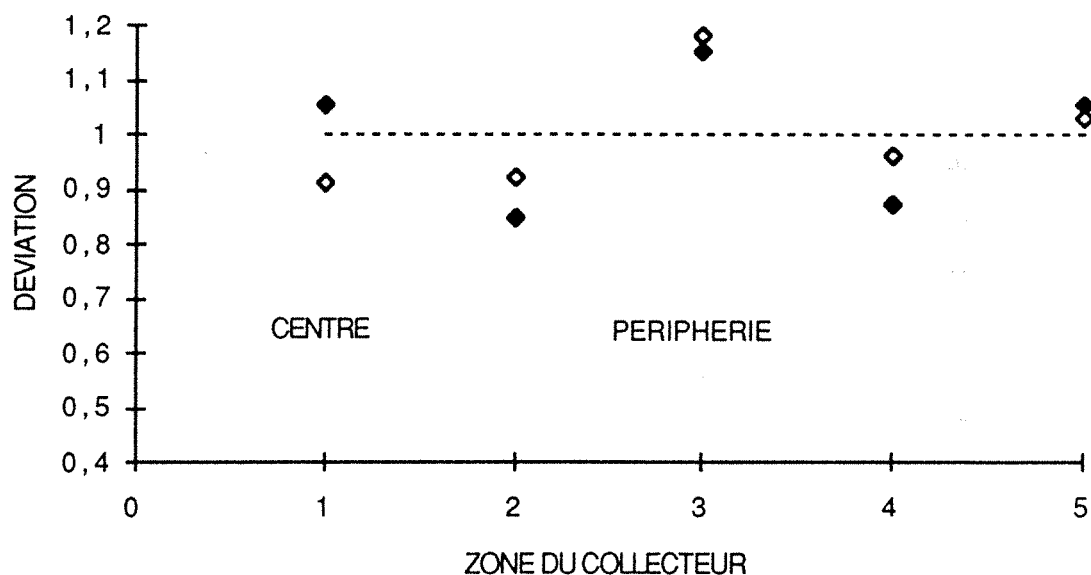


FIGURE 5.4.b Déviation par rapport à la moyenne des mesures faites dans chaque zone du collecteur ; $U_l = 0,7$ cm/s. Les signes pleins correspondent au mode d'opération croissant et les vides au mode décroissant.

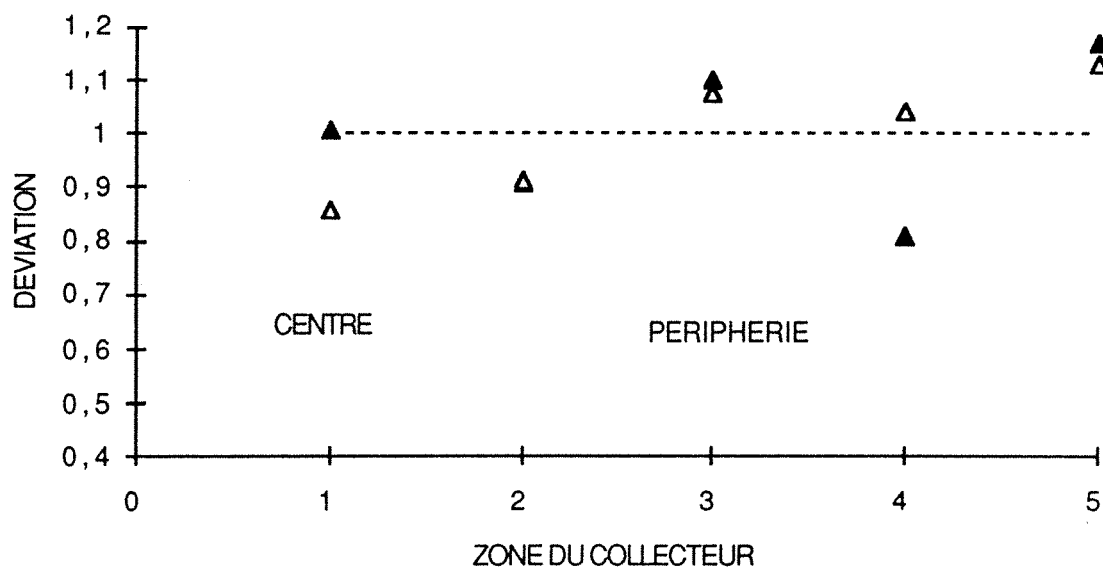


FIGURE 5.4.c Déviation par rapport à la moyenne des mesures faites dans chaque zone du collecteur ; $U_l = 0,9$ cm/s. Les signes pleins correspondent au mode d'opération croissant et les vides au mode décroissant.

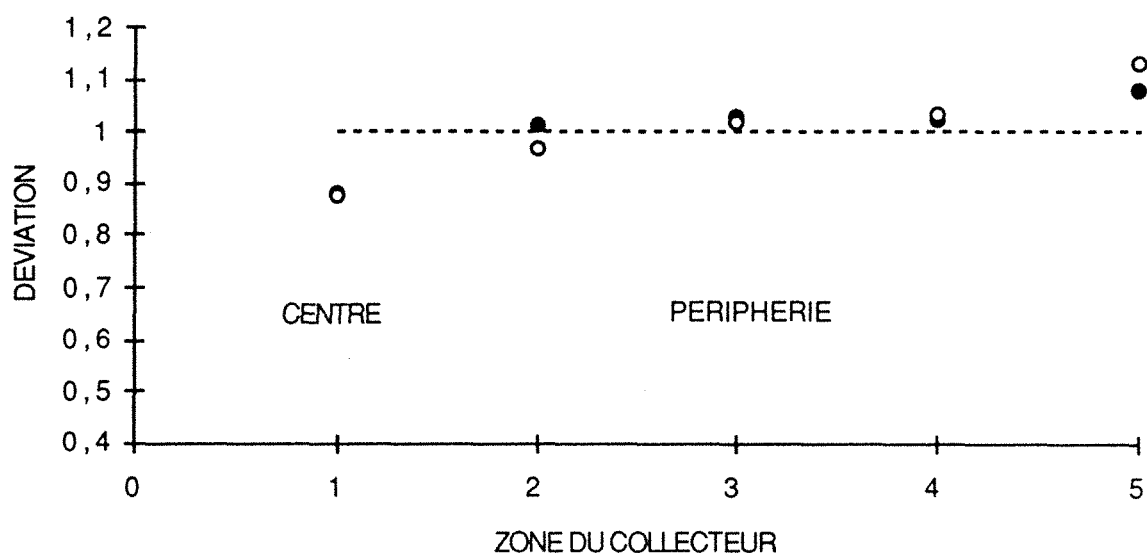


FIGURE 5.4.d Déviation par rapport à la moyenne des mesures faites dans chaque zone du collecteur ; $U_l = 1,1$ cm/s. Les signes pleins correspondent au mode d'opération croissant et les vides au mode décroissant.

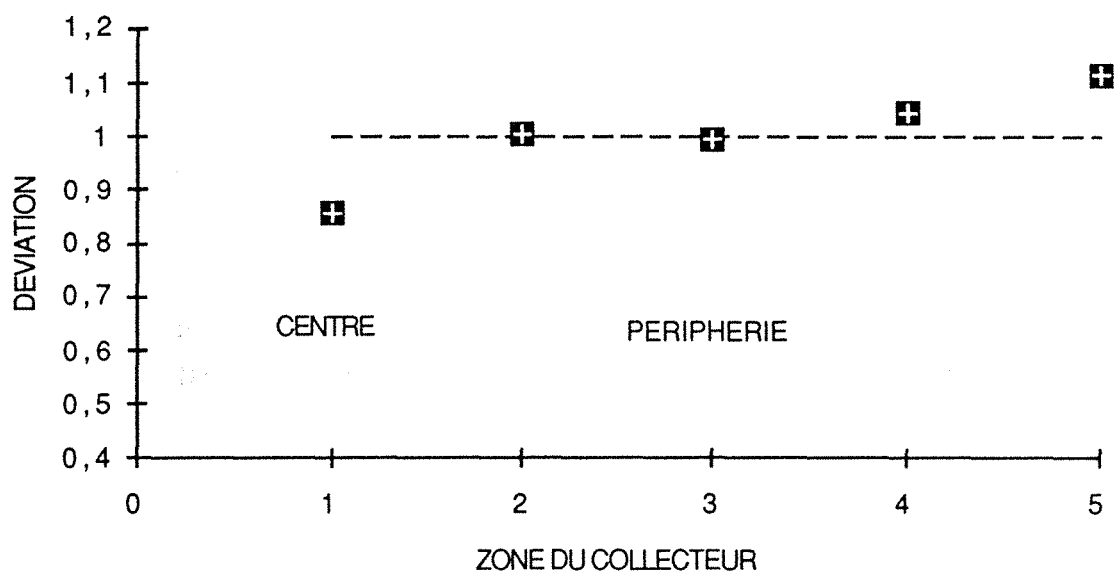


FIGURE 5.4.e Déviation par rapport à la moyenne des mesures faites dans chaque zone du collecteur ; $U_l = 1,5$ cm/s. Les signes pleins correspondent au mode d'opération croissant et les vides au mode décroissant.

Deux paramètres seront utilisés pour représenter la qualité de la distribution du liquide :

- la déviation de la vitesse superficielle correspondant à chaque section du réacteur par rapport à la vitesse moyenne :

$$d_i = \frac{U_{l,i}}{U_{l,M}} \quad ; \quad U_{l,i} = \frac{Q_i}{S_i} \quad ; \quad U_{l,M} = \frac{\sum Q_i}{S_t}$$

- l'écart-type entre les cinq mesures de déviation.

Les figures 5.4 (de a à e) montrent les résultats des déviations mesurées pour chaque zone du collecteur. Les résultats sont présentés dans les modes croissant et décroissant de variation des débits (indiqués avec les lettres A et D respectivement), pour les différentes vitesses superficielles du liquide.

On peut voir sur cette figure que le sens des déviations dans chacune des zones périphériques (zones 2 3, 4, 5) est le même quelque soit le mode d'opération (croissant et décroissant). On observe tout de même que les valeurs des déviations mesurées pour le mode d'opération décroissant, sont en général quelque peu meilleures par rapport à celles obtenues dans le mode croissant.

Pour ce qui est de l'écoulement dans la zone centrale du réacteur (zone 1), un phénomène intéressant a été observé (figure 5.5) : dans le mode d'opération croissant, on observe que, à faible vitesse du liquide dans le régime ruisselant, le débit de liquide dans la zone centrale est supérieur à la moyenne. Cette situation est renversée au fur et à mesure que la vitesse du liquide augmente ; ainsi, dans le régime de forte interaction, la zone centrale du lit est moins irriguée que les zones périphériques. Cette tendance est conservée dans toute la gamme de vitesses étudiée si ensuite, à partir de ce point, on opère en décroissant les débits.

Il apparaît que, pour le régime à forte interaction, le liquide s'écoule de préférence dans les zones périphériques. On peut voir aussi sur les figures 5.4.d et 5.4.e que la répartition dans les zones

périphériques dans ces conditions est plutôt homogène et les déviations proches de 1, la déviation la plus importante étant celle de la zone centrale.

L'écart-type des déviations obtenues pour les deux modes d'opération (croissant et décroissant) au bout du lit de 82 cm est montré dans la figure 5.6, en fonction de la vitesse superficielle du liquide. On montre aussi sur cette figure les résultats obtenus des mesures de distribution initiale de liquide (distribution mesurée au bout d'un lit de 7 cm de haut).

On peut constater qu'il existe une bonne distribution initiale du liquide (écart-type $< 0,09$), bien qu'elle soit moins bonne pour les plus faibles vitesses de liquide. Apparemment, même cette faible longueur de lit affecte quelque peu la distribution de liquide à faibles vitesses vu que, visuellement, on observe un bon fonctionnement du distributeur à ces conditions.

Les résultats des expériences faites avec le lit le plus haut (82 cm) indiquent une certaine dégradation de la distribution du liquide au bout du lit, par rapport à la distribution initiale. On observe aussi que la distribution du liquide obtenue quand on opère dans le mode décroissant (en partant des fortes vitesses des fluides) est légèrement meilleure que celle obtenue dans le sens inverse de variation de débits.

Il est intéressant d'observer la différence obtenue dans les deux expériences montrées sur la figure à une valeur de vitesse de liquide de 1,1 cm/s. Ceci est une conséquence de la variation du point de transition entre les régimes de faible et forte interaction selon le mode suivant lequel on opère. En effet, dans l'expérience indiquée par des carreaux, les variations des débits ont été faites de façon lente ; le régime observé à la vitesse de 1,1 cm/s était plus proche du régime ruisselant. Dans la deuxième expérience, indiquée par des losanges, les variations des débits ont été faites de façon plus rapide ; on a observé dans ce cas, pour les mêmes conditions opératoires, un régime de forte interaction totalement développé à ce point.

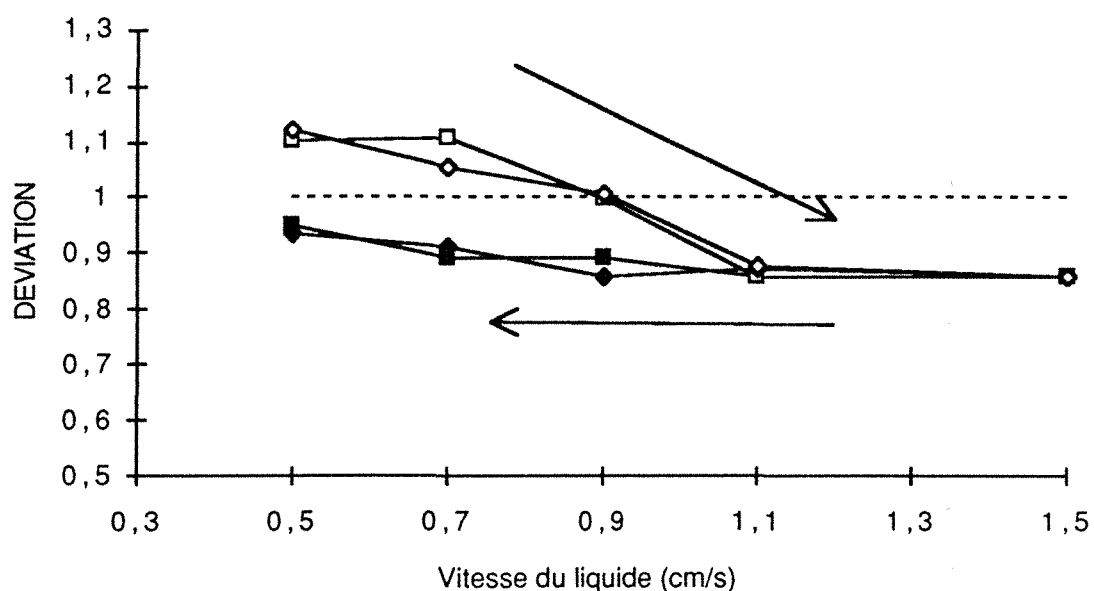


FIGURE 5.5. Variation du débit mesuré dans la zone centrale du lit avec la vitesse superficielle du liquide et selon le mode opératoire.

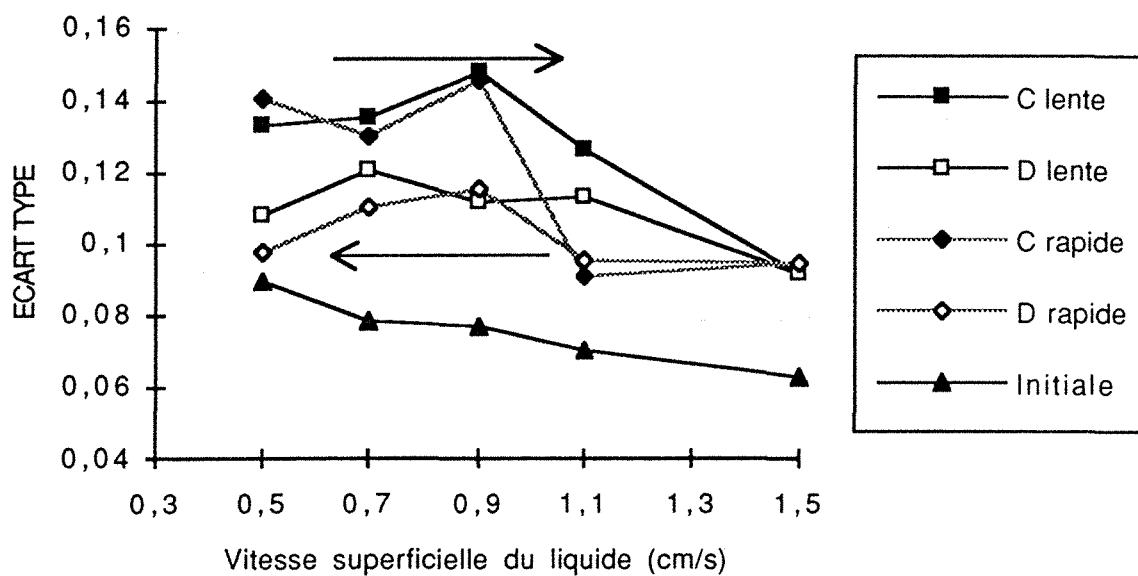


FIGURE 5.6. Variation entre l'écart type des mesures de distribution du liquide. Résultats avec différents modes opératoires : croissant (C) ou décroissant (D); et avec variation plus ou moins rapide des débits. La distribution initiale est aussi indiquée.

5.4.4 EFFET DE LA VERTICALITE

De façon à pouvoir apprécier l'effet dû à la verticalité de la colonne, celle-ci a été décalée de 1% par rapport à la verticale.

Les résultats des déviations dans chaque zone du collecteur sont montrés dans la figure 5.7. Les mesures ont été faites seulement dans le mode d'opération décroissant. On peut voir que, pour toute la gamme de vitesses du liquide, il existe un écoulement préférentiel vers le sens de l'inclinaison. Cette tendance bien qu'atténuée, est aussi observée dans le régime à forte interaction.

On peut observer que le débit dans la zone centrale garde le même comportement que dans les expériences faites avec la colonne verticale, c'est-à-dire, dans le sens d'opération décroissant la zone centrale est moins bien irriguée. Cette déviation est aussi plus marquée pour les plus fortes vitesses de liquide.

La figure 5.8 montre les résultats obtenus d'écart-type des déviations et de perte de charge pour une colonne verticale et la colonne décalée de la verticale. Bien qu'il existe des différences appréciables entre les distributions obtenues dans une colonne verticale et non verticale, cette différence n'est pas reflétée par les mesures de perte de charge à travers le lit. Il apparaît donc très difficile, au moins pour des degrés de mauvaise distribution relativement faibles, de détecter ce type de problèmes à l'aide des mesures de perte de charge.

5.5 COMPARAISON DES SENS D'ECOULEMENT SUR LA BASE DE L'ANALYSE DE LA SEGREGATION DES FLUIDES

Une analyse qualitative intéressante des différences liées aux différents sens d'écoulement peut être faite sur la base des concepts de mélange et de ségrégation (Villermux 1985, Trambouze et al. 1988).

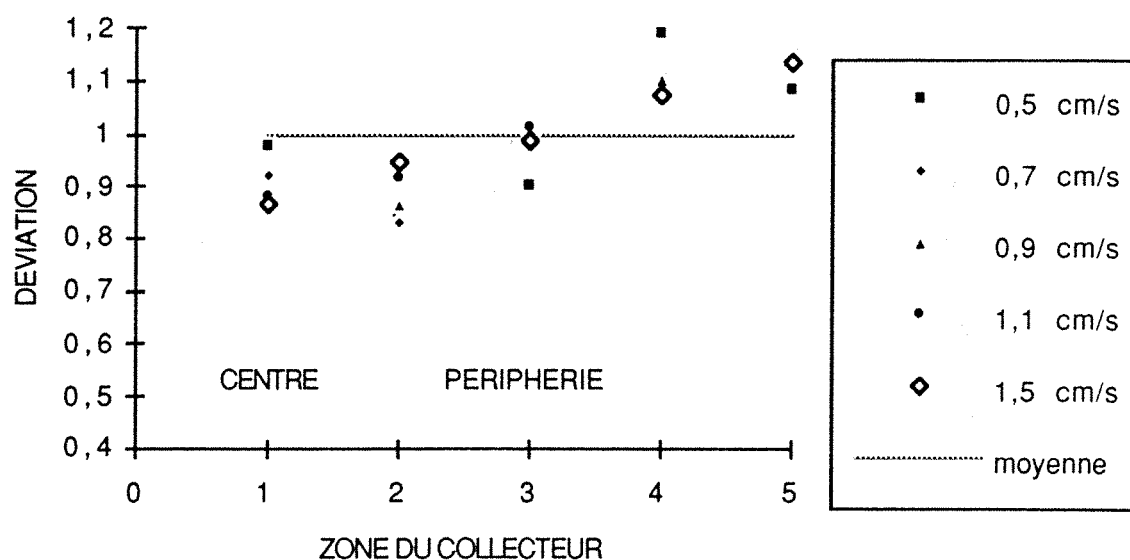


FIGURE 5.7. Résultats des déviations mesurées dans un lit avec une écart de 1% par rapport à la verticale. Les mesures dans chaque zone du collecteur et pour différentes vitesses superficielles de liquide.

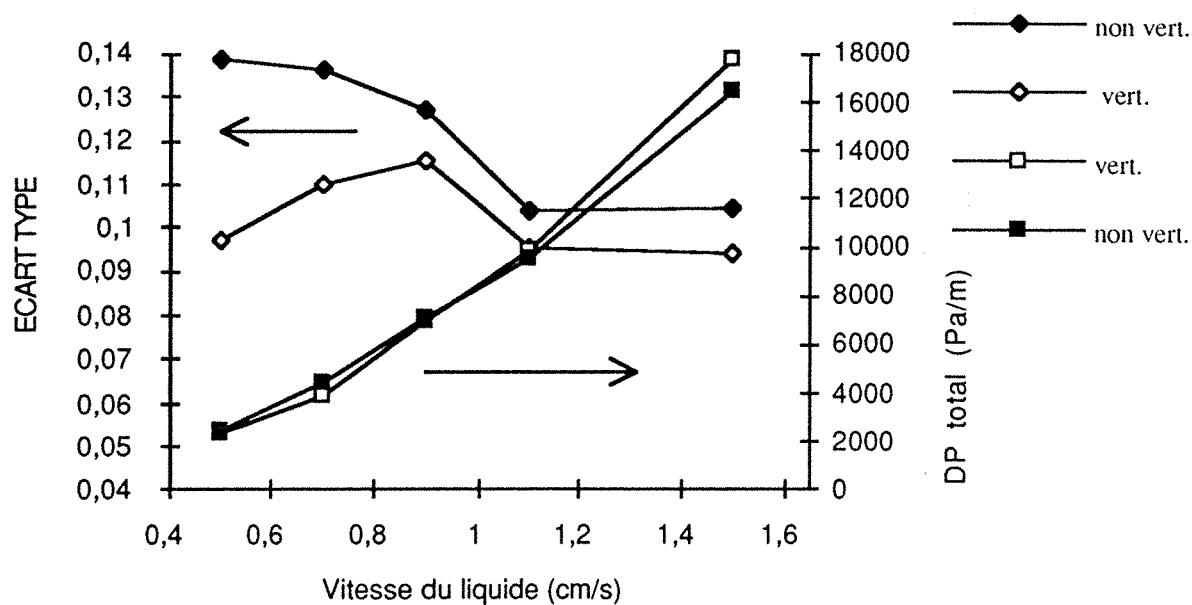


FIGURE 5.8. Comparaison entre les valeurs d'écart type et de perte de charge obtenus pour une colonne verticale et une non verticale.

L'état de ségrégation d'un fluide peut présenter deux cas extrêmes (Villermaux 1985) :

- *Le microfluide* : le fluide est intimement brassé à l'échelle moléculaire. Deux molécules quelconques peuvent venir en contact l'une de l'autre.

- *Le macrofluide* : il existe des paquets ou des zones de fluides de dimension petite à l'échelle macroscopique mais qui contiennent un nombre très important de molécules. Ces paquets, appelés aussi "domaines de ségrégation", ne se défont pas lors de la traversée du réacteur.

Un fluide normal peut présenter une situation intermédiaire (ségrégation partielle). On le considère comme un mélange de micro- et macro-fluide.

Deux concepts sont utilisés pour qualifier cette description : *l'échelle de ségrégation*, c'est-à-dire la dimension moyenne des domaines de ségrégation, et *l'intensité de ségrégation* qui caractérise l'échange de matière entre les agrégats. Par exemple, une grande intensité signifie peu d'échange, la disparité des compositions entre les différents agrégats sera donc plus importante.

Une approche similaire à celle décrite ci-dessus peut être employée, dans le cas des réacteurs gaz-liquide à lit fixe, pour faire une comparaison entre les caractéristiques des différents sens d'écoulement et régimes hydrodynamiques sur la base de la ségrégation des fluides.

Pour l'écoulement à co-courant descendant dans le régime ruisselant :

Pour ce qui est du contact gaz-liquide, on a observé dans cette étude une ségrégation importante entre ces deux phases, l'échelle de ségrégation comprenant la dizaine de particules. L'intensité de cette ségrégation est grande, étant donnée la faible interaction

entre les deux phases dans ce régime d'écoulement (les coefficients de transfert de matière gaz-liquide sont les plus bas dans ce régime). Pour l'écoulement du liquide, on observe qu'il se fait sous la forme de ruisselets. Ces ruisselets, pouvant provenir de régions où la ségrégation gaz-liquide est plus ou moins importante, ont un faible degré de mélange (forte intensité de ségrégation) étant donné que ce mélange entre différents ruisselets peut se faire seulement aux points de contact et que son écoulement est principalement du type laminaire.

Pour l'écoulement à co-courant ascendant dans le régime à bulles :

Dans ce régime, le liquide forme une phase continue et le gaz s'écoule sous la forme de petites bulles (section 2.1.1.2). L'échelle de ségrégation entre le gaz et le liquide dans ce régime est donc de l'ordre de la taille des pores extragranulaires formés par le lit de particules. L'interaction entre les phases est plus importante ici que dans l'écoulement ruisselant, l'intensité de ségrégation entre le gaz et le liquide est donc moins grande. Pour ce qui est du mélange au sein du liquide, il forme dans ce cas une phase continue dans laquelle les bulles du gaz créent une turbulence importante. L'intensité de ségrégation est donc ici faible.

Pour le régime à forte interaction (ascendant ou descendant) :

Dans ce régime, l'échelle de ségrégation gaz-liquide est petite (de l'ordre de la taille des pores du lit). L'intensité de ségrégation entre le gaz et le liquide est basse étant donné le fort degré d'interaction entre les phases (les coefficients de transfert gaz-liquide sont ici les plus importants). Au sein de la phase liquide, la turbulence est importante, l'intensité de ségrégation de cette phase est faible.

Une autre différence peut être établie sur la base de l'échelle du temps de la ségrégation. Dans le cas de l'écoulement ruisselant à co-courant descendant, la ségrégation est de caractère permanent (au

moins pour des périodes avoisinant une ou quelques heures) ; c'est-à-dire, une zone irriguée ou sèche gardera sa condition pendant toute cette période. Par contre, pour les écoulements à bulles ou dans le régime à forte interaction, l'échelle de temps de ségrégation se limite à quelques secondes (le temps de passage d'une bulle ou d'une zone plus ou moins riche en liquide par un point donné).

Dans le tableau 5.1., on fait une comparaison basée sur la qualification de la ségrégation des fluides, pour les différents sens d'écoulement et régimes d'écoulement.

TABEAU 5.1. : Comparaison de la qualité de la ségrégation pour les différents sens d'écoulement selon les régimes d'écoulement.

	Co-courant descendant Ruisselant	Co-courant ascendant Bulles	Régime à forte interaction (deux sens)
Echelle de ségrégation gaz-liquide	$\approx 10 D_p$	$\approx d \text{ pore}$ ($\approx 1/3 D_p$)	$\approx d \text{ pore}$ ($\approx 1/3 D_p$)
Intensité de ségrégation gaz-liquide	FORTE	MOYENNE	FAIBLE
Echelle de temps de ségrégation gaz-liquide	$\approx 1 \text{ heure}$	$\approx 1 \text{ sec.}$	$\approx 1 \text{ sec.}$
Intensité de ségrégation au sein du liquide	FORTE	FAIBLE	FAIBLE

5.6 CONCLUSIONS

La visualisation de l'écoulement dans le régime de faible interaction a mis en évidence une structure de l'écoulement dans laquelle le liquide, plutôt que d'irriguer uniformément toutes les particules, s'écoule sous forme de filets. Ces filets ont une largeur qui concerne plusieurs particules. Entre ces filets de liquide, des zones avec une irrigation déficiente ou inexistante ont été observées. Ces zones correspondent à des régions de l'ordre de quelques dizaines de particules. On observe donc, malgré une irrigation apparemment uniforme à l'échelle de la section totale du lit, des hétérogénéités prononcées à l'échelle de la dizaine de particules.

Des phénomènes d'hystérésis ont été observés dans la mesure de la perte de charge et du débit traversant la zone centrale du lit. Ces phénomènes montrent la possibilité de trouver des états hydrodynamiques différents, pour des conditions opératoires identiques, selon l'histoire du lit, c'est-à-dire la façon dont les débits ont été modifiés pour atteindre les conditions données. L'histoire du lit peut aussi affecter le point de transition entre les régimes de faible et forte interaction.

Les mesures de distribution de liquide faites avec le collecteur indiquent une certaine dégradation de la distribution du liquide au bout du lit par rapport à la qualité de la distribution initiale. Il faut cependant indiquer que l'échelle de mesure avec le collecteur (un cinquième de la section du réacteur) est plus grande que l'échelle d'irrégularités occasionnées par la présence de filets de liquide (quelques dizaines des particules). Les hétérogénéités dues à la structure de l'écoulement sont en quelque sorte masquées dans les mesures faites avec le collecteur.

Une comparaison qualitative sur la base de la ségrégation des fluides (hétérogénéités) existante dans les différents sens d'écoulement a été présentée. Il en résulte que c'est dans le régime ruisselant, dans l'opération à co-courant descendant, que la

ségrégation entre les phases est la plus grande. Les effets néfastes de la ségrégation sur la performance du réacteur ont été étudiés d'une façon plus générale par Villermux (1985) et dans notre cas particulier dans le chapitre précédent.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude nous a permis de faire une comparaison de l'effet du sens de circulation des fluides sur la performance du réacteur, dans le cas des réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide. Cette comparaison a été faite d'une part, sur le plan théorique, sur la base de différences rencontrées d'après la littérature, pour les différents sens d'écoulement, au niveau des divers paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière, et d'autre part, sur le plan expérimental, où l'on a étudié l'effet sur la conversion et la sélectivité du sens de circulation (soit à co-courant ascendant soit à co-courant descendant), pour le cas de la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène d'une coupe C4. Cette étude expérimentale a été faite sur une unité pilote avec des réacteurs de taille relativement importante.

Un modèle mathématique pour ce type de réacteurs a été développé dans cette étude. Il nous a permis d'étudier séparément l'influence des différents paramètres inhérents au réacteur sur la performance de celui-ci. De plus, une étude sur la distribution du liquide dans le cas du réacteur à co-courant descendant de gaz et de liquide a été faite.

Les principales conclusions et perspectives issues de cette étude sont :

Des problèmes de mauvaise distribution des fluides peuvent affecter de façon importante la performance de ce type de réacteurs. Ces phénomènes, d'ordre hydrodynamique, peuvent être amplifiés par les effets de la réaction chimique (exothermicité, vaporisation de la phase liquide, formation de points chauds...). Ces problèmes peuvent exister même dans des conditions opératoires pour lesquelles le régime pulsé devrait être établi ; dans ce cas, l'utilisation d'un dispositif adéquat de distribution initiale des fluides peut améliorer cette situation. Pour l'écoulement à co-courant descendant dans le régime ruisselant, le problème de mauvaise distribution ne dépend pas seulement de la qualité de la distribution initiale des fluides ; il est aussi lié à la structure même

de l'écoulement (existence de filets de liquide et de zones de particules avec une irrigation déficiente).

Cette conclusion peut paraître alarmante, dans le sens où l'on pourrait penser que les problèmes de mauvaise distribution conduiront toujours à des résultats désastreux si l'on opère dans l'écoulement ruisselant. Il faut cependant signaler que la réaction que nous avons utilisée dans cette étude est particulièrement sensible aux problèmes de distribution des fluides. Pour d'autres réactions, une distribution défectueuse peut avoir un effet moins marqué qui peut même se limiter simplement à une utilisation peu efficace du catalyseur. D'autre part, il faut signaler que normalement dans l'opération industrielle les vitesses des fluides sont plus importantes et les risques de mauvaise distribution sont donc moins importantes. Citons comme exemple Trambouze et al. (1984), qui recommandent l'opération à des vitesses superficielles de liquide supérieures à 1 cm/s pour éviter des problèmes de mauvaise distribution. Dans des études réalisées dans les unités pilote, les vitesses superficielles sont généralement plus faibles. L'existence d'hétérogénéités dans la distribution des fluides et la sensibilité de la réaction à ce phénomène doivent donc être prises en compte pour l'extrapolation des résultats vers des unités de taille industrielle.

Traditionnellement, c'est la disposition à co-courant descendant qui a toujours été utilisée. Ceci implique une expérience plus grande et un savoir faire plus vaste dans la conception de ce type de réacteurs, ce qui est un avantage évident pour cette disposition face à la disposition à co-courant ascendant. Pour les plus forts débits des fluides, le régime pulsé est établi dans les deux dispositions. Dans ces conditions, les caractéristiques hydrodynamiques des deux sens d'écoulement sont proches. Face à la disposition à co-courant descendant, celle à co-courant ascendant ne semble pas avoir, dans ce cas, un intérêt particulier. Notons cependant que pour la gamme de débits des fluides généralement utilisée, le régime pulsé semble être plus facile à atteindre dans l'écoulement à co-courant ascendant.

Pour des plus faibles vitesses des fluides, le régime établi sera le ruisselant à co-courant descendant ou le régime à bulles pour la disposition ascendante. Par rapport au régime ruisselant, dans le régime à bulles l'interaction entre phases est plus importante, le transfert de matière peut donc être meilleur. En plus, le régime ruisselant présente l'inconvénient des hétérogénéités dans l'irrigation des particules. En fonction de l'effet du transfert de matière sur la réaction, et de la sensibilité de cette dernière aux problèmes de distribution des fluides, la disposition à co-courant ascendant peut se montrer avantageuse. Dans ce cas, on devra accepter une perte de charge plus importante, en plus des problèmes liés à la conception du distributeur initial des fluides (pour laquelle l'expérience et le savoir faire sont moins importants pour la disposition à co-courant ascendant), et du système pour empêcher l'attrition du catalyseur qui résulte du soulèvement du lit.

Le modèle du réacteur développé dans cette étude s'est avéré être un moyen très utile pour déterminer l'importance de l'effet des différents paramètres hydrodynamiques et de transfert de matière sur la performance du réacteur. On a pu ainsi mettre en évidence les facteurs qui provoquaient la dégradation de la sélectivité dans la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène. Il faut cependant signaler que ce type de modèle est incapable de prendre en compte la structure de l'écoulement, ce qui est particulièrement important dans l'écoulement ruisselant où le liquide s'écoule sous la forme de filets, films et gouttes. Une modélisation rigoureuse de ce type de réacteurs doit prendre en compte la façon dont les fluides s'écoulent à travers le lit. Les modèles phénoménologiques, comme celui basé sur la théorie de la percolation développé à l'Université de Liège, sont alors plus indiqués.

Une modélisation rigoureuse, ainsi qu'une extrapolation plus sûre des données des unités pilotes, implique aussi la nécessité de moyens pour calculer de façon plus exacte les différents paramètres intervenant dans la performance du réacteur. D'où la nécessité de continuer les études sur l'effet des propriétés des fluides et des

particules solides ainsi que de la pression et de la température sur ces paramètres. Ces études doivent viser une connaissance plus fondamentale de ces phénomènes, c'est-à-dire, aller au delà de la simple corrélation empirique des résultats obtenus. Nous sommes conscients que ceci n'est pas une tâche facile vue la grande complexité des phénomènes étudiés, mais c'est un objectif à ne pas perdre de vue.

Dans l'étude sur la distribution du liquide dans la disposition à co-courant descendant, nous avons mis en évidence l'existence des phénomènes d'hystérésis dans le comportement du lit aussi bien que des hétérogénéités dans la distribution du liquide, qui s'écoule principalement sous la forme de filets (ou ruisselets). Cette étude a été faite avec de l'eau et de l'air comme fluides. L'utilisation d'autres fluides est nécessaire pour étudier l'influence des propriétés des fluides sur ces phénomènes, spécialement la tension superficielle du liquide, sa viscosité et la masse volumique du gaz et du liquide.

Dans l'étude de la répartition du liquide, l'échelle du réacteur affecte de façon importante les phénomènes observés. Il est donc intéressant de réaliser une étude sur l'influence de la taille du lit sur la distribution du liquide. Un autre point d'intérêt serait l'influence de la taille des particules sur la structure de l'écoulement, c'est-à-dire sur la formation des filets, films et gouttes, caractéristiques de l'écoulement ruisselant. Dans ce même ordre d'idées, on pourrait envisager, pour l'amélioration de la répartition du liquide, soit l'utilisation de particules catalytiques de plus petite taille, soit la dilution des particules du catalyseur avec un solide inerte sous la forme de particules de taille réduite.

L'importance d'une bonne distribution initiale des fluides pour le bon fonctionnement de ce type de réacteurs est évidente. Des études sur la conception des distributeurs sont donc très importantes, surtout pour la disposition d'écoulement à co-courant ascendant.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

A_c	: aire spécifique du garnissage (surface des particules/ volume de la colonne), m^2/m^3 de colonne = $a_p(1 - \epsilon)$
a_{GL}	: aire interfaciale gaz-liquide par unité de volume du lit, m^2/m^3 de volume du lit
a_{LS}	: aire interfaciale liquide-solide par unité de volume du lit, m^2/m^3 de volume du lit
a_p	: aire spécifique de la particule (surface de la particule/volume de la particule), $m^2/m^3 = S_p/V_p$
B	: second coefficient du viriel (m^3/mol)
Bi_M	: critère de Biot matériel = $\epsilon_p k_s d_p / D_{eff}$
Bo_F	: Nombre de Bodenstein pour la phase F (= $U D_p / D_z$) (adimensionnel)
C	: concentration accompagnée d'un indice ; mol/m^3
$C^*_{l,i}$	: concentration du réactif gazeux à l'interface gaz-liquide côté liquide, mol/m^3
C_p	: chaleur spécifique molaire, accompagné d'un indice, $J/mol\ K$
C_p'	: chaleur spécifique massique, accompagné d'un indice, $J/kg\ K$
D_c	: diamètre interne de la colonne ou diamètre du lit, m
d	: diamètre nominal d'un élément de garnissage, m
d_i	: déviation de la mesure dans chaque zone de la section transversale du lit par rapport à la moyenne (dans les mesures de distribution du liquide)

$D_{F,i}$	: coefficient de diffusion moléculaire du composant i dans la phase F, m^2/s
D_Z	: coefficient de dispersion axiale, accompagné d'un indice, m^2/s
D_{eff}	: diffusivité effective à l'intérieur des pores du solide, m^2/s
d_h	: diamètre hydraulique selon la définition de Krischer, $m = (16 \epsilon^3 / (9 \pi (1 - \epsilon)^2))^{0.33} D_p$
D_p	: diamètre d'une sphère avec surface externe équivalent à celle de la particule, m
E_a	: énergie d'activation de la réaction, J/mol
E_L	: facteur de dissipation d'énergie pour le liquide, W/m^3
F	: débit molaire, mol/s
f_l	: fraction de la totalité du liquide allant au premier réacteur dans la simulation d'un réacteur avec une mauvaise distribution
Fr_G	: critère de Froude du gaz (adimensionnel) $= G^2 / \rho^2 G g d_p$
Fr_L	: critère de Froude du liquide (adimensionnel) $= L^2 / \rho^2 L g d_p$
f_w	: fraction de la surface du solide qui est irriguée par le liquide $= a_{LS} / A_c$
f_{LGG}	: facteur de frottement biphasique $= (\Delta P / \Delta Z)_{GL} d_h \rho_G / 2G^2$
G	: débit massique superficiel du gaz, kg/m^2s
Ga_L	: critère de Galilée (adimensionnel) $= \rho_L^2 g d_p^3 / \mu_L^3$ $= Re_L^2 / Fr_L$
g	: accélération de la pesanteur, $= 9,81 \text{ m/s}^2$

H	:	constante de Henry
H_F	:	enthalpie molaire globale de la phase F, J/mol
$h_{F,i}$	:	enthalpie molaire du composant i dans la phase F, J/mol
h	:	coefficient de transfert de chaleur entre phases, accompagné d'un indice, = $W / m^2 K$
K_{eq}	:	constante d'équilibre de réaction
k_i	:	constante de vitesse de réaction du composant i, $m^3/s \cdot m^3$ catalyseur
K_i	:	constante d'équilibre d'adsorption du composant i, m^3/mol
K_i	:	pseudo constante de réaction égale au produit : $k_i K_i$
K_L	:	coefficient global de transfert de matière gaz-liquide basé sur les concentrations dans le liquide ; m/s
$(K_a)_L'$	:	coefficient global de transfert de matière gaz-liquide basé sur les fractions molaires dans le liquide ; mol/s m^3
k_{GLG}	:	coefficient de transfert de matière gaz-liquide, coté gaz ; m/s
$(k_a)_{GLG}$	:	coefficient volumique de transfert de matière gaz liquide, côté gaz, 1/s
k_{GLL}	:	coefficient de transfert de matière gaz-liquide, côté liquide, m/s
$(k_a)_{GLL}$	:	coefficient volumique de transfert de matière gaz liquide, côté liquide, 1/s
k_{LS}	:	coefficient de transfert de matière liquide-solide, m/s
$(k_a)_{LS}$	:	coefficient volumique de transfert de matière liquide-solide, côté liquide, 1/s

K_{XY}	: constante d'équilibre thermodynamique liquide-vapeur
L	: débit superficiel du liquide, $\text{kg/m}^2\text{s}$
M	: masse molaire, accompagné d'un indice ; Kg/mol
n	: ordre de réaction
N	: flux molaire ($= F/S$), accompagné d'un indice ; $\text{mol/m}^2\text{s}$
N_{GL}	: flux de transfert par unité de volume du réacteur gaz-liquide; $\text{mol/m}^3\text{s}$
N_{LS}	: flux de transfert par unité de volume du réacteur liquide-solide; $\text{mol/m}^3\text{s}$
P	: pression, Pa
Pe_F	: nombre de Péclet de la phase F, basé sur la longueur du réacteur ($= U Z_B / D_Z$) (adimensionnel)
$(\Delta P/\Delta Z)_G$	: perte de pression pour écoulement monophasique du gaz, Pa/m
$(\Delta P/\Delta Z)_L$	: perte de pression pour écoulement monophasique du liquide, Pa/m
$(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$	: perte de pression pour écoulement biphasique du gaz et du liquide, Pa/m
Pr	: nombre de Prandtl (adimensionnel), $= \mu C_p' / \lambda$
Q	: chaleur échangée entre phases par unité de volume et par unité de temps, accompagné d'un indice ; J/s m^3
r_i	: vitesse de réaction du composant i, mol/s m^3 de catalyseur
R	: constante des gaz parfaits $= 8.31 \text{ J/mol K}$
Re_G	: critère de Reynolds pour le gaz (adimensionnel) $= GD_p/\mu_G$

Re_L	: critère de Reynolds pour le liquide (adimensionnel) $= LD_p/\mu_L$
r_s	: vitesse de réaction aux conditions de la surface du solide, mol/m ³ s
r_G	: vitesse globale de réaction, mol/m ³ s
S	: aire de section droite du réacteur ; m ²
S_p	: surface géométrique de la particule, m ²
Sc_G	: critère de Schmidt pour le gaz (adimensionnel) $= \mu_G/(\rho_G D_G)$
Sc_L	: critère de Schmidt pour le liquide (adimensionnel) $= \mu_L/(\rho_L D_L)$
Sel	: paramètre de sélectivité = $K_1/(K_3 + K_4)$
T	: température, K
T_o	: température de référence, K
U_G	: vitesse superficielle du gaz ; m/s
U_L	: vitesse superficielle du liquide ; m/s
V_p	: volume géométrique de la particule; m ³
We_G	: critère de Weber pour le gaz (adimensionnel) $= G^2 D_p/(\rho_G \sigma_L)$
We_L	: critère de Weber pour le liquide (adimensionnel) $= L^2 D_p/(\rho_L \sigma_L)$
X_i	: fraction molaire du composant i dans le liquide
X_G	: paramètre modifié de Lockhart-Martinelli
Y_i	: fraction molaire du composant i dans le gaz
Z_B	: hauteur du lit, m
Z	: coordonnée de distance axiale

Z : facteur de compressibilité du gaz

Lettres Grecques :

ε : porosité globale du lit

ε_L : rétention du liquide

ε_G : rétention du gaz

ε_p : porosité de la particule

λ : conductivité thermique, W/m K

$\lambda_{Z,F}$: dispersion thermique axiale de la phase F, W/m K

η : facteur d'efficacité

μ : viscosité dynamique; Pa s

γ_i : coefficient stoechiométrique du composant i

ρ : masse volumique; kg/m³

σ_L : tension superficielle, N/m

τ : facteur de tortuosité de la particule

ϕ : module de Thiele (défini en section 2.3)

σ : écart-type entre les mesures

ΔH°_f : chaleur standard de formation à T_0 , J/mol

ΔH°_{vap} : enthalpie de vaporisation à T_0 , J/mol

χ_G : paramètre de Lockhart-Martinelli, $((\Delta P)_G/(\Delta P)_L)^{0.5}$

Indices :

e	:	à l'entrée
eff	:	effective
F	:	relatif aux phases fluides.
L	:	liquide
LG	:	à l'interface gaz-liquide
LS	:	à l'interface liquide-solide
G	:	gaz
o	:	global, ou au centre de la particule
s	:	à la sortie
S	:	Solide ou aux conditions de la surface du solide
GLG	:	gaz-liquide côté gaz
GLL	:	gaz-liquide côté liquide
P	:	relatif à la particule
t	:	total
i	:	du composant i
M	:	Moyenne

Exposants :

*	:	relatif au gaz parfait
---	---	------------------------

Abréviations :

BD	:	butadiène
B1	:	butène-1
B2	:	butène-2
C4	:	composants hydrocarbures à 4 atomes de carbone
nB	:	normal butane
H2	:	hydrogène
RCLFGL	:	réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide
RCLFCA	:	réacteurs catalytiques à lit fixe à co-courant ascendant
RCLFCD	:	réacteurs catalytiques à lit fixe à co-courant descendant
RCLFCC	:	réacteurs catalytiques à lit fixe à contre courant

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Achwal, S.K., Stepanek, J.B., "An alternative method of determining hold-up in gas-liquid systems". Chem. Eng. Sci., 30, 1443-1444, (1975).
- Alexander, B., Shah, Y., "Gas-liquid mass transfer coefficients for concurrent upflow in packed-beds", Can. J. Chem. Eng., 54, 556-559, (1976).
- Anderson, D., Tannehill, J., Pletcher, R. "Computational fluid mechanics and heat transfer", Hemisphere Pu. Co., New York, (1984).
- Beaudry, E.G., Dudukovic, M.P., Mills, P.L., "Trickle-bed reactors; liquid diffusional effects in a gas limited reaction", AIChE J, 33, 1435-1446, (1987).
- Bird, R., Stewart, W., Lightfoot, E., "Transport phenomena", John Wiley, (1960).
- Boitiaux, J., Cosyns, J., Derrien, M., Léger, G., "Proper design of Butadiene selective hydrogenation process for maximum butene-1 yield by using comprehensive kinetic modeling" AIChE spring national meeting, Houston, (1985a).
- Boitiaux, J., Cosyns, J., Derrien, M., Léger, G., "Newest hydrogenation catalysts", Hydrocarbon Proc., March 51-59 (1985b).
- Buffham, B., M., Rathor, "The influence of viscosity on axial mixing in trickle flow in packed-beds" Tans. I. Chem. E., 56, 266-273, (1978).
- Carberry, J., Varma, A., "Chemical reaction and reactor engineering", Marcel Dekker Inc., N.Y., (1986).
- Cassanello, M., Martinez, O., Cukierman, A., "Effect of liquid axial dispersion on the behaviour of fixed bed three phase reactor", Chem. Eng. Sci, Vol 47, N° 13/14, 3331-3338, (1992).
- Charpentier, J.C., "Recent progress in two-phase gas-liquid mass transfer in packed-beds", Chem. Eng. J., 11, 161-181, (1976).
- Charpentier, J.C., "Mass transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors", Adv. Chem. Eng., 11, 1-13, (1981).
- Charpentier, J.C., Favier, M., "Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactor for foaming and non-foaming hydrocarbons", AIChE J., 21, 1213-1218, (1975).
- Charpentier, J.C., Prost, C., Van Swaaij, W., Le Goff, P., "Etude de la rétention de liquide dans une colonne à garnissage arrosée à co-courant et à contre-courant de gaz et de liquide", Chim. Ind. Génie Chim., 99, 803-826, (1968a).
- Charpentier, J.C., Favier, M., Le Goff, P., "Etude d'un empilement de billes de verre dans un réacteur gaz-liquide", Rapport convention de recherche ENSIC-IFP, (1968b).

Chaudhari, R., Ramachandran P., " Mass transfer in trickle-beds reactors", in M. Quintard et M. Todorovic (éditeurs) "Heat and Mass Transfer in Porous Media", Elsevier, Amsterdam, 63-64-69, (1992).

Cheremisinoff, N., " Handbook of heat and mass transfer", vol. 2, "Mass transfer and reactor design", Gulf Pu. Co. Houston, (1986).

Christensen, G., McGovern, S.J., Sundaresan, S., "Cocurrent downflow of air and water in a two-dimensional packed column", AIChE Journal, Vol. 32 No. 10, p. 1677-1689, October (1986).

Colombo, A.J., Baldi, G., Sicardi, S., "Solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors", Chem. Eng. Sci., 31, 1101-1108, (1976).

Cosyns, J., "The hydrogenation of hydrocarbons" en "Catalyse par les métaux" B. Imelik Ed. Editions du CNRS, (1984).

Crine, M., Marchot, M., Lekhlif, B., L'Homme, G., "Macromixing vs hydrodynamics in trickle flow columns" Chem. Eng. Sci., Vol. 47, N° 9-11, 2263-2268, (1992).

Crine, M., L'Homme, G., "Réacteurs gaz-liquide. Catalyseur solide à lit granulaire fixe arrosé", En cycle de perfectionnement Réacteurs gaz-liquide et absorbeurs, ENSIC, Nancy, (1982).

Crine, M., Marchot, P., "Modelling of catalytic TBR", in "Chem. Engineering of gaz-liquid-solid catalyst reactions" G. L'homme Editeur, Cebedoc, Liège, (1978).

Crine, M., Marchot, P., L'Homme, G., "Liquid maldistribution in TBR", AIChE meeting, San Francisco, November, (1979).

Crine, M., Marchot, P., L'Homme, G., "A phenomenological description of TBR, application to the hydrotreating of petroleum fractions", Chem. Eng. Sci, Vol. 35, 51-58, (1980).

De Wind, M., Plantega, F., Heinerman, J., Homanfree, H., "Upflow vs downflow testing of hydrotreating catalysis", Applied Catalysis, 43, 239-252, (1988).

Dharwadkar, A., N. Sylvester, "Liquid-solid mass transfer in trickle-beds," AIChE J., 23, 376-378, (1977).

Dudukovic, M., Devanathan, N., Holub, R., "Multiphase reactors: Models and experimental verification". Revue de l'IFP Vol 46, N°4, 439-465. (1991)

Dwivedi, P., Upadhyay, S., "Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 16, 157-165, (1977).

El-Hisnawi, A., Dudukovic, M., Mills, P., "Trickle-bed reactors: Dynamic tracer tests, reaction studies, and modelling of reactor performance", Chemical Reactor Engineering-Boston, ACS Symp. Ser. N° 196, Am. Chem. Soc., Washington, (1982).

Ellman, M., "Caractéristiques des réacteurs triphasiques à lit fixe fonctionnant à cocourant vers le bas", Thèse de Docteur de L'INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (1988).

Ellman, M.J., Midoux, N., Laurent, A., Charpentier, J.C., "A new, Improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors" Chem. Eng. Sci., 43, 2201-2206, (1988).

Ellman, M.J., Midoux, N., Wild, G., Laurent, A., Charpentier, J.C., "A new, Improved hold up correlation for trickle-bed reactors" Chem. Eng. Sci., 45, 7, 1667-1684, (1990).

Euzen, J.P., "Moving-bed process for residue hydrotreating", Revue de l'IFP, Vol. 46 N° 4, 517-527, Juillet-Août, (1991).

Euzen, J.P., Trambouze, P., Wauquier, J.P., "Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques" Editions Technip (1993).

Fellah, M., "Modélisation d'une colonne de rectification discontinue à garnissage", Thèse de Docteur de l'INPT, Toulouse (1981).

Froment, G., Bischoff, K., "Chemical reactor analysis and design", Second Edition, Wiley, (1990).

Furzer, I., Michell, R., "Liquid-phase dispersion in packed beds with two-phase flow", AIChE J, 16, 380-384, (1970).

Germain, A., L'Homme, G., "Development of a new model for catalytic TBR. Applications to the synthesis of fine chemicals by hydrogenation of volatile and non-volatile liquids", VI Ibero-American Symposium on Catalysis, Rio de Janeiro, (1978).

Gianetto, A., Baldi, G., Specchia, V., Sicardi, S., "Hydrodynamics and solid contacting effectiveness in trickle-bed reactors", AIChE J., 24, 1087-1104, (1978).

Gianetto, A., Berruti, F., "Modelling of trickle bed reactors", In H.I. De Lasa, (Ed.), "Chemical Reactor Design & Technology", 631, The Netherlands: Nijhoff, (1986).

Gianetto, A., Specchia, V., "Trickle-bed reactors: state of art and perspectives", Chem. Eng. Sci. 47, 3197-3213 (1992).

Gierman, H., "Design of laboratory hydrotreating reactors. Scaling down of trickle flow reactors", Applied Catalysis, 43, 277-286, (1988).

Goto, S., Smith, J., "Trickle-bed reactor performance. Part I: Holdup and mass transfer effects. Part II: Reaction studies", AIChE J., 21, 706-720, (1975).

Goto, S., Levec, J., Smith, J., "Mass transfer in packed beds with two phase flow", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14, 473-478, (1975).

Goto, S., Levec, J., Smith, J., "Trickle-bed oxidation reactors", Catal. Rev. Sci. Eng., 15, 187-247, (1977).

- Goto, S., Lakota, A., Levec, J., "Effectiveness factors of nth order kinetics in trickle-bed reactors", Chem. Eng. Sci., 36, 157-162, (1981).
- Goto, S., Mabuchi, K., "Oxidation of ethanol in gas-liquid cocurrent upflow and downflow reactors", Can. J. Chem. Eng., 62, 865-869, (1984).
- Gutsche, S., "Transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe à co-courant ascendant de gaz et de liquide", Thèse INPL, Nancy, (1990).
- Hanratty, P.J., Dudukovic, M.P., "Detection of flow maldistribution in packed-beds via tracers", AIChE Journal, Vol. 36, No. 1, 127-131, January (1990).
- Hanratty, P.J., Dudukovic, M.P., "Detection of flow maldistribution in packed-beds via tracers", Chem. Eng. Sci., Vol 47 N° 12, 3003-3014 (1991).
- Hasseni, W., Laurent, A., Midoux, N., Charpentier, J.C., "Régimes d'écoulement dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant sous pression (0.1-10 MPa) à co-courant de gaz et de liquide vers le bas", Entropie, 137/138, 127-133, (1987).
- Haure, P., Hudgins, R., Silveston, P., "Steady-state models for SO₂ oxidation in a trickle-bed reactor", Chem. Eng. J., 43, 121-125, (1990).
- Herskowitz, M., "Wetting efficiency in trickle-bed reactors: Its effect on the reactor performance", Chem. Eng. J., 22, 167-175, (1981a).
- Herskowitz, M., "Wetting efficiency in trickle-bed reactors. The overall effectiveness factor of partially wetted catalyst particle", Chem. Eng. Sci., 36, 1665-1671, (1981b).
- Herskowitz, M., "Effect of wetting efficiency on selectivity in a trickle-bed reactor", Chem. Eng. Sci., 36, 1099-1101, (1981c).
- Herskowitz, M., Smith, J., "Liquid distribution in trickle-bed reactors", AIChE Journal, Vol. 24, N° 3, 439-454, May (1978).
- Herskowitz, M., Smith, J., "Trickle-bed reactors: A review", AIChE J., 29, N°1 1-18, (1983).
- Herskowitz, M., Carbonell, R., Smith, J., "Effectiveness factors and mass transfer in trickle-bed reactors", AIChE J., 25, 272-283, (1979).
- Herskowitz, M., Mosseri, S., "Global rates of reaction in trickle-bed reactors. Effects of gas and liquid flow rates", Ind. Eng. Chem. Fund., 22, 4-6, (1983).
- Hochman, J., Effron, E., "Two-phase cocurrent downflow in packed beds", Ind. Eng. Chem. Fund., 8, 63-71, (1969).
- Hoffman, H., "Refining catalyst market'91", Hydrocarbon Processing, Février (1991)
- Hofmann, H., "Hydrodynamics, transport phenomena, and mathematical models in trickle-bed reactors", Int. Chem. Eng., 17, 19-28, (1977).

Hofmann, H., " Multiphase catalytic packed-bed reactors", Catal. Rev. Sci. Eng., 17, 71-117, (1978).

Holub, R., "Hydrodynamics of trickle-bed reactors", D. Sc. Thesis Washington University St. Louis Mo (1990).

Kennedy, C.R., Jaffe, S.B., "Analysis of tracer experiments from commercial-scale trickle-bed reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 41, N°. 4, 845-853 (1986).

Kolb, W., Melli, T., De Santos, T., Scriven, L., "Cocurrent Down flow in packed-beds. Flow regimes and their acoustic signatures", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2380-2389, (1990).

Komiyama, H, Smith, J., "Sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon", AIChE J, 21, 664-676, (1975).

Koros, R.M., "Engineering aspects of trickle-bed reactors", Chem. React. design tech. NATO Adv. Study Inst., June 6, Univ. Western Ontario (1985).

Koros, R., "Scale-up considerations for mixed phase catalytic reactors", Nato Adv. Study Inst. Ser. E, 52, 429-485,(1981).

Lakota, A., Levec, J., "Solid-liquid mass transfer in packed-beds with cocurrent downward two-phase flow", AIChE J., 36, 9, 1444-1448, (1990).

Lamine, A., Colli, M., Wild, G., "Hydrodynamics and heat transfer in packed-bed with cocurrent upflow", Chem. Eng. Sci., 47, N° 13/14, 3493-3500, (1992).

Lara Marquez, A., "Les réacteurs à lit fixe à cocourant vers le haut de gaz et de liquide. Etude du transfert de matière gaz-liquide." Thèse de Docteur de l'INPL, Nancy (1992).

Lara Marquez, A., Larachi, F., Wild, G., Laurent, A., "Mass transfert characteristics of fixed bed with concurrent upflow and downflow. A special reference to the effect of pressure." Chem. Eng. Sci. vol 47, N° 13/14, p. 3485-3492 (1992).

Larachi, F., Laurent, A., Midoux, N., Wild, G., "Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two phase pressure drop and liquid saturation", Chem. Eng. Sci., 46, 5/6, 1233-1246, (1991).

Larachi, F., Laurent, A., Wild, G., Midoux, N., "Pessure effets on gas-liquid interfacial areas in concurrent tricke flow reactors". Chem. Eng. Sci. vol 47, N° 9-11 p. 2325-2330 (1992).

Larachi, F., "Les réacteurs triphasiques à lit fixe à écoulement à co-courant vers le bas et vers le haut de gaz et de liquide. Etude de l'influence de la pression sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide" Thèse de Docteur de l'INPL, Nancy (1991).

Latifi, M., "Analyse globale et locale des phénomènes de transfert de matière liquide-solide dans un réacteur à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas de gaz et le liquide", Thèse de Doctorat de l'INPL, (1988).

Latifi, M., Laurent, A., Storck, A., "Liquid-solid mass transfer in a packed-bed with downward cocurrent gas-liquid flow: an organic liquid phase with high Schmidt number", Chem. Eng. J., 38, 47-56, (1988).

Lazzaroni C., Keselman H., Figoli N., "Trickle-bed reactors multiplicity of hydrodynamic states. Relation between pressure drop and liquid holdup", Ind. and Eng. Chemistry Research 28, 119-121 (1989).

Lee, H., "Heterogenous reactor Design", Butterworth Pu., (1985).

Lee, H., Smith, J., "Trickle-bed reactors: criteria of negligible transport effects and of partial wetting", Chem. Eng. Sci., 37, 223-227, (1982).

Lemay, Y., Pineault, Ruether, J.A., "Particle-liquid mass transfer in a three-phase fixed bed-reactor with cocurrent flow in the pulsing regime", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14, 280-285, (1975).

Leung, P.C., Recasens, F., Smith, J.M., "Hydration of isobutene in a trickle-bed reactor: Wetting efficiency and mass transfer", AIChE J, 33, 996-1007, (1987).

Leva, M., "Tower packings and packed towers design", U.S. Stoneware Co. Akron, (1953).

Levec, J., Lakota, A., "Liquid-solid mass transfer in packed beds with cocurrent downward two-phase flow", in M. Quintard et M. Todorovic (éditeurs) "Heat and Mass Transfer in Porous Media", Elsevier, Amsterdam, 663-672, (1992).

Levec, J., Sàez, A.E., Carbonell, R.G., "The hydrodynamics of trickling flow in packed beds", AIChE Journal, Vol. 32, No. 3, 369-380, March (1986).

Levec, J., Grosser, K., Carbonell, R.G., "The hysteretic behavior of pressure drop and liquid holdup in trickle-beds", AIChE Journal, Vol. 34 No. 6, 1027-1030, June (1988).

L'Homme, G.A., "Introduction to the applied physical chemistry and chemical engineering problems raised by gas-liquid-solid catalyst reactions and reactors." Chemical Engineering of Gas-Liquid-Solid Catalyst Reactions, Cebedoc, Liege, 1979, (G.A. L'Homme, Editor).

Liu, S.L., "Stable explicit difference approximations to parabolic partial differential equations" AIChE J, 15, 334, (1969).

Luss, D., "Sufficient conditions for uniqueness of the steady state solutions in distributed parameter systems" Chem. Eng. Sci., 23, 1249, (1968).

Lutran, G., Ng, K., Delikat, E., "Liquid distribution in trickle-beds. An experimental study using computer asisted tomography". Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1270-1280. (1991)

Mata, A., Smith, J., "Oxidation of sulfur dioxide in a trickle-bed reactor", Chem. Eng. J., 22, 229-235, (1981).

Mata, A., "Mass transfer and reaction studies in a trickle-bed reactor", Ph.D. Thesis, University of California, Davis, (1980).

Mazzarino, I., Occhetti, M., Bald, G., Sicardi, S., "Performance of a packed-bed reactor with a two phase upward flow, Chem. Eng. Comm, vol. 75, 225-240, (1989).

Mears, D.E., "The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors", Chem. Eng. Sci., 26, 1361-1366, (1971).

Mears, D.E., "Test of transport limitations in experimental catalytic reactors", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 10, 4, 541-547, (1971).

Midoux, N., Favier, M., Charpentier, J.C., "Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons", J. Chem. Eng. Japan, 9, 350-356, (1976).

Midoux, N., Morsi, B.I., Purwasasmita, M., Laurent, A., Charpentier, J.C., "Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle-bed reactors operating with organic liquids", Chem. Eng. Sci., 39, 781-794, (1984).

Mills, P.L., Dudukovic, M.P., "Analysis of catalyst effectiveness in trickle-bed reactors processing volatile or nonvolatile reactants", Chem. Eng. Sci., 35, 2267-2279, (1980).

Mills, P.L., Dudukovic, M.P., "Evaluation of liquid-solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods", AIChE J, 27, 893-904, (1981).

Mills, P., Beaudry, E., Dudukovic, M., "Comparison and prediction of reactor performance for packed beds with two-phase flow: downflow, upflow and countercurrent flow", Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., N°87, 527-534, (1984).

Mochizuki, S., Matsui, T., "Selective hydrogenation and mass transfer in a fixed-bed catalytic reactor with gas-liquid concurrent upflow" AIChE J, 22, 904-909, (1976).

Mochizuki, S., "Empirical expressions of liquid-solid mass transfer in cocurrent gas-liquid upflow fixed beds", Chem. Eng. Sci., 37, N°9, 1422-1424, (1982).

Mohunta, D.M., Vaidyanathan, A.S., Laddha, G.S., "Prediction of liquid pahse hold-up in random packed-beds" Chem. Eng. Sci. 20, 1069 (1965).

Morsi, B.I., Midoux, N., Charpentier, J.C., "Flow patterns and some holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming, nonfoaming and viscous organic liquids", AIChE J, 24, 357-360, (1978).

Morsi, B.I., "Contribution à l'étude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans un réacteur gaz-liquide catalytique à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas. Comparaison des résultats en milieux liquides aqueux et organiques", Thèse de Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (1979).

Morsi, B.I., Laurent, A., Midoux, N., Charpentier, J.C., "Interfacial area in trickle-bed reactors: comparison between ionic and organic liquids and between Raschig rings and small diameter particles", Chem. Eng. Sci., 35, 1467-1470, (1980).

Morsi, B.I., "Hydrodynamique, aires interfaciales et coefficients de transfert de matière gaz-liquide dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé. Les résultats obtenus en milieu liquide aqueux académique sont-ils encore représentatifs en milieu organique industriel ?", Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (1982).

Morsi, B.I., Midoux, N., Laurent, A., Charpentier, J.C., "Hydrodynamics and interfacial areas in downward cocurrent gas-liquid flow through fixed beds. Influence of the nature of the liquid", *Int. Chem. Eng.*, 22, 142-151, (1982).

Morsi, B., "Mass transfer coefficients in a trickle-bed reactor with high and low viscosity organic solutions", *Chem. Eng. J.*, 41, 41-48, (1989).

Ng, K.M., "A model for flow regime transitions in cocurrent down-flow trickle-bed reactors", *AIChE J.*, 32, 115-122, (1986).

Ng, K.M., Chu, C.F., "Trickle-bed reactors", *Chem. Eng. Progress*, 55-63, (Nov. 1987).

Onda, K., Takeuchi, H., Koyama, Y., "Effect of packing materials on the wetted surface area" *Kagaku Kogaku*, 31, 126, (1967)

Oshima, S., Takematsu, T., Kuriki, Y., Shimada, K., Suruki, M., Kato, J., "Liquid phase mass transfer coefficient and gas holdup in a packed bed cocurrent up-flow column". *J. Chem. Eng. Japan*, 9, 29-34, (1976).

Otake, T., Okada, K., "Liquid holdup in packed towers", *Kogaku Kogaku*, 17, 176, (1953).

Pan Zheng Lu, Smith, J.M., Herskowitz, M., "Gas-particle mass transfer in trickle-beds", *AIChE J.*, 30, 500-502, (1984).

Perry, J., "Chemical Engineer's Handbook". 5e edition Mc Graw-Hill, New York, (1973).

Prchlik, J., Soukup, J., Kolomaznik, K., Zapletal, V., Ruzicka, V., "Liquid distribution in columns and reactors filled with irrigated dumped packing", *International Chemical Engineering*, Vol. 15, No. 1, 125-135, January (1975).

Ragaini, V., Tine, C., "Upflow reactor for the selective hydrogenation of pirolisis gasoline. A comparative study with respect to downflow", *Applied Catalysis*, 10, 43-51, (1984).

Rao, V.G., Drinkenburg, A.A.H., "A model for pressure drop in two-phase gas-liquid downflow through packed columns", *AIChE J.*, 31, 1010-1017, (1985a).

Rao, V.G., Drinkenburg, A.A.H., "Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent gas-liquid downflow", *AIChE J.*, 31, 1059-1068, (1985b).

Reid, R., Prausnitz, J., Sherwood, T., "The properties of gases and liquids", 3rd edition Mc Graw Hill, (1977).

Reiss, L.P., "Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 6, 486-499, (1967).

Roache, P., "Computational fluid dynamic". Albuquerque, Hermosa Pu. (1976)

Ros, D., "Hydrodynamique et transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe à co-courant ascendant de gaz et de liquide", Mémoire Ingénieur CNAM, Nancy, (1990).

Saada, M.S.Y., "Fluid mechanics of cocurrent two-phase flow in packed beds: pressure drop and liquid holdup studies", Per. Poly. Chem. Eng., 19, 317-337, (1975).

Saada, M., "Assesment of interfacial area in cocurrent two phase flow in packed beds", Chimie et Industrie Génie chimique, vol. 109, n°20, 1415-1422, (1972).

Sàez, A., Carbonell, R.G., "Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds", AIChE J., 31, 52-62, (1985).

Sapre, A.V., Anderson, D.H., Krambeck, F.J., "Heater probe technique to measure flow maldistribution in large scale trickle bed reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 8, p. 2263-2268, (1990).

Sater, V., Levenspiel, O., "Two phase flow in packed beds" Ind. Eng. Chem. Fund, 5, 86, (1966).

Sato, Y., Hirose, T., Takahashi, F., Toda, L., Hashigushi, Y., "Flow pattern and pulsation properties of cocurrent gas-liquid downflow in packed beds". J. Chem. Eng. Japan, 6, 315-319, (1973)

Satterfield, C.N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1970.

Satterfield, C.N., "Trickle-bed reactors", AIChE J, 21, 209-228, (1975).

Satterfield, C.N., Van Eek, M.W., Bliss, G.S., "Liquid-solid mass transfer in packed with downward cocurrent gas-liquid flow", AIChE J, 24, 709-717, (1978).

Schwartz, J.G., Weger, E., Dudukovic, M.P., "A new tracer method for determination of solid-liquid contacting efficiency in trickle-bed reactors", AIChE J, 22, 894-904, (1976).

Shah, Y.T., "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", McGraw-Hill Inc., N.Y., (1979).

Shah, Y.T., Paraskos, J.H., "Criteria for axial dispersion effects in adiabatic trickle-bed hydroprocessing reactors", Chem. Eng. Sci. 30, 1169-1176, (1975).

Sicardi, S., Gerhard, H., Hofmann, H., "Flow regime transition in trickle-bed reactors", Chem. Eng. J., 18, 173-182, (1979).

Sie, S., "Scale effects in laboratory and pilot-plant reactors for trickle flow process", Revue de l'IFP, vol. 46, N° 4, 501-515 Juillet-Août (1991).

- Specchia, V., Baldi, G., "Pressure drop and liquid holdup for two-phase concurrent flow in packed beds", *Chem. Eng. Sci.*, 32, 515-523, (1977).
- Specchia, V., Sicardi, S., Gianetto, A., "Absorption in packed towers with cocurrent upward flow", *AIChE J.*, 20, 646-653, (1974).
- Specchia, V., Rossini, A., Baldi, G. "Distribution and radial spread of liquid in two-phase concurrent flows in a packed bed", *Ing. Chim. Ital.*, V. 10, N°11 p 171-176 (1974b)
- Specchia, V., Baldi, G., Gianetto, L., "Solid-liquid Mass transfer in cocurrent two-phase flow through packed beds", *Ind. Eng. Chem. Proc., Des. Dev.*, 17, n°3, 362-367 (1978).
- Stiegel, G.J., Shah, Y.T., "Backmixing and liquid hold-up in gas-liquid cocurrent upflow packed column", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 37-43, (1977).
- Storck, A., Latifi, M., Barthole, G., Laurent, A., Charpentier, J.C., "Electrochemical study of liquid-solid mass transfer in packed electrodes with upward and downward cocurrent gas-liquid flow", *J. of Applied Electrochemistry*, 16, 947-963, (1986).
- Sundaresan, S., "Mathematical modelling of pulsing flow in large trickle-beds", *AIChE J.*, 33, 455-469, (1987).
- Sundmacher, K., "Catalytic distillation in a fixed bed reaction column for producing the anti-knock enhancer MTBE", in *Chemical Engineering Forum for Young Scientist*, Torino Italy, July 2-4, (1992).
- Sylvester, N.D., Pitayagulsarn, P., "Radial liquid distribution in cocurrent two-phase downflow in packed beds", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 53, p. 599-605, December (1975).
- Tan, C.S., Smith, J.M., "Catalyst particle effectiveness with unsymmetrical boundary conditions", *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1601-1603, (1980).
- Tan, C.S., Smith, J.M., "A dynamic method for liquid-particle mass transfer in trickle beds", *AIChE J.*, 28, 190-195, (1982).
- Tan, C.S., "Effectiveness factors of nth order reactions for incomplete wetting particles in trickle-bed reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 43, 1281-1286, (1981).
- Tosun, G., "A study of cocurrent downflow of non-foaming gas-liquid systems in packed-bed. 1. Flow regimes: search for a generalized flow map", *Ind. Eng. Chem. Process Des. and Dev.*, 23, 35-39, (1984).
- Trambouze, P., "Multiphase catalytic reactors in the oil industry: An introduction", *Revue de l'IFP*, Vol. 46, N°4, 433-437 Juillet-Août, (1991).
- Trambouze, P., "Countercurrent two-phase flow fixed bed catalytic reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 48, n°8, 2269-2275, (1990).

Trambouze, P., Van Landeghem, H., Wauquier, J.P., "Les Réacteurs chimiques", ed. Technip, Paris, (1984).

Trambouze, P., Van Landeghem, H., Wauquier, J.P., "Chemical reactors. design/engineering/operation", ed. Technip, Paris, (1988).

Turpin, J.L., Huntington, R.L., "Prediction of pressure drop for two phase, two-component cocurrent flow in packed beds", AIChE J., 13, 1196-1202, (1967).

Van Gelder, K., Westerterp, K., "Residence time distribution and hold-up in a cocurrent upflow packed-bed reactor at elevated pressure", Chem. Eng. Technol., 13, 27-40, (1990).

Vargas, C., Pedersen, H., Sebok, D., Strenk, L., "Study of flow hydrodynamics in a trickle-bed using nuclear magnetic resonance imaging", AIChE National Meeting, Houston April, paper 86 b (1989).

Vasudevan, S., "Obtention et étude de catalyseurs palladium supporté à dispersions élevées. Propriétés particulières et comportement en hydrogénation d'hydrocarbures oléfiniques, dioléfiniques et acétyléniques. Thèse ENSPM (1982).

Vidal, J., "Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique" Tomes 1 et 2. Editions Technip. Paris (1973).

Villermaux, J., "Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs". Techniques et Documentation Lavoisier, Paris (1985).

Wammes, W., Michielsen, S., Westerterp, K., "The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures", Chem. Eng. Sci., 45, 2247-2254, (1990).

Westerterp, K., "Multifunctional reactors", Chem. Eng. Sci., Vol. 47, N°9-11, 2195-2206, (1992).

Wild, G., "Les réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide : caractéristiques hydrodynamiques et de transfert de matière des différents types de réacteurs catalytiques triphasiques", Cours de DEA "Génie de procédés" de l'INPL, Nancy, (1992).

Wild, G., Larachi, F., Laurent, A., "The hydrodynamic characteristics of cocurrent downflow and cocurrent upflow gas-liquid-solid catalytic fixed bed reactors: the effect of pressure", Revue de l'Institut Français du Pétrole, 46, 4, 467-490 (1991).

Wild, G., Larachi, F., Charpentier, J.C., "Heat and mass transfer in gas-liquid-solid fixed bed reactors" in M. Quintard et M. Todorovic (éditeurs) "Heat and Mass Transfer in Porous Media", Elsevier Amsterdam, 616-632, (1992).

Yaïci, W., "Mise au point de nouveaux systèmes d'absorption gaz-liquide avec réaction chimique en milieux liquides aqueux et organique en vue de leur application à la détermination par méthode chimique de la conductance de transfert de matière en phase gazeuse dans un réacteur catalytique à lit fixe

arrosé", Thèse de Docteur de l'INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (1985).

Yaïci, W., Laurent, A., Midoux, N., Charpentier, J.C., "Determination of gas-side mass transfer coefficients in trickle-bed reactors in the presence of an aqueous or an organic liquid phase", Intl. Chem. Eng., 28, 299-305, (1988).

Yang, X., "Etudes hydrodynamiques des réacteurs à lit fixe avec écoulement cocourant ascendant de gaz et de liquide", Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Ecole Nationale Supérieure de Pétrole et des Moteurs, Paris, (1989).

Yang, X., Wild, G., Euzen, J.P. "A comparison of the hydrodynamics of packed bed reactors with cocurrent upflow and downflow of gas and liquid", Chem. Eng. Sci., 47, N°5, 1323-1325 (1992).

Yentekakis, I.V., Vayenas, C.G., "Effectiveness factors for reactions between volatile and non-volatile components in partially wetted catalysts", Chem. Eng. Sci., 42, 1323-1332, (1987).

Yoshikawa, M., Iway, K., Goto, S., Teshima, H., "Liquid-solid mass transfer in gas-liquid cocurrent flows through beds of small packings", J. Chem. Eng. Jap., 14, 444-450, (1981).

ANNEXES

ANNEXES A.1

**FICHIERS CORRESPONDANT AU PROGRAMME DE MODELISATION DES
RCLFGL**

ANNEXE A.1.1

Exemple d'un fichier de données pour le programme MODEL.

RUN UL=1.3 H2 = 267 UP PETIT

PROPRIETES DU LIQUIDE

DENSITE : VISCOSITE : TENS. SUP. : COND. THERMIQUE :
0.5940D+03 0.1400D-03 0.0970D-01 0.1043D+00

PROPRIETES DU GAZ

DENSITE : VISCOSITE : COND.THERMIQUE :
0.1060D+02 0.9000D-05 0.3288D-01

CARACTERISTIQUES DU GRAIN

DIAMETRE : POROSITE INT : TORTUOSITE : DENSITE :
0.22000D-02 0.60000D+00 0.28000D+01 0.10470D+04

CARACTERISTIQUES DU LIT

POROSITE : HAUTEUR : VOLUME :
.33000D+00 .15600D+01 .37000D-02

DEBIT MASS. DE LIQUIDE : DEBIT MASS. DE GAZ :
.18133D-01 .11069-02

TEMPERATURE DE REFERENCE KTES CINETIQUES (K): 0.3130D+03

TYPE DE CINETIQUE : 5

KTE DE REACTION : KTE EQUILIBRE : ORDRE DE REAC
.120D+01 .330D-02 .100D+01

REACTIF CLE : PROBIT CLE
7 4

ENERGIE D ACTIVATION : ENTHALPIE DE REACTION
0.400D+05 0.000D+00

NOMBRE D ESPECES CHIMIQUE : 8

CARACTERISTIQUES DES COMPOSANTS DES CHARGES

N°COMP	COEF STOEC	Y(I) GAZ	X(I) LIQ	N° INDENT.	DIF LIQ	DIF GAZ
1	0.10D+01	.1141D+00	.0870D-02	222	0.42D-07	0.20D-03
2	0.00D+00	.2184D+00	.2602D+00	4	0.13D-07	0.20D-03
3	0.10D+01	.5765D-01	.9580D-01	5	0.13D-07	0.20D-03
4	0.10D+01	.8995D-01	.1273D+00	88	0.14D-07	0.20D-03
5	0.00D+00	.1289D+00	.1785D+00	91	0.12D-07	0.20D-03
6	0.10D+01	.1864D+00	.3247D+00	90	0.14D-07	0.20D-03
7	0.10D+01	.5715D-02	.8070D-02	134	0.15D-07	0.20D-03
8	0.00D+00	.1989D+00	.4670D-02	223	0.15D-07	0.20D-03

PRESSION CHARGE : TEMP CHARGE GAZ : TEMP CHARGE LIQ
0.6500D+06 0.3130D+03 0.3130D+03

SENS D ECOULEMENT: DOWN=1; UP=2; CC=3
2

MODELE HYDRODYNAMIQUE: PISTON=1; PISTON-DISP.=2
1

NOMBRE D INTERVALS D INTEGRATION : 500

ELECTION DE CORREL. POUR LE CALCUL DES PARAMETRES

DPZ	EL	FW	KAG	KAL	KAS	PEG	PEL
5	3	0	0	0	1	0	0

ALEURS DONNES DES PARAMETRES

DPZ	EL	FW			
0.1220D+05	0.2100D+00	0.1000D+01			
CKAG	DIFGR	CKAL	DIFLR	CKAS	
0.1800D+02	0.1630D-03	0.4500D+00	0.8120D-08	0.2000D+01	
DISG	DISL				
0.4600D-04	0.8000D-04				

PARAMETRES POUR LA RESOLUTION DIFFERENCES FINIES

PRECISION :	MAXF :	WR :
0.100D-05	100	0.70D+00

ANNEXE A.1.2

Exemple d'un fichier de resultats du programme MODEL.

RUN UL=1.3 H2 = 267 UP PETIT

FRACTIONS MOLAIRES DANS LE GAZ

	1	2	3	4	5	6	7
0.00	.1141D+00	.2184D+00	.5765D-01	.8995D-01	.1289D+00	.1864D+00	.5715D-02
0.10	.8572D-01	.2260D+00	.5906D-01	.9613D-01	.1346D+00	.1977D+00	.4260D-02
0.20	.6311D-01	.2332D+00	.6117D-01	.9998D-01	.1391D+00	.2052D+00	.3098D-02
0.30	.4634D-01	.2387D+00	.6280D-01	.1028D+00	.1425D+00	.2110D+00	.2185D-02
0.40	.3411D-01	.2428D+00	.6404D-01	.1049D+00	.1451D+00	.2155D+00	.1496D-02
0.50	.2529D-01	.2459D+00	.6499D-01	.1063D+00	.1471D+00	.2190D+00	.9917D-03
0.60	.1900D-01	.2483D+00	.6573D-01	.1072D+00	.1486D+00	.2218D+00	.6340D-03
0.70	.1454D-01	.2502D+00	.6631D-01	.1077D+00	.1498D+00	.2241D+00	.3897D-03
0.80	.1139D-01	.2517D+00	.6679D-01	.1079D+00	.1507D+00	.2260D+00	.2306D-03
0.90	.9156D-02	.2529D+00	.6719D-01	.1080D+00	.1515D+00	.2276D+00	.1329D-03
1.00	.7553D-02	.2539D+00	.6753D-01	.1079D+00	.1521D+00	.2291D+00	.7628D-04

FRACTIONS MOLAIRES DANS LE LIQUIDE

	1	2	3	4	5	6	7
0.00	.8700D-03	.2602D+00	.9580D-01	.1273D+00	.1785D+00	.3247D+00	.8070D-02
0.10	.4327D-03	.2603D+00	.9601D-01	.1289D+00	.1785D+00	.3255D+00	.5728D-02
0.20	.3177D-03	.2602D+00	.9609D-01	.1300D+00	.1786D+00	.3262D+00	.4025D-02
0.30	.2336D-03	.2602D+00	.9617D-01	.1307D+00	.1786D+00	.3269D+00	.2767D-02
0.40	.1730D-03	.2601D+00	.9625D-01	.1310D+00	.1786D+00	.3275D+00	.1858D-02
0.50	.1299D-03	.2601D+00	.9632D-01	.1311D+00	.1786D+00	.3282D+00	.1213D-02
0.60	.9949D-04	.2600D+00	.9640D-01	.1309D+00	.1786D+00	.3289D+00	.7660D-03
0.70	.7831D-04	.2600D+00	.9648D-01	.1305D+00	.1786D+00	.3296D+00	.4661D-03
0.80	.6352D-04	.2599D+00	.9657D-01	.1300D+00	.1786D+00	.3303D+00	.2736D-03
0.90	.5295D-04	.2599D+00	.9665D-01	.1294D+00	.1786D+00	.3310D+00	.1568D-03
1.00	.4501D-04	.2598D+00	.9674D-01	.1288D+00	.1786D+00	.3318D+00	.8958D-04

PRESSION TEMP GAZ TEMP LIQ

0.00	.6500D+06	.3130D+03	.3130D+03
0.10	.6475D+06	.3151D+03	.3145D+03
0.20	.6450D+06	.3162D+03	.3157D+03
0.30	.6425D+06	.3170D+03	.3165D+03
0.40	.6401D+06	.3175D+03	.3171D+03
0.50	.6376D+06	.3179D+03	.3175D+03
0.60	.6351D+06	.3181D+03	.3177D+03
0.70	.6326D+06	.3183D+03	.3179D+03
0.80	.6301D+06	.3184D+03	.3180D+03
0.90	.6277D+06	.3184D+03	.3180D+03
1.00	.6252D+06	.3184D+03	.3180D+03

FLUXES MOLAIRES

	GAZ	LIQUIDE	IMLS	RLSH2	RLSB1	RLSBD	RGLH2
0.00	.1040D+02	.1350D+03	7	0.000	0.000	0.000	0.000
0.10	.1058D+02	.1345D+03	0	0.754	1.001	0.964	0.659
0.20	.1068D+02	.1341D+03	0	0.750	1.001	0.962	0.654
0.30	.1080D+02	.1338D+03	0	0.751	1.000	0.959	0.653
0.40	.1093D+02	.1336D+03	0	0.756	1.000	0.957	0.656
0.50	.1107D+02	.1333D+03	0	0.766	1.000	0.954	0.664
0.60	.1121D+02	.1331D+03	0	0.782	1.000	0.951	0.679
0.70	.1135D+02	.1329D+03	0	0.804	1.000	0.947	0.700
0.80	.1150D+02	.1327D+03	0	0.829	1.000	0.944	0.727
0.90	.1166D+02	.1326D+03	0	0.853	0.999	0.942	0.756
1.00	.1181D+02	.1324D+03	0	0.873	0.999	0.944	0.782

% MASS. BUTADIENE SORTIE = .85883D-02
 % MASS. BUTENE 1 SORTIE = .12794D+02
 % MASS. nBUTANE SORTIE = .98391D+01
 % MASS. BUTENE 2 SORTIE = .32554D+02

SELECTIVITE APPARENTE = .91846D+02

ANNEXE A.1.3

Liste de corrélations empiriques et de leur codes d'identification
pour l'utilisation dans le programme MODEL.

LISTE DE CORRELATIONS UTILISEES DANS LE CALCUL DES DIFFERENTS
PARAMETRES DE LA MODELISATION DE REACTEURS GAZ-LIQUIDE
DANS UN LIT DE PARTICULES SOLIDES DE CATALISEUR

CORRELATIONS DANS LE CAS DE COCOURANT DESCENDANT

CORRELATIONS POUR LA PERTE DE CHARGE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION	: 1
CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION	: 2
CORREL. LARACHI FAIBLE ET FORTE INT.	: 3
CORREL. TURPIN-HUNTINGTON	: 4

RETENTION DE LIQUIDE COCOURANT DESCENDANT

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION	: 1
CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION	: 2
CORREL. LARACHI FAIBLE ET FORTE INT.	: 3

TAUX DE MOUILLAGE COCOURANT DESCENDANT

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. EL HISNAWI	: 1
CORREL. MILLS-DUDUKOVIC	: 2
CORREL. ONDA	: 3

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE GAZ

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION	: 1
CORREL. MIDOUX 1985	: 2
CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION	: 3
CORREL. REISS FORTE INTERACTION	: 4
CORREL. MATA FAIBLE INTERACTION	: 5
CORREL. YAICI TYPE FUKUSHIMA	: 6
CORREL. YAICI TYPE ONDA	: 7

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE LIQUIDE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION	: 1
CORREL. MORSE 1989 FAIBLE INTERACTION	: 2
CORREL. MORSE 1982 FAIBLE INTERACTION	: 3
CORREL. CHARPENTIER	: 4
CORREL. GOTO DP= 2.91 mm FAIBLE INTERAC.	: 5
CORREL. GOTO DP= 0.54 mm FAIBLE INTERAC.	: 6
CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION	: 7
CORREL. SATTERFIELD FORTE INTERACT	: 8
CORREL. REISS FORTE INTERACTION	: 9
CORREL. MIDOUX 1 FAIBLE INT.	: 10

CORREL. MIDOUX 2 FAIBLE INT. : 11

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.SOLIDE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. LATIFI FAIBLE INTERACTION	: 1
CORREL. GOTO DP=0.54mm FAIBLE INTERACTION	: 2
CORREL. GOTO DP=2.9mm FAIBLE INTERACTION	: 3
CORREL. RAO FAIBLE INTERACTION	: 4
CORREL. LAKOTA FAIBLE ET FORTE INTERAC.	: 5
CORREL. RAO FORTE INTERACTION	: 6
CORREL. TAN-SMITH FAIBLE INTERACTION	: 7
CORREL. DHARWADKAR FAIBLE INTERACTION	: 8

DISPERSION AXIAL DU GAZ

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. HOCHMAN - EFFROM	: 1

DISPERSION AXIAL DU LIQUIDE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. HOCHMAN - EFFROM	: 1
CORREL. BUFFHAM - RATHOR	: 2

SELECTION DE CORRELATIONS A UTILISER POUR LE CALCUL DES PARAMETRES
DANS LE CAS DE COCOURANT ASCENDANT

PERTE DE CHARGE COCOURANT ASCENDANT

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. YANG LIQUIDES NON MOUSSANTS	: 1
CORREL. YANG LIQUIDES MOUSSANTS	: 2
CORREL. TURPIN-HUNTINGTON	: 3
CORREL. LARACHI	: 4
CORREL. ELLMAN (DOWNFLOW)	: 5

RETENTION DE LIQUIDE COCOURANT ASCENDANT

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. YANG LIQUIDES NON MOUSSANTS	: 1
CORREL. YANG LIQUIDES MOUSSANTS	: 2
CORREL. ACHWAL	: 3
CORREL. STIEGEL ET SHAH	: 4

TAUX DE MOUILLAGE COCOURANT ASCENDANT

VALEUR DONNEE	: 0
---------------	-----

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE GAZ

VALEUR DONNEE : 0

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE LIQUIDE

VALEUR DONNEE : 0
CORREL. ALEXANDER ET SHAH : 1
CORREL. SAADA FORTE INT. : 2
CORREL. SPECCHIA : 3
CORREL. MENGUY : 4
CORREL. LARA M. (VEL.) : 5
CORREL. SAADA FAIBLE INT. : 6
CORREL. LARA M. (PERTE DE CHARGE) : 7

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.SOLIDE

VALEUR DONNEE : 0
CORREL. MOCHIZUKI : 1
CORREL. SPECCHIA : 2
CORREL. YOSHIKAWA : 3

DISPERSION AXIAL DU GAZ

VALEUR DONNEE : 0

DISPERSION AXIAL DU LIQUIDE

VALEUR DONNEE : 0
CORREL. STIEGEL ET SHAH : 1

SELECTION DE CORRELATIONS A UTILISER POUR LE CALCUL DES PARAMETRES
DANS LE CAS DE CONTRECOURANT

CORRELATIONS POUR LA PERTE DE CHARGE

VALEUR DONNEE : 0
CORREL. LEVA : 1
CORREL. MORTON : 2

RETENTION DE LIQUIDE CONTRECOURANT

VALEUR DONNEE : 0
CORREL. FARID-GUNN : 1
CORREL. OTAKE-OKADA : 2

TAUX DE MOUILLAGE CONTRECOURANT

VALEUR DONNEE : 0
CORREL. ONDA : 1

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE GAZ

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. ONDA	: 1

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE LIQUIDE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. MOHUNTA	: 1
CORREL. ONDA	: 2

COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.SOLIDE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. YOSHIKAWA	: 1

DISPERSION AXIAL DU GAZ

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. HOCHMAN - EFFFROM	: 1

DISPERSION AXIAL DU LIQUIDE

VALEUR DONNEE	: 0
CORREL. HOCHMAN - EFFFROM	: 1
CORREL. BUFFHAM - RATHOR	: 2

ANNEXE A.1.4

Listings des différents routines qui conforment le programme
MODEL.

ANNEXE A.1.4.1

PROGRAMME MODEL

```

C*****
C*****
C      PROGRAMME MODEL POUR LA MODELISATION DES REACTEURS CATALYTIQUES
C      A LIT FIXE AVEC ECOULEMENT DE GAZ ET DE LIQUIDE
C                                     C sar A. VERGEL H.
C*****
C*****
C      PROGRAM MODEL
C      PARAMETER (NTM = 10010 )
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C      REAL*8  LAML0, LAMG0,LAML,LAMG
C      COMMON /DINIC/ P0,TG0,TL0,X0(10),Y0(10),FMG0,FML0,PSOR
C      COMMON /PROP0/ DENL0,DENG0,VISL0,VISG0,TENS0,PM(10)
C      1      ,LAML0,LAMG0
C      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C      COMMON /CIN/ CKR0,CKEQ0,ENAC,HREAC,Q(10),TREF,ICIN,NCLER,
C      1      NCLEP,ORDRE
C      COMMON /MOD/ ISENS,IMOD
C      COMMON /DIF/ DIFL(10),DIFG(10),SCL(10),SCG(10)
C      COMMON /IPAR/ IDPZ,IEL,IFW,IKAG,IKAL,IKAS,IDGZ,IDLZ
C      COMMON /HYD/ EL,DPZ,FW
C      COMMON /TEFLP/ TL,TG,FML,FMG,P
C      COMMON /COMP/ X(10),Y(10)
C      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
C      1      CEQUIL(10),CPL,CPG,CPML(10),CPMG(10),LAML,LAMG
C      COMMON /RES/ YR(NTM,10),XR(NTM,10),TGR(NTM),TLR(NTM),PR(NTM),
C      1      FMLR(NTM),FMGR(NTM),LIMLS(NTM)
C      COMMON / INTEG/ NT,IALARME
C      COMMON /KDADOS/ CKAGREF, DIFGREF, CKALREF, DIFLREF, CKASREF,
C      1      DPZDAD,ELDAD,FWDAD,DISGDAD,DISLDAD
C      COMMON /DIPPR/ HMREFG(10),HMREFL(10),XPROP(10,159),NIDEN(10)
C      COMMON /SEL/ BDIN,BLIN,BDSOR,BLSOR
C      COMMON /RAPPORTS/ RGL(NTM,10),RLS(NTM,10)
C      CHARACTER NDIPPR*1,NFORM*1
C      DIMENSION XRES(12),NDIPPR(40),NFORM(16),PERMASS(10),XROOT(1),
C      1      XGUESS(1),INFO(1)
C      EXTERNAL F,FSEL,DZREAL
C
C*****
C
C      CHARACTER*20 REFER
C      CHARACTER*50 CASO
C
C      CALL LECTCH('REFERENCE DU PROBLEME ? ',REFER)
C
C      .....
C
C      RECUPERATION DU FICHIER DE DONNEES S IL EXISTE
C
C      OPEN(UNIT=1,FILE=REFER//' .DAT',STATUS='OLD',ERR=90)
C
C      READ(1,100) CASO
C      100  FORMAT(1X,A50)
C      READ(1,310) DENL0,VISL0,TENS0,LAML0
C      310  FORMAT(///4(5X,D10.4)/)
C      READ(1,320) DENG0,VISG0,LAMG0
C      320  FORMAT (//3(5X,D10.4)/)
C      READ(1,350) DP,EP,TAO,DENS
C      350  FORMAT(//4(D15.5)/)
C      READ(1,360) E,ZB,VR
C      360  FORMAT(//3(10X,D10.5)/)
C      READ(1,380) DML0,DMG0
C      380  FORMAT(/2(10X,D10.5)/)
C      READ(1,391) TREF
C      391  FORMAT(48X,D10.4/)

```

```

394 READ (1,394) ICIN
    FORMAT(25X,I4/)
    READ (1,390) CKR0,CKEQ0,ORDRE
390 FORMAT(/3(12X,D8.3)/)
    READ (1,393) NCLEP,NCLEP
393 FORMAT(/2(15X,I5)/)
    READ (1,392) ENAC,HREAC
392 FORMAT(/2(20X,D10.3)/)
C
C
    READ (1,429) NSPEC
429 FORMAT(29X,I2/)
    READ (1,430)
430 FORMAT(///)
    DO I=1,NSPEC
    READ (1,440) Q(I),Y0(I),X0(I),NIDEN(I),DIFL(I),DIFG(I)
440 FORMAT(7X,D9.2,1X,2(2X,D9.4),3X,I4,3X,2(2X,D8.2)/)
    ENDDO
C
    READ (1,461) P0,TG0,TLO
461 FORMAT(/3(10X,D10.4)/)
C
    READ (1,400) ISENS
400 FORMAT(/10X,I2/)
    READ (1,410) IMOD
410 FORMAT(/10X,I2/)
    READ (1,411) NT
411 FORMAT(40X,I4/)
    READ (1,420) IDPZ,IEL,IFW,IKAG,IKAL,IKAS,IDGZ,IDLZ
420 FORMAT(/8(5X,I3)/)
C
    READ (1,421) DPZDAD,ELDAD,FWDAD
421 FORMAT(///3(5X,D10.4)/)
    READ (1,422) CKAGREF,DIFGREF,CKALREF,DIFLREF,CKASREF
422 FORMAT(/5(5X,D10.4)/)
    READ (1,423) DISGDAD,DISLDAD
423 FORMAT(/2(5X,D10.4)/)
C
    READ (1,465) ACC,MAXF,WR
465 FORMAT(/5X,D10.3,5X,I3,5X,D8.2/)
C
C
    CLOSE (1)
C
    IF (CKR0.EQ.0.0) THEN
    CALL LECTRD('KTE DE VITESSE ? ',CKR0)
    ENDIF
C
    IF (CKEQ0.EQ.0.0) THEN
    CALL LECTRD('KB1/KBD ? ',CKEQ0)
    ENDIF
C
    IF (IKAL.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD('KTE DE TRANSFERT GAS-LIQ ? ',CKALREF)
    ENDIF
C
C
    IF (IKAS.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD('KTE DE TRANSFERT LIQ-SOL ? ',CKASREF)
    ENDIF
C
C
    CALL LECTI4(' CORREL. POUR KAL ? ',IKAL)
C
    GO TO 500
C
C
    .....

```

```

C
C      ENTREE DES DONNES A PARTIR DE L ECRAN
C
90    CALL LECTCH('CAS ? ',CASO)
C
      CALL LECTRD('DENSITE DU LIQUIDE (Kg/m3) ? ',DENL0)
      CALL LECTRD('VISCOSITE DU LIQUIDE (Kg/m/s) ? ',VISL0)
      CALL LECTRD('TENSION SUPERFICIEL (Kg/s2) ? ',TENS0)
      CALL LECTRD('CONDUCTIVITE THERMIQUE DU LIQUIDE (J/m/s/K)? ',LAML0)
C
      CALL LECTRD('DENSITE DU GAZ (Kg/m3) ? ',DENG0)
      CALL LECTRD('VISCOSITE DU GAZ (Kg/m/s) ? ',VISG0)
      CALL LECTRD('CONDUCTIVITE THERMIQUE DU GAZ (J/m/s/K)? ',LAMG0)
C
      CALL LECTRD('DIAMETRE DE PARTICULE ? ',DP)
      CALL LECTRD('POROSITE DU GRAIN ? ',EP)
      CALL LECTRD('FACTEUR DE TORTUOSITE ? ',TAO)
      CALL LECTRD('DENSITE DU GRAIN ? ',DENS)
C
      CALL LECTRD('POROSITE DU LIT ? ',E)
      CALL LECTRD('HAUTEUR DU LIT (m) ? ',ZB)
      CALL LECTRD('VOLUME DU LIT (m3) ? ',VR)
C
      CALL LECTRD('DEBIT MASSIQUE DU LIQUIDE (Kg/s) ? ',DML0)
      CALL LECTRD('DEBIT MASSIQUE DU GAZ (Kg/s) ? ',DMG0)
C
C
C      LECTURE DE DONEES CINETIQUES
C
      PRINT 600
600    FORMAT(' SELECTION DU TYPE DE CINETIQUE'//
1 ' ORDRE 1 REVERSIBLE PAS DE DELTA T LIQ-SOL.: 1' /
2 ' ORDRE N IRREVERSIBLE PAS DE DELTA T L-S : 2' /
3 ' ORDRE 1 REVERSIBLE AVEC DELTA T LIQ.-SOL. : 3' /
4 ' ORDRE N IRREVERSIBLE AVEC DELTA T L-S : 4' /
5 ' CAS HYDROGENATION SELECTIVE COUPE C4 : 5'//)
C
      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',ICIN)
      CALL LECTRD('TEMP DE REF. KTES CINETIQUES (K)? ',TREF)
      CALL LECTRD('KTE DE REACTION A T REF ? ',CKR0)
      CALL LECTI4('REACTIF CLE ? ',NCLER)
C
      IF ((ICIN.EQ.1).OR.(ICIN.EQ.3)) THEN
C
      CALL LECTRD('KTE DE EQUILIBRE A T REF (K)? ',CKEQ0)
      CALL LECTI4('PRODUIT CLE ? ',NCLEP)
      ENDIF
      CALL LECTRD('ORDRE DE LA REACTION ? ',ORDRE)
      CALL LECTRD('ENERGIE D ACTIVATION (J/mol) ? ',ENAC)
      CALL LECTRD('ENTHALPIE DE REACTION (J/mol) ? ',HREAC)
C
      CALL LECTI4('NOMBRE DE SPECES CHIMIQUES ? ',NSPEC)
C
      PRINT*, 'COEFFICIENTS STOECHIMETRIQUES'
      DO I=1,NSPEC
        WRITE (5,10) I
        CALL LECTRD(' ? ',Q(I))
      PRINT*
      ENDDO
C
10    FORMAT(' ESPECE ',I2)
C
      LECTURE DES CONCENTRATIONS DE CHAQUE ESPECE DANS LES CHARGES
C
      PRINT*, 'COMPOSITION DES CHARGES'
      DO I=1,NSPEC

```

```

WRITE (5,10) I
CALL LECTRD('FRACTION MOLAIRES DANS LE GAZ ? ',Y0(I))
CALL LECTRD('FRACTION MOLAIRES DANS LE LIQ. ? ',X0(I))
PRINT*
PRINT*
ENDDO

C
C LECTURE DE CONDITIONS DE TEMPERATURE ET PRESSION A L ENTREE
C
CALL LECTRD('PRESSION A L ENTREE DU REACTEUR (Pa) ? ',P0)
CALL LECTRD('TEMPERATURE D ENTREE DU LIQUIDE (K) ? ',TL0)
CALL LECTRD('TEMPERATURE D ENTREE DU GAZ (K) ? ',TG0)

C
C LECTURE DES POIDS MOLECULAIRES ET DE DIFFUSIVITES D ESPECES
C
PRINT*,'LECTURE DE N°s D IDENTIFICATION DIPPR ET DIFFUSIVITES D ESPECE'
PRINT*
DO I=1,NSPEC
  WRITE (5,10) I
  CALL LECTI4('N° IDENTIFICATION DIPPR ? ',NIDEN(I))
  CALL LECTRD('DIFFUSIVITE DANS LE LIQ. ? ',DIFL(I))
  CALL LECTRD('DIFFUSIVITE DANS LE GAZ ? ',DIFG(I))
  PRINT*
  PRINT*
ENDDO

C
C CALL LECTI4('SENS D ECOULEMENT: DOWN=1; UP=2; CC=3 ? ',ISENS)
C
CALL LECTI4('MODELE : PISTON=1; PISTON-DISPERSIF=2 ? ',IMOD)
C
CALL LECTI4('NOMBRE D INTERVALS D INTEGRATION ? ',NT)
C
PRINT*,'ENTREE DES DONNEES SPECIFIQUES A LA METHODE DE
1 DIFFERENCES FINIES'
PRINT*
CALL LECTRD('PRECISION ? ',ACC)
CALL LECTI4('NOMBRE MAXIMUM D ITERATIONS ? ',MAXF)
CALL LECTRD('PARAMETRE DE RELAXATION ? ',WR)

C
C SELECTION DES CORRELATIONS A UTILISER DANS LE CALCUL DES
C DIFFERENTS PARAMETRES
C
IF (ISENS.EQ.1) THEN
C
C CORRELATIONS DANS LE CAS DE COCOURANT DESCENDANT
C
C CORRELATIONS POUR LA PERTE DE CHARGE
C
PRINT 800
800 FORMAT(' CALCUL DE PERTE DE CHARGE COCOURANT DESCENDANT'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION : 1'/
2 ' CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION : 2'/
3 ' CORREL. LARACHI FAIBLE ET FORTE INT. : 3'/
4 ' CORREL. TURPIN-HUNTINGTON : 4'/)
C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDPZ)
IF (IDPZ.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DE DPZ ? : ',DPZDAD)
ENDIF
C
PRINT 810
810 FORMAT(' CALCUL DE LA RETENTION DE LIQUIDE COCOURANT DESCENDANT'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION : 1'/

```

```

2 ' CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION : 2'/
3 ' CORREL. LARACHI FAIBLE ET FORTE INT. : 3'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IEL)
IF (IEL.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DE LA RETENTION DE LIQUIDE ? : ',ELDAD)
ENDIF

C
PRINT 820
820 FORMAT(' CALCUL DU TAUX DE MOUILLAGE COCOURANT DESCENDANT'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. EL HISNAWI : 1'/
2 ' CORREL. MILLS-DUDUKOVIC : 2'/
3 ' CORREL. ONDA : 3'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IFW)
IF (IFW.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DU TAUX DE MOUILLAGE ? : ',FWDAD)
ENDIF

C
PRINT 830
830 FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE GAZ'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION : 1'/
2 ' CORREL. MIDOUX 1985 : 2'/
3 ' CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION : 3'/
4 ' CORREEL. REISS FORTE INTERACTION : 4'/
5 ' CORREL. MATA FAIBLE INTERACTION : 5'/
6 ' CORREL. YAICI TYPE FUKUSHIMA : 6'/
7 ' CORREL. YAICI TYPE ONDA : 7'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAG)
IF (IKAG.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DU KAG DE REFERENCE : ',CKAGREF)
CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFUSIVITE GAZ DE REF.? : ',DIFGREF)
ENDIF

C
PRINT 840
840 FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE LIQUIDE'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. ELLMAN FAIBLE INTERACTION : 1'/
2 ' CORREL. MORSI 1989 FAIBLE INTERACTION : 2'/
3 ' CORREL. MORSI 1982 FAIBLE INTERACTION : 3'/
4 ' CORREL. CHARPENTIER : 4'/
5 ' CORREL. GOTO DP= 2.91 mm FAIBLE INTERAC. : 5'/
6 ' CORREL. GOTO DP= 0.54 mm FAIBLE INTERAC. : 6'/
7 ' CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION : 7'/
8 ' CORREL. SATTERFIELD FORTE INTERACT : 8'/
9 ' CORREL. REISS FORTE INTERACTION : 9'/
1 ' CORREL. MIDOUX 1 FAIBLE INT. : 10'/
1 ' CORREL. MIDOUX 2 FAIBLE INT. : 11'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAL)
IF (IKAL.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DU KAL DE REFERENCE ? : ',CKALREF)
CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFFUSIVITE LIQ. DE REF. : ',DIFLREF)
ENDIF

C
PRINT 850
850 FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.SOLIDE'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. LATIFI FAIBLE INTERACTION : 1'/
2 ' CORREL. GOTO DP=0.54mm FAIBLE INTERACTION : 2'/
3 ' CORREL. GOTO DP=2.9mm FAIBLE INTERACTION : 3'/
4 ' CORREL. RAO FAIBLE INTERACTION : 4'/
5 ' CORREL. LAKOTA FAIBLE ET FORTE INTERAC. : 5'/

```

```

6 ' CORREL. RAO FORTE INTERACTION : 6'/
7 ' CORREL. TAN-SMITH FAIBLE INTERACTION : 7'/
8 ' CORREL. DHARWADKAR FAIBLE INTERACTION : 8'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAS)
IF (IKAS.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DE KAS REFERENCE ? : ',CKASREF)
CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFFUSIVITE LIQ. DE REF. : ',DIFLREF)
ENDIF

C
PRINT 860
860 FORMAT(' CALCUL DE LA DISPERSION AXIAL DU GAZ '//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. HOCHMAN - EFFFROM 1'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDGZ)
IF (IDGZ.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DISP. GAZ ? : ',DISGDAD)
ENDIF

C
PRINT 870
870 FORMAT(' CALCUL DE LA DISPERSION AXIAL DU LIQUIDE '//
1 ' VALEUR DONNEE 0'/
1 ' CORREL. HOCHMAN - EFFFROM 1'/
2 ' CORREL. BUFFHAM - RATHOR 2'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDLZ)
IF (IDLZ.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DISP. LIQ. ? : ',DISLDAD)
ENDIF

C
C
C SELECTION DE CORRELATIONS A UTILISER POUR LE CALCUL DES PARAMETRES
C DANS LE CAS DE COCOURANT ASCENDANT
C
ELSE IF (ISENS.EQ.2) THEN
C
C CORRELATIONS POUR LA PERTE DE CHARGE
C
PRINT 900
900 FORMAT(' CALCUL DE PERTE DE CHARGE COCOURANT ASCENDANT'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. YANG LIQUIDES NON MOUSSANTS : 1'/
2 ' CORREL. YANG LIQUIDES MOUSSANTS : 2'/
3 ' CORREL. TURPIN-HUNTINGTON : 3'/
4 ' CORREL. LARACHI : 4'/
5 ' CORREL. ELLMAN (DOWNFLOW) : 5'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDPZ)
IF (IDPZ.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DE DPZ ? : ',DPZDAD)
ENDIF

C
PRINT 910
910 FORMAT(' CALCUL DE LA RETENTION DE LIQUIDE COCOURANT ASCENDANT'//
1 ' VALEUR DONNEE : 0'/
1 ' CORREL. YANG LIQUIDES NON MOUSSANTS : 1'/
2 ' CORREL. YANG LIQUIDES MOUSSANTS : 2'/
3 ' CORREL. ACHWAL : 3'/
4 ' CORREL. STIEGEL ET SHAH : 4'/)

C
CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IEL)
IF (IEL.EQ.0) THEN
CALL LECTRD(' VALEUR DE LA RETENTION DE LIQUIDE ? : ',ELDAD)
ENDIF

C
PRINT 920

```

```

920  FORMAT(' CALCUL DU TAUX DE MOUILLAGE COCOURANT ASCENDANT'//
1    ' VALEUR DONNEE                : 0'/)
C
    CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IFW)
    IF (IFW.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD(' VALEUR DU TAUX DE MOUILLAGE ? : ',FWDAD)
    ENDIF
C
    PRINT 930
930  FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE GAZ'//
1    ' VALEUR DONNEE                : 0'/)
C
    CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAG)
    IF (IKAG.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD(' VALEUR DU KAG DE REFERENCE : ',CKAGREF)
    CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFUSIVITE GAZ DE REF.? : ',DIFGREF)
    ENDIF
C
    PRINT 940
940  FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE LIQUIDE'//
1    ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1    ' CORREL. ALEXANDER ET SHAH      : 1'/
2    ' CORREL. SAADA FORTE INT.       : 2'/
3    ' CORREL. SPECCHIA              : 3'/
4    ' CORREL. MENGUY                : 4'/
5    ' CORREL. LARA M. (VEL.)         : 5'/
6    ' CORREL. SAADA FAIBLE INT.      : 6'/
7    ' CORREL. LARA M. (PERTE DE CHARGE) : 7'/)
    CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAL)
    IF (IKAL.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD(' VALEUR DU KAL DE REFERENCE ? : ',CKALREF)
    CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFFUSIVITE LIQ. DE REF. : ',DIFLREF)
    ENDIF
C
    PRINT 950
950  FORMAT (' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.SOLIDE'//
1    ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1    ' CORREL. MOCHIZUKI             : 1'/
2    ' CORREL. SPECCHIA              : 2'/
3    ' CORREL. YOSHIKAWA             : 3'/)
C
    CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAS)
    IF (IKAS.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD(' VALEUR DE KAS REFERENCE ? : ',CKASREF)
    CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFFUSIVITE LIQ. DE REF. : ',DIFLREF)
    ENDIF
C
    PRINT 960
960  FORMAT(' CALCUL DE LA DISPERSION AXIAL DU GAZ '//
1    ' VALEUR DONNEE                : 0'/)
C
    CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDGZ)
    IF (IDGZ.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD(' VALEUR DE DISP. GAZ ? : ',DISGDAD)
    ENDIF
C
    PRINT 970
970  FORMAT(' CALCUL DE LA DISPERSION AXIAL DU LIQUIDE '//
1    ' VALEUR DONNEE                : 0'/
2    ' CORREL. STIEGEL ET SHAH       : 1'/)
C
    CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDLZ)
    IF (IDLZ.EQ.0) THEN
    CALL LECTRD(' VALEUR DE DISP. LIQ. ? : ',DISLDAD)
    ENDIF
C

```

```

C
C      SELECTION DE CORRELATIONS A UTILISER POUR LE CALCUL DES PARAMETRES
C      DANS LE CAS DE CONTRECOURANT
C      ELSE
C
C      CORRELATIONS POUR LA PERTE DE CHARGE
C
C      PRINT 1100
1100   FORMAT(' CALCUL DE PERTE DE CHARGE CONTRECOURANT'//
1      ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1      ' CORREL. LEVA                  : 1'/
2      ' CORREL. MORTON                : 2'/)
C
C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDPZ)
C      IF (IDPZ.EQ.0) THEN
C      CALL LECTRD(' VALEUR DE DPZ ? : ',DPZDAD)
C      ENDIF
C
C      PRINT 1110
1110   FORMAT(' CALCUL DE LA RETENTION DE LIQUIDE CONTRECOURANT'//
1      ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1      ' CORREL. FARID-GUNN            : 1'/
2      ' CORREL. OTAKE-OKADA           : 2'/)
C
C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IEL)
C      IF (IEL.EQ.0) THEN
C      CALL LECTRD(' VALEUR DE LA RETENTION DE LIQUIDE ? : ',ELDAD)
C      ENDIF
C
C      PRINT 1120
1120   FORMAT(' CALCUL DU TAUX DE MOUILLAGE CONTRECOURANT'//
1      ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1      ' CORREL. ONDA                  : 1'/)
C
C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IFW)
C      IF (IFW.EQ.0) THEN
C      CALL LECTRD(' VALEUR DU TAUX DE MOUILLAGE ? : ',FWDAD)
C      ENDIF
C
C      PRINT 1130
1130   FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE GAZ'//
1      ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1      ' CORREL. ONDA                  : 1'/)
C
C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAG)
C      IF (IKAG.EQ.0) THEN
C      CALL LECTRD(' VALEUR DU KAG DE REFERENCE : ',CKAGREF)
C      CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFUSIVITE GAZ DE REF.? : ',DIFGREF)
C      ENDIF
C
C      PRINT 1140
1140   FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE COTE LIQUIDE'//
1      ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1      ' CORREL. MOHUNTA                : 1'/
2      ' CORREL. ONDA                  : 2'/)
C
C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAL)
C      IF (IKAL.EQ.0) THEN
C      CALL LECTRD(' VALEUR DU KAL DE REFERENCE ? : ',CKALREF)
C      CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFUSIVITE LIQ. DE REF. : ',DIFLREF)
C      ENDIF
C
C      PRINT 1150
1150   FORMAT(' CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.SOLIDE'//
1      ' VALEUR DONNEE                : 0'/
1      ' CORREL. YOSHIKAWA              : 1'/)

```

```

C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IKAS)
      IF (IKAS.EQ.0) THEN
      CALL LECTRD(' VALEUR DE KAS REFERENCE ? : ',CKASREF)
      CALL LECTRD(' VALEUR DE LA DIFFUSIVITE LIQ. DE REF. : ',DIFLREF)
      ENDIF

C      PRINT 1160
1160   FORMAT(' CALCUL DE LA DISPERSION AXIAL DU GAZ '//
1 ' VALEUR DONNEE           : 0'/
1 ' CORREL. DE MARIA ET WHITE : 1'/
2 ' CORREL. SATER ET LEVENSPIEL : 2'/)

C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDGZ)
      IF (IDGZ.EQ.0) THEN
      CALL LECTRD(' VALEUR DE DISP. GAZ ? : ',DISGDAD)
      ENDIF

C      PRINT 1170
1170   FORMAT(' CALCUL DE LA DISPERSION AXIAL DU LIQUIDE '//
1 ' VALEUR DONNEE           : 0'/
1 ' CORREL. SATER ET LEVENSPIEL : 1'/
2 ' CORREL. FURZER ET MICHELL 1 : 2'/
3 ' CORREL. FURZER ET MICHELL 2 : 3'/)

C      CALL LECTI4(' SELECTION ? ',IDLZ)
      IF (IDLZ.EQ.0) THEN
      CALL LECTRD(' VALEUR DE DISP. LIQ. ? : ',DISLAD)
      ENDIF

C      ENDIF

C      .....
C      ENTREE DES DONNEES DANS UN FICHIER
C
700   OPEN (UNIT=1,FILE=REFER//'.DAT',STATUS='NEW')
      WRITE(1,100) CASO
      WRITE(1,110) DENL0,VISL0,TENS0,LAML0
110   FORMAT('// PROPRIETES DU LIQUIDE'// ' DENSITE : ',5X,' VISCOSITE : '
1 ' ,4X,' TENS. SUP. : ',3X,' COND. THERMIQUE : '/4(5X,D10.4)/)
      WRITE(1,120) DENG0,VISG0,LAMG0
120   FORMAT(' PROPRIETES DU GAZ'// ' DENSITE : ',5X,' VISCOSITE : ',4X,
1 ' COND.THERMIQUE : '/3(5X,D10.4)/)
      WRITE(1,150) DP,EP,TAO,DENS
150   FORMAT(' CARACTERISTIQUES DU GRAIN'// ' DIAMETRE (m): ',2X,
1 ' POROSITE INT : ',TORTUOSITE : ' ,DENSITE : '/4(D15.5)/)
      WRITE(1,160) E,ZB,VR
160   FORMAT(' CARACTERISTIQUES DU LIT'// ' POROSITE : ',9X,
1 ' HAUTEUR (m) : ',11X,' VOLUME (m3): '/3(10X,D10.5)/)
      WRITE(1,180) DML0,DMG0
180   FORMAT(' DEBIT DE LIQUIDE (Kg/s): ' ,DEBIT DE GAZ (Kg/s): '
1 ' /2(10X,D10.5)/)
      WRITE(1,191) TREF
191   FORMAT(' TEMPERATURE DE REFERENCE KTES CINETIQUES (K): ' ,D10.4/)
      WRITE(1,194) ICIN
194   FORMAT(' TYPE DE CINETIQUE : ' ,I4/)
      WRITE(1,190) CKR0,CKEQ0,ORDRE
190   FORMAT(' KTE DE REACTION : ' ,KTE EQUILIBRE : ',4X,' ORDRE DE REAC'
1 ' /3(12X,D8.3)/)
      WRITE(1,193) NCLER,NCLEP
193   FORMAT(' REACTIF CLE : ',10X,' PROBIT CLE' /2(15X,15)/)
      WRITE(1,192) ENAC,HREAC
192   FORMAT(' ENERGIE D ACTIVATION (J/mol): ',7X,' ENTHALPIE DE REACTION' /
1 ' 2(20X,D10.3)/)
C

```

```

229 WRITE(1,229) NSPEC
    FORMAT(' NOMBRE D ESPECES CHIMIQUE : ',I2/)
    WRITE(1,230)
230 FORMAT(' CARACTERISTIQUES DES COMPOSANTS DES CHARGES'//
1 ' N°COMP COEF STOECH Y(I) GAZ X(I) LIQ N° INDENT.'
2 ' , DIF LIQ DIF GAZ '//)
C
    DO I=1,NSPEC
    WRITE (1,240) I,Q(I),Y0(I),X0(I),NIDEN(I),DIFL(I),DIFG(I)
240 FORMAT(2X,I2,3X,D9.2,1X,2(2X,D9.4),3X,I4,3X,2(2X,D8.2)/)
    ENDDO
C
    WRITE (1,261) P0,TG0,TL0
261 FORMAT(' PRESS. CHARGE (Pa): TEMP CHARGE GAZ : TEMP CHARGE LIQ'
1 /3(10X,D10.4)/)
    WRITE(1,200) ISENS
200 FORMAT(' SENS D ECOULEMENT: DOWN=1; UP=2; CC=3'/10X,I2/)
    WRITE(1,210) IMOD
210 FORMAT(' MODELE HYDRODYNAMIQUE: PISTON=1; PISTON-DISP.=2'/
1 10X,I2/)
    WRITE(1,211) NT
211 FORMAT(' NOMBRE D INTERVALS D INTEGRATION : ',I4/)
    WRITE(1,220) IDPZ,IEL,IFW,IKAG,IKAL,IKAS,IDGZ,IDLZ
220 FORMAT(' SELECTION DE CORREL. POUR LE CALCUL DES PARAMETRES' /
2 ' DPZ',7X,'EL',6X,'FW',5X,'KAG',5X,'KAL',5X,'KAS',5X,'PEG',
3 5X,'PEL' / 8(5X,I3)/)
    WRITE(1,221) DPZDAD,ELDAD,FWDAD
221 FORMAT(' VALEURS DONNEES DES PARAMETRES'/// DPZ ',10X,' EL',
1 12X,' FW' / 3(5X,D10.4)/)
    WRITE(1,222) CKAGREF,DIFGREF,CKALREF,DIFLREF,CKASREF
222 FORMAT(' CKAG ',10X,'DIFGR',10X,' CKAL ',10X,'DIFLR',10X,'CKAS' /
1 5(5X,D10.4)/)
    WRITE(1,223) DISGDAD,DISLDAD
223 FORMAT(' DISG ',10X,' DISL '/2(5X,D10.4)/)
C
    WRITE (1,265) ACC,MAXF,WR
265 FORMAT(' PARAMETRES POUR LA RESOLUTION DIFFERENCES FINIES' /
1 ' PRECISION : MAXF : WR :'/
2 5X,D10.3,5X,I3,5X,D8.2/)
C
    CLOSE (1)
C
C .....
C
500 CONTINUE
C
    LECTURE DES DONNEES DE LA BANQUE DIPPR POUR L ESTIMATION DES
    PROPRIETES DES FLUIDES
C
    OPEN(UNIT=4,FILE='MB:DIPPR.NFM',READONLY,ACCESS='DIRECT',
1 FORM='UNFORMATTED',STATUS='OLD',RECL=415)
C
    DO I=1,NSPEC
C
    NUML = NIDEN(I)
    READ(4,REC=NUML) NDIP,NDIPPR,NFORM,(XPROP(I,J), J=1,159)
C
    TCRIT = XPROP(I,2)
C
    POIDS MOLECULAIRES (Kg/mol)
C
    PM(I) = XPROP(I,1) / 1000.
C
    ENTHALPIE DE REFERENCE GAZ (GAZ IDEAL A TG0) (J/mol)
C
    NFOR = 90

```

```

IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
  A = XPROP(I,NFOR+1)
  B = XPROP(I,NFOR+2)
  C = XPROP(I,NFOR+3)
  D = XPROP(I,NFOR+4)
  EC = XPROP(I,NFOR+5)
TMED = (298.15 + TG0) / 2.
CG = FORPROP(IFOR,TMED,A,B,C,D,EC,TCRIT) /1000.
HFORM = XPROP(I,11) / 1000.

```

```

C
C
C
C
C
HMLEFG(I) = HFORM + CG * (TG0 - 298.15)

```

```

C
C
C
C
C
ENTHALPIE DE REFERENCE LIQUIDE (SATURE A TG0)

```

```

NFOR = 100
IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
  A = XPROP(I,NFOR+1)
  B = XPROP(I,NFOR+2)
  C = XPROP(I,NFOR+3)
  D = XPROP(I,NFOR+4)
  EC = XPROP(I,NFOR+5)

```

```

C
C
C
C
CALCUL DE (Hid - Hreel)

```

```

DHID = A + 2.*B/TG0 + 4.*C/TG0**3 + 9.*D/TG0**8 + 10.*EC/TG0**9

```

```

C
C
C
C
ENTHALPIE DE VAPORISATION, DHVAP

```

```

IF(TG0.LT.TCRIT) THEN

```

```

C
NFOR = 60
IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
  A = XPROP(I,NFOR+1)
  B = XPROP(I,NFOR+2)
  C = XPROP(I,NFOR+3)
  D = XPROP(I,NFOR+4)
  EC = XPROP(I,NFOR+5)
DHVAP = FORPROP(IFOR,TG0,A,B,C,D,EC,TCRIT) /1000.

```

```

C
ELSE
DHVAP = 0.0

```

```

C
ENDIF

```

```

C
HMLEFL(I) = HMLEFG(I) + DHID*P0/1000. - DHVAP

```

```

C
C
C
C
ENDDO

```

```

CLOSE (4)

```

```

C
C
C
C
C
.....
CALCUL DES VARIABLES GENERALES

```

```

NN = 2*NSPEC
AC = 6. * ( 1. - E ) / DP
DC = ( 4. * VR / ZB / 3.1416 )**.5

```

```

C
C
C
C
CALCUL DES FLUX MOLAIRES INITIALES DES PHASES

```

```

PML0 = 0
PMG0 = 0

```

```

C
DO I=1,NSPEC
  PML0 = PML0 + PM(I) * X0(I)

```

```

      PMG0 = PMG0 + PM(I) * Y0(I)
ENDDO

      FMG0 = DMG0 * ZB / VR / PMG0
      FML0 = DML0 * ZB / VR / PML0

      .....

APPEL DES SUBROUTINES D INTEGRATION SELON LE MODEL D ECOULEMENT
      CHOISI

      IF (IMOD.EQ.1) THEN
        IF (ISENS.NE.3) THEN

          CAS DU MODELE PISTON

            CALL PISTON

          ELSE

          CAS DU MODELE PISTON A CONTRECOURANT

            CALL PISTON
            CALL DIFIN(ACC,MAXF,FMAX,NITER,WR)

          ENDIF

        ELSE

          CAS DU MODELE DISPERSIF

            CALL PISTON
            CALL DIFIN(ACC,MAXF,FMAX,NITER,WR)
            PRINT*,'PRECISION DIF. FINITAS : ',FMAX
            PRINT*,'NUMERO DE ITERACIONES REQUERIDAS : ',NITER
            IF (IALARME.EQ.1) THEN
              PRINT*,'ATENCION NUMERO DE ITERACIONES MAYOR QUE MAXIMO!!!!'
            ENDIF

          ENDIF

        .....

      CALCUL DES RESULTATS GENERAUX

      PORCENTAJES MASICOS FINALES, CASO HYDROC4 Y BALANCE MASA

      NF = NT+1
      PMGEN = 0.0
      PMLN = 0.0
      DO I=1,NSPEC
        PMGEN = PMGEN + PM(I) * YR(1,I)
        PMLN = PMLN + PM(I) * XR(1,I)
      ENDDO
      FMASGEN = FMGR(1)*PMGEN
      FMASLEN = FMLR(1)*PMLN
      FMASGSOR = FMGR(NF)*PMG
      FMASLSOR = FMLR(NF)*PML
      BALMAS = (FMASLSOR + FMASGSOR) - (FMASLEN + FMASGEN)

      FMASHC = (FMASLSOR+FMASGSOR)
1      - ( XR(NF,1)*FMLR(NF)+YR(NF,1)*FMGR(NF) ) * PM(1)
2      - ( XR(NF,8)*FMLR(NF)+YR(NF,8)*FMGR(NF) ) * PM(8)
      PERMASS(7) = ( XR(NF,7)*FMLR(NF)+YR(NF,7)*FMGR(NF) ) * PM(7)

```

```

1      /FMASHC*100.
PERMASS(4) = ( XR(NF,4)*FMLR(NF)+YR(NF,4)*FMGR(NF) ) *PM(4)
1      /FMASHC*100.
PERMASS(3) = ( XR(NF,3)*FMLR(NF)+YR(NF,3)*FMGR(NF) ) *PM(3)
1      /FMASHC*100.
PERMASS(6) = ( XR(NF,6)*FMLR(NF)+YR(NF,6)*FMGR(NF) ) *PM(6)
1      /FMASHC*100.

C
PRINT*
PRINT*, ' PORCENTAJES MASICOS EN EL PRODUCTO L+G '

PRINT*, ' BUTADIENE : ', PERMASS(7)
PRINT*, ' BUTENE-1 : ', PERMASS(4)
PRINT*, ' BUTANO n : ', PERMASS(3)
PRINT*, ' BUTENE-2 : ', PERMASS(6)

C
PRINT*
PRINT*, ' BALANCE DE MASA '
PRINT*, '          GAS          LIQUIDO '
PRINT*, ' ENTREE ', FMASGEN, FMASLEN
PRINT*, ' SORTIE ', FMASGSOR, FMASLSOR
PRINT*, ' BALANCE (SOR-EN) : ', BALMAS

C
C
C
CALCULO DE LA SELECTIVIDAD APARENTE DE REACCION

FMOLHCE = (FML0+FMG0)
1      - ( X0(1)*FML0+Y0(1)*FMG0 )
2      - ( X0(8)*FML0+Y0(8)*FMG0 )
FMOLHCS = (FMLR(NF)+FMGR(NF))
1      - ( XR(NF,1)*FMLR(NF)+YR(NF,1)*FMGR(NF) )
2      - ( XR(NF,8)*FMLR(NF)+YR(NF,8)*FMGR(NF) )
BLIN = (Y0(4)*FMG0+X0(4)*FML0) / (FMOLHCE)*100.
BDIN = (Y0(7)*FMG0+X0(7)*FML0) / (FMOLHCE)*100.

C
BDSOR = (XR(NF,7)*FMLR(NF)+YR(NF,7)*FMGR(NF)) / (FMOLHCS)*100.
BLSOR = (XR(NF,4)*FMLR(NF)+YR(NF,4)*FMGR(NF)) / (FMOLHCS)*100.

C
C
C
CALCULO DEL COSUMO DE H2

FMOLH2E = ( X0(1)*FML0+Y0(1)*FMG0 )
FMOLH2S = ( XR(NF,1)*FMLR(NF)+YR(NF,1)*FMGR(NF) )
BALMOLH2 = FMOLH2E - FMOLH2S
BALMOLBD = (Y0(7)*FMG0+X0(7)*FML0)
1      - (XR(NF,7)*FMLR(NF)+YR(NF,7)*FMGR(NF))
BALMOLBN = - (Y0(3)*FMG0+X0(3)*FML0)
1      + (XR(NF,3)*FMLR(NF)+YR(NF,3)*FMGR(NF))
H2REACT = BALMOLBD+BALMOLBN
DIFH2 = BALMOLH2 - H2REACT
CONSH2 = H2REACT/FMOLH2E*100

C
PRINT*, ' CONS H2 % MOL : ', CONSH2
PRINT*

C
CONVBD = ( BDIN - BDSOR ) / BDIN *100.
PRINT*
PRINT*, ' CONV. BD ', CONVBD
PRINT*

C
C
C
CALCUL DE LA SELECTIVITE APPARENT OBTENUE

ERRABS= 1.D-6
ERREL = 1.0D-6
EPS = 1.0D-4
ITMAX = 1000
NROOT = 1
XGUESS(1) = 12.0

```

```

      CALL DZREAL(FSEL,ERRABS,ERREL,EPS,ETA,NROOT,ITMAX,
1      XGUESS,XROOT,INFO)
      SEL = 1000.0/XROOT(1)
      PRINT*, ' SELECTIVITE ',SEL
C
C
C
C
      ECRITURE DES RESULTATS DANS UN FICHIER.RES
      OPEN(UNIT=1,FILE=REFER//' .RES',STATUS='NEW')
      NX = NT / 10
      WRITE (1,100) CASO
      DO I=1,11
        XRES(I) = REAL(I-1)/10.
      ENDDO
      WRITE (1,41) (I,I=1,7)
41  FORMAT(/14X,'FRACTIONS MOLAIRES DANS LE GAZ '/9X,7(I2,8X))
      DO I=1,11
        L = (I-1)*NX + 1
        WRITE(1,40) XRES(I), (YR(L,J),J=1,7)
      ENDDO
      WRITE (1,42) (I,I=1,7)
42  FORMAT(/14X,' FRACTIONS MOLAIRES DANS LE LIQUIDE '/9X,7(I2,8X))
      DO I=1,11
        L = (I-1)*NX + 1
        WRITE(1,40) XRES(I), (XR(L,J),J=1,7)
      ENDDO
      WRITE (1,43)
43  FORMAT(/9X,' PRESSION',3X,'TEMP GAZ',4X,'TEMP LIQ'/)
      DO I=1,11
        L = (I-1)*NX + 1
        WRITE(1,40) XRES(I),PR(L),TGR(L),TLR(L)
      ENDDO
      WRITE(1,44)
44  FORMAT(/9X,' FLUXES MOLAIRES'/8X,' GAZ LIQUIDE IMLS
1  RLSH2 RLSB1 RLSBD RGLH2')
      DO I=1,11
        L = (I-1)*NX + 1
        WRITE(1,45) XRES(I),FMGR(L),FMLR(L),LIMLS(L),RLS(L,1),
1  RLS(L,4),RLS(L,7),RGL(L,1)
      ENDDO
45  FORMAT(1X,F4.2,2(3X,D9.4),3X,I2,4(3X,F5.3))
40  FORMAT(1X,F4.2,7(1X,D9.4))
      WRITE(1,47) PERMASS(7),PERMASS(4),PERMASS(3),PERMASS(6),SEL
47  FORMAT(/' % MASS. BUTADIENE SORTIE = ',D10.5/
1  ' % MASS. BUTENE 1 SORTIE = ',D10.5/
2  ' % MASS. nBUTANE SORTIE = ',D10.5/
3  ' % MASS. BUTENE 2 SORTIE = ',D10.5//
4  ' SELECTIVITE APPARENTE = ',D10.5/)
C
      IF((IMOD.EQ.2).OR.(ISENS.EQ.3)) THEN
        WRITE(1,48) FMAX,NITER
48  FORMAT(/' PARAMETRES DE DIFFERENCES FINIES (CAS DISPERSIVE)')//
1  ' DIFFERENCE MAXIMAL : ',D9.4/
2  ' NOMBRE D ITERATIONS : ',I4/)
      ENDIF
C
      CLOSE (1)
C
C
C
      END
C
C*****

```


ANNEXE A.1.4.2

SUBROUTINES PISTON ET RUNGE

```

C*****
C*****
C      SOUS-PROGRAMME PISTON POUR LA RESOLUTION DES EQUATIONS DU MODELE
C      PISTON UNIDIRECCIONAL
C
C                                          C sar VERGEL
C*****
C*****
C
C      SUBROUTINE PISTON
C      PARAMETER ( NTM=10010 )
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C      REAL*8  LAML0,LAMG0,LAML,LAMG
C      COMMON /COMP/ X(10), Y(10)
C      COMMON /TEFLP/ TL, TG, FML, FMG, P
C      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
C      COMMON /TRANS/ TMLG(10), TMLS(10), TTMLG, TTMLS, TQCLG, TQCLS,
1      TTMGS,TMGS(10)
C      COMMON /DINIC/ P0,TG0,TL0,X0(10),Y0(10),FMG0,FML0,PSOR
C      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C      COMMON /MOD/ ISENS,IMOD
C      COMMON /RES/ YR(NTM,10),XR(NTM,10),TGR(NTM),TLR(NTM),PR(NTM),
1      FMLR(NTM),FMGR(NTM),LIMLS(NTM)
C      COMMON /CIN/ CKR0,CKEQ0,ENAC,HREAC,Q(10),TREF,ICIN,NCLER,
1      NCLEP,ORDRE
C      COMMON /CINC4/ RH2,RBD,RB1,RB2,RBN,RH2D,RBDD,RB1D,RB2D,RBND
C      COMMON /CINTS/ EFF,FI,CKR,CKEQ,CLR,CLP,CSR,BETE,
1      CSBD,CSB1,CSH2
C      COMMON /SURF/ TS, XSRCLE, TMGSCLE
C      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG,CPML(10),CPMG(10),LAML,LAMG
C      COMMON /PAR/ CKAG(10),CKAL(10),CKAS(10),PEG,PEL,HAG,HAL,HAS
C      COMMON /HEN/ HMG(10),HML(10),HMGH,HMLT
C      COMMON /INTEG/ NT,IALARME
C      COMMON /RAPPORTS/ RGL(NTM,10),RLS(NTM,10)
C      COMMON /CSHY/ CS(10)
C      COMMON /IMLS/ IMLS
C      DIMENSION W(30),FF(30),SAVE(20),PHI(20)
C
C-----
C
C      INITIATION DE VARIABLES DE STOCKAGE DE RESULTATS
C
C      XX = 0.
C      NTMAX = NT + 1
C      NCONT= 1
C          ICONTEMP=0
C          NITEMP = NT/2
C          RNT = DBLE(NT)
C          HI = 1. / RNT
C
C      DO I=1,NSPEC
C          XR(1,I) = X0(I)
C          YR(1,I) = Y0(I)
C          Y(I) = Y0(I)
C          X(I) = X0(I)
C
C          J = NSPEC+I
C          W(I) = FMG0 * Y(I)
C          W(J) = FML0 * X(I)
C
C      ENDDO
C
C      NEC = NN + 2
C      TGR(1) = TG0

```

```

TLR(1) = TLO
FMGR(1) = FMG0
FMLR(1) = FML0
PR(1) = P0
LIMLS(1) = NCLER
W(NN+1) = TG0
W(NN+2) = TLO
FMG = FMG0
FML = FML0
TG = TG0
TL = TLO
P = P0

C
C .....
C
C ITERATIONS RUNGE-KUTTA
C
10 MI = 1
C
C APPEL DES SUBROUTINES DE CALCUL DES PROPRIETES Y DE PARAMETRES
C INHERENTS AU REACTEUR
C
CALL PROPER
CALL PARAME
C
C APPEL DES SUBROUTINES DE CALCULS CINETIQUES ET DE TERMS DE TRANSFERT
C
20 CALL CINET
CALL TRANSF
C
C CALCUL DES DERIVEES DES VARIABLES
C
30 TEMPHG = 0.0
TEMPHL = 0.0
DO I=1,NSPEC
  J= NSPEC + I
C
  FF(I) = - ZB * ( TMLG(I) + TMGS(I) )
C
  FF(J) = ZB * ( TMLG(I) - TMLS(I) )
C
  TEMPHG = TEMPHG + HMG(I)*FF(I)
C
  TEMPHL = TEMPHL + HML(I)*FF(J)
C
ENDDO
C
  FF(NN+1) = - ( ZB * TQCLG + TEMPHG ) / (FMG*CPG)
C
  FF(NN+2) = - ( ZB * (TQCLS-TQCLG) + TEMPHL ) / (FML*CPL)
C
C
C APPEL SUBROUTINE RUNGE
C
CALL RUNGE(NEC,W,FF,XX,HI,MI,SAVE,PHI,FFNEG,INEG)
C
C
IF (INEG.NE.0) THEN
  IF ((INEG.GT.NSPEC).AND.(INEG.LE.NN)) THEN
    INEG = INEG - NSPEC
    PRINT*, ' ***ATENCION*** ! W LIQ. NEGATIVO COMP. : ', INEG
    IF (TMLS(INEG).GT.0.0) THEN
      IF (TMLG(INEG).GT.0.0) THEN
        TMLSNEG = TMLG(I) - FFNEG/ZB
      ELSE
        TMLG(INEG) = TMLG(INEG)*FFNEG/FF(INEG)
        TMLSNEG = TMLS(INEG)*FFNEG/FF(INEG)

```



```

C
C   STOCKAGE DES DONNES DES PROFILES DE CONCENTRATION
C
C   NCONT = NCONT + 1
C
C   DO I=1,NSPEC
C
C       YR(NCONT,I) = Y(I)
C       XR(NCONT,I) = X(I)
C
C       TCL = CONL*X(I)
C       RLS(NCONT,I) = CS(I)/TCL
C       RGL(NCONT,I) = X(I)*CEQUIL(I)/Y(I)
C
C   ENDDO
C
C   FMGR(NCONT) = FMG
C   FMLR(NCONT) = FML
C   TGR(NCONT) = TG
C   TLR(NCONT) = TL
C   PR(NCONT) = P
C   LIMLS(NCONT) = IMLS
C
C
C   IF (NCONT.LT.NTMAX) GO TO 10
C
C   RETURN
C
C   END
C
C
C*****
C*****
C*****
C*****
C   SOUS-PROGRAMME RUNGE : ALGORITHME DE RUNGE-KUTTA
C*****
C*****
C
C   SUBROUTINE RUNGE(NEC,Y,F,X,H,MI,SAVE,PHI,FFNEG,INEG)
C   IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C   DIMENSION Y(*), F(*), SAVE(*),PHI(*)
C*****
C
C   MI = MI+1
C   INEG=0
C   GO TO (1,2,3,4,5), MI
C
C 1   RETURN
C
C
C   PAS 2
C
C 2   DO J=1,NEC
C       SAVE(J) = Y(J)
C       PHI(J)=F(J)
C       Y(J) = SAVE(J) + .5 * H * F(J)
C       IF (Y(J).LT.0.0) THEN
C           INEG = J
C           FFNEG = - SAVE(J) / ( .5 * H )
C           MI = MI-1
C           RETURN
C       ENDIF
C

```

```

ENDDO
X = X+.5*H
RETURN
C
C
C
PAS 3
.....
3 DO J=1,NEC
  PHI(J) = PHI(J)+2.*F(J)
  Y(J) = SAVE(J) + .5 * H * F(J)
  IF (Y(J).LT.0.0) THEN
    INEG = J
    FFNEG = - SAVE(J) / ( .5 * H )
    MI = MI-1
    RETURN
  ENDIF
ENDDO
C
C
RETURN
C
C
C
PAS 4
.....
4 DO J=1,NEC
  PHI(J) = PHI(J) + 2. * F(J)
  Y(J) = SAVE(J) + H * F(J)
  IF (Y(J).LT.0.0) THEN
    INEG = J
    FFNEG = - SAVE(J) / H
    MI = MI-1
    RETURN
  ENDIF
C
ENDDO
X = X + .5 * H
C
RETURN
C
C
C
PAS 5
.....
5 DO J=1,NEC
  Y(J) = SAVE(J) + ( PHI(J) + F(J) ) * H/6.
  IF (Y(J).LT.0.0) THEN
    INEG = J
    FFNEG = - SAVE(J)/H
    MI = MI-1
    RETURN
  ENDIF
C
ENDDO
C
RETURN
C
C
C
END
C
C*****

```

ANNEXE A.1.4.3

SUBROUTINES DIFIN ET TRIDIA

```

C*****
C*****
C      SOUS-ROUTINE DIFIN POUR LA RESOLUTION DU MODELE PISTON AVEC
C      DISPERSION AXIALE PAR LA METHODE DE DIFFERENCES FINIES.
C*****
C*****
C
      SUBROUTINE DIFIN(ACC,MAXF,FMAX,NITER,WR)
      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
      PARAMETER (NTM = 10010)
      REAL*8  LAML0,LAMG0,LAML,LAMG
      COMMON /COMP/ X(10), Y(10)
      COMMON /TEFLP/ TL, TG, FML, FMG, P
      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG,CPML(10),CPMG(10),LAML,LAMG
      COMMON /TRANS/ TMLG(10), TMLS(10), TTMLG, TTMLS, TQCLG, TQCLS,
1      TTMGS,TMGS(10)
      COMMON /PAR/ CKAG(10), CKAL(10), CKAS(10), PEG, PEL,HAG,HAL,HAS
      COMMON /DINIC/ P0,TG0,TL0,X0(10),Y0(10),FMG0,FML0,PSOR
      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
      COMMON /MOD/ ISENS,IMOD
      COMMON /RES/ YR(NTM,10),XR(NTM,10),TGR(NTM),TLR(NTM),PR(NTM),
1      FMLR(NTM),FMGR(NTM),LIMLS(NTM)
      COMMON /HEN/ HMG(10), HML(10),HMGH,HMLT
      COMMON /DISP/ DISG,DISL,PEGH,PELH,DISGH,DISLH
      COMMON /VEL/ UG, UL
      COMMON /INTEG/ NT,IALARME
      COMMON /IMLS/ IMLS
      COMMON /CINC4/ RH2, RBD, RB1, RB2, RBN
      COMMON /RAPPORTS/ RGL(NTM,10),RLS(NTM,10)
      COMMON /KAXY/ CKAXY(10)
      COMMON /CSHY/ CS(10)
      DIMENSION AG(NTM),BG(NTM,10),CG(NTM),DG(NTM,10),AL(NTM),BL(NTM,10),
1      CL(NTM),DL(NTM,10),TAG(NTM),TBG(NTM),TCG(NTM),TDG(NTM),
2      TAL(NTM),TBL(NTM),TCL(NTM),TDL(NTM),FY(NTM,10),
3      FX(NTM,10), FYC(NTM,10), FXC(NTM,10),TGC(NTM),
4      TLC(NTM),EMAX(30),VEY(NTM),VEX(NTM),VEB(NTM)
      DIMENSION INEGG(10), INEGL(10)
C
C*****
C-----
C
C
      RNT = DBLE (NT)
      DX = 1. / RNT
      IALARME = 0
      NITER = 0
C
      FMAX1 = 10.
C
      IF (ISENS.EQ.3) THEN
        DSENS = -1.0
      ELSE
        DSENS = 1.0
      ENDIF
C
      NM = NT - 1
      NRES = NT + 1
C
C .....
C
      CAS CONTRECOURANT INITIALISATION = VALEURS DANS LA CHARGE
C
      IF (ISENS.EQ.3) THEN

```

```

C      DO L = 1,NRES
C
      FMGR(L)=FMG0
      FMLR(L)=FML0
      TGR(L)=TG0
      TLR(L)=TL0
      DO I=1,NSPEC
        YR(L,I)=Y0(I)
        XR(L,I)=X0(I)
      ENDDO
    ENDDO
  ENDIF

C      POUR LES CAS A COCOURANT INITIATION = RESULTATS MODELE PISTON
C
C      .....
C
C      CALCUL DES COEFF. DES MATRIX DE DIFFERENCES FINIES
C
C      DO J=1,NRES
C        DO I=1,NSPEC
C          FY(J,I) = YR(J,I)*FMGR(J)
C          FX(J,I) = XR(J,I)*FMLR(J)
C        ENDDO
C      ENDDO

C      itempoinic = 0
100    CONTINUE
C
C      DO LL = 1,NRES
C        L = LL-1
C
C        DO I=1,NSPEC
C          Y(I) = YR(LL,I)
C          X(I) = XR(LL,I)
C        ENDDO
C
C        FMG = FMGR(LL)
C        FML = FMLR(LL)
C        TG = TGR(LL)
C        TL = TLR(LL)
C        P = PR(LL)
C
C        CALL PROPER
C        CALL PARAME
C        CALL CINET
C        CALL TRANSF
C
C        PEGZ = ZB*UG/DISG
C        PELZ = ZB*UL/DISL
C
C        IF(LL.EQ.1) THEN
C          PG0 = PEGZ
C          PL0 = PELZ
C          PGH0 = PEGH
C          PLH0 = PELH
C        ENDIF
C
C        IF(LL.EQ.NRES) THEN
C          PG1 = PEGZ
C          PGH1 = PEGH
C        ENDIF
C

```



```

      TBG(1) = TBG(1) + 4.* TAG(1)/3.
      TCG(1) = TCG(1) - TAG(1)/3.

      TAG(NM) = TAG(NM) - TCG(NM)/(3.+2.*DX*PGH1)
      TBG(NM) = TBG(NM) + 4.* TCG(NM)/(3.+2.*DX*PGH1)
      TDG(NM) = TDG(NM) - 2.*TCG(NM)*DX*PGH1*TG0/(3.+2.*DX*PGH1)

      AG(NM) = AG(NM) - CG(NM)/(3.+2.*DX*PG1)

ENDIF

      POUR LE LIQUIDE

      CL(1) = CL(1) - AL(1)/(3.+2.*DX*PL0)

      TBL(1) = 4.*TAL(1)/(3.+2.*DX*PLH0) + TBL(1)
      TCL(1) = TCL(1) - TAL(1)/(3.+2.*DX*PLH0)
      TDL(1) = TDL(1) - 2.*TAL(1)*DX*PLH0*TL0/(3.+2.*DX*PLH0)

      AL(NM) = AL(NM) - CL(NM)/3.

      TAL(NM) = TAL(NM) - TCL(NM)/3.
      TBL(NM) = TBL(NM) + 4.* TCL(NM)/3.

DO I=1,NSPEC
      IF (ISENS.NE.3) THEN
        BG(1,I) = 4.*AG(1)/(3.+2.*DX*PG0) + BG(1,I)
        BG(NM,I) = BG(NM,I) + 4.* CG(NM)/3.
        DG(1,I) = DG(1,I) - 2.*AG(1)*DX*PG0*FMG0*Y0(I)/(3.+2.*DX*PG0)
      ELSE
        BG(1,I) = BG(1,I) + 4.* AG(1)/3.
        BG(NM,I) = BG(NM,I) + 4.* CG(NM)/(3.+2.*DX*PG1)
        DG(NM,I) = DG(NM,I) - 2.*CG(NM)*DX*PG1*FMG0*Y0(I)/(3.+2.*DX*PG1)
      ENDIF
      BL(1,I) = 4.*AL(1)/(3.+2.*DX*PL0) + BL(1,I)
      BL(NM,I) = BL(NM,I) + 4.* CL(NM)/3.
      DL(1,I) = DL(1,I) - 2.*AL(1)*DX*PL0*FML0*X0(I)/(3.+2.*DX*PL0)

ENDDO

      .....

      RESOLUTION DES SYSTEMES D EQUATIONS

DO I=1,NSPEC
      GAZ :

      DO J=1,NM
        VEY(J) = DG(J,I)
        VEB(J) = BG(J,I)
      ENDDO
      CALL TRIDIA(NM,AG,VEB,CG,VEY,VEX)
      DO J=1,NM
        FYC(J+1,I) = VEX(J)
        IF (VEX(J).LT.0.) THEN
          FYC(J+1,I) = 0.0
          IF (NEGALARM.EQ.0) THEN
            JALARME = J+1
          ENDIF
          NEGALARM = 1
        ENDIF
      ENDDO
      IF (NEGALARM.EQ.1) THEN
        PRINT*,'FLUX MOLAIRE GAZ NEG. COMP. : ',I,' EN ',JALARME
      ENDIF

```

```

NEGALARM = 0
INEGG(I) = 1
ELSE
INEGG(I) = 0
ENDIF

```

```

C
C
C    CALCUL DES VARIABLES AUX BOUTS (CORRESPONDANT AUX COND. LIM.)

```

```

IF (ISENS.NE.3) THEN
  FYC(1,I) = (4.*FYC(2,I)-FYC(3,I)+2.*FMG0*Y0(I)*DX*PG0)
1      / (3.+2.*DX*PG0)
  FYC(NRES,I) = 4.*FYC(NT,I)/3. - FYC(NM,I)/3.
ELSE
  FYC(NRES,I) = (4.*FYC(NT,I)-FYC(NM,I)+2.*FMG0*Y0(I)*DX*PG1)
1      / (3.+2.*DX*PG1)
  FYC(1,I) = 4.*FYC(2,I)/3. - FYC(3,I)/3.
ENDIF

```

```

C
C
C    LIQUIDE :

```

```

DO J=1,NM
VEY(J) = DL(J,I)
VEB(J) = BL(J,I)
ENDDO
CALL TRIDIA(NM,AL,VEB,CL,VEY,VEX)
DO J=1,NM
FXC(J+1,I) = VEX(J)
IF (VEX(J).LT.0.) THEN
FXC(J+1,I) = 0.0
IF (NEGALARM.EQ.0) THEN
JALARME = J+1
ENDIF
NEGALARM = 1
ENDIF
ENDDO
IF (NEGALARM.EQ.1) THEN
PRINT*, 'FLUX MOLAIRE LIQ. NEG. COMP. : ',I,' EN ',JALARME
NEGALARM = 0
INEGL(I) = 1
ELSE
INEGL(I) = 0
ENDIF

```

```

C
1      FXC(1,I) = (4.*FXC(2,I)-FXC(3,I)+2.*FML0*X0(I)*DX*PL0)
      / (3.+2.*DX*PL0)
      FXC(NRES,I) = 4.*FXC(NT,I)/3. - FXC(NM,I)/3.

```

```

C
C
C    ENDDO

```

```

C
C
C    TEMPERATURE LIQUIDE :

```

```

CALL TRIDIA(NM,TAL,TBL,TCL,TDL,VEX)
DO J=1,NM
TLC(J+1) = VEX(J)
ENDDO

```

```

C
      TLC(1) = (4.*TLC(2)-TLC(3)+2.*TL0*DX*PLH0)/(3.+2.*DX*PLH0)
      TLC(NRES) = 4.*TLC(NT)/3. - TLC(NM)/3.

```

```

C
C
C    TEMPERATURE GAZ :

```

```

CALL TRIDIA(NM,TAG,TBG,TCG,TDG,VEX)
DO J=1,NM
TGC(J+1) = VEX(J)
ENDDO

```



```

      FMLR(J) = FMLR(J) + FX(J,I)
ENDDO
C
DO I=1,NSPEC
  YR(J,I) = FY(J,I) / FMGR(J)
  XR(J,I) = FX(J,I) / FMLR(J)
C
  IF (YR(J,I).LT.0.) THEN
    YR(J,I) = 0.0
  ENDIF
  IF (XR(J,I).LT.0.) THEN
    XR(J,I) = 0.0
  ENDIF
C
  TEMPCL = CONL*XR(J,I)
  RLS(J,I) = (TEMPCL-TMLS(I)/CKAS(I))/TEMPCL
  RGL(J,I) = X(I)*CEQUIL(I)/Y(I)
C
ENDDO
C
ENDDO
C
C
C
      TEMAX = FMAX1 - FMAX
      IF (TEMAX.LT.0.) THEN
        PRINT*
        PRINT*, ' ATTENTION !!! : ECART MAXIME DIVERGE '
        RETURN
      ENDIF
C
IF (FMAX.GT.ACC) THEN
  IF ((NITER.LT.MAXF)) THEN
    NITER = NITER + 1
    PRINT*, ' NITER ', NITER
    FMAX1 = FMAX
    GO TO 100
  ELSE
    IALARME = 1
    RETURN
  ENDIF
ELSE
  RETURN
ENDIF
C
C
      END
C*****

```

```

C*****
C*****
C      SUBROUTINE TRIDIA POUR LA SOLUTION D UNE MATRIZ TRIDIAGONAL PAR
C      LA METHODE DE THOMAS ( REF.: ROACHE, P.J. CFD 1976)
C*****
C*****
C
C      SUBROUTINE TRIDIA(N,A,B,C,D,X)
C      PARAMETER ( NTM=10010 )
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C      DIMENSION ALFA(NTM), BETA(NTM), X(NTM), A(NTM), B(NTM)
C      1      , C(NTM),D(NTM)
C
C-----
C
C      ALFA(1) = - C(1)/B(1)
C      BETA(1) = D(1)/B(1)
C
C      DO J=2,N
C          ALFA(J) = - C(J) / (B(J)+A(J)*ALFA(J-1))
C          BETA(J) = (D(J)-A(J)*BETA(J-1))/(B(J)+ALFA(J-1)*A(J))
C      ENDDO
C
C      X(N) = (D(N)-A(N)*BETA(N-1))/(B(N)+A(N)*ALFA(N-1))
C
C      DO I=1,N-1
C          L = N - I
C          X(L) = ALFA(L)*X(L+1) + BETA(L)
C      ENDDO
C
C      RETURN
C
C      END
C*****

```


ANNEXE A.1.4.4

SUBROUTINE PROPER

```

C*****
C*****
C
C      SOUS-PROGRAMME PROPER POUR LE CALCUL DES PROPRIETES DES FLUIDES
C
C*****
C*****
C
SUBROUTINE PROPER
  IMPLICIT REAL*8(A-H, C-Z)
  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG,CPML(10),CPMG(10),LAML,LAMG
  COMMON /DINIC/ P0,TG0,TL0,X0(10),Y0(10),FMG0,FML0
  COMMON /PROP0/ DENL0,DENG0,VISL0,VISG0,TENS0,PM(10)
1    ,LAML0,LAMG0
  COMMON /GEN/ ZB,EEE,NSPEC,NNNEC,DC
  COMMON /DIF/ DIFL(10),DIFG(10),SCL(10),SCG(10)
  COMMON /COMP/ X(10), Y(10)
  COMMON /TEFLP/ TL, TG, FML, FMG, P
  COMMON /HEN/ HMG(10), HML(10),HMGH,HMLT
  COMMON /DIPPR/ HMREFG(10),HMREFL(10),XPROP(10,159),NIDEN(10)
  DIMENSION VIL(10),TENSUP(10),CONDL(10),VIV(10),VA(10),
1    CONDV(10),BVIR(10),DL(10),NDIPPR(40),NFORM(16)
  REAL*8 LAML0,LAMG0,LAML,LAMG
  CHARACTER NDIPPR*1,NFORM*1
C
C*****
C
C      CALCULS A PARTIR DES DONNEES DE LA BANQUE DIPPR, STOCKEES DANS
C      LE VECTEUR XPROP(I,J) (LUS PAR LE PROGRAMME MODEL)
C
C      DO I = 1, NSPEC
C
C      TCRIT = XPROP(I,2)
C
C      CALCUL DES DENSITES DANS LE LIQUIDE (Kg / m3)
C
C      NFOR = 40
C
C      IF(TCRIT.GT.TL) THEN
C        T=TL
C      ELSE
C        T=XPROP(I,NFOR+7)
C      ENDIF
C
C      IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
C      A = XPROP(I,NFOR+1)
C      B = XPROP(I,NFOR+2)
C      C = XPROP(I,NFOR+3)
C      D = XPROP(I,NFOR+4)
C      E = XPROP(I,NFOR+5)
C      DL(I) = FCRPROP(IFOR,T,A,B,C,D,E,TCRIT)
C      DL(I) = 1000. * PM(I) * DL(I)
C
C      CALCUL DES VISCOSITES DU LIQUIDE (Kg/m/s)
C
C      NFOR = 110
C
C      IF(TCRIT.GT.TL) THEN
C        T=TL
C      ELSE
C        T=XPROP(I,NFOR+7)
C      ENDIF
C
C      IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
C      A = XPROP(I,NFOR+1)

```

```

      B = XPROP(I,NFOR+2)
      C = XPROP(I,NFOR+3)
      D = XPROP(I,NFOR+4)
      E = XPROP(I,NFOR+5)
VIL(I) = FORPROP(IFOR,T,A,B,C,D,E,TCRIT)
C
C
C      CALCUL DE LA TENSION SUPERFICIELLE (Kg/s2)
C
      NFOR = 150
C
      IF(TCRIT.GT.TL) THEN
          T=TL
      ELSE
          T=XPROP(I,NFOR+7)
      ENDIF
C
      IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
      A = XPROP(I,NFOR+1)
      B = XPROP(I,NFOR+2)
      C = XPROP(I,NFOR+3)
      D = XPROP(I,NFOR+4)
      E = XPROP(I,NFOR+5)
      TENSUP(I) = FORPROP(IFOR,T,A,B,C,D,E,TCRIT)
C
C
C      CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DU LE LIQUIDE (J/m/s/k)
C
      NFOR = 130
C
      IF(TCRIT.GT.TL) THEN
          T=TL
      ELSE
          T=XPROP(I,NFOR+7)
      ENDIF
C
      IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
      A = XPROP(I,NFOR+1)
      B = XPROP(I,NFOR+2)
      C = XPROP(I,NFOR+3)
      D = XPROP(I,NFOR+4)
      E = XPROP(I,NFOR+5)
      CONDL(I) = FORPROP(IFOR,T,A,B,C,D,E,TCRIT)
C
C
C      CALCUL DE LA VISCOSITE GAZ (Kg/m/s)
C
      NFOR = 120
      IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
      A = XPROP(I,NFOR+1)
      B = XPROP(I,NFOR+2)
      C = XPROP(I,NFOR+3)
      D = XPROP(I,NFOR+4)
      E = XPROP(I,NFOR+5)
      VIV(I) = FORPROP(IFOR,TG,A,B,C,D,E,TCRIT)
C
C
C      CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE VAPEUR (J/m/s/K)
C
      NFOR = 140
      IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
      A = XPROP(I,NFOR+1)
      B = XPROP(I,NFOR+2)
      C = XPROP(I,NFOR+3)
      D = XPROP(I,NFOR+4)
      E = XPROP(I,NFOR+5)
      CONDV(I) = FORPROP(IFOR,TG,A,B,C,D,E,TCRIT)
C
C
C      CALCUL DU CHALEUR SPECIFIQUE DU LIQUIDE (J/MOL/K)

```

```

NFOR = 80
C
IF (TCRIT.GT.TL) THEN
    T=TL
ELSE
    T=XPROP(I,NFOR+7)
ENDIF
C
IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
    A = XPROP(I,NFOR+1)
    B = XPROP(I,NFOR+2)
    C = XPROP(I,NFOR+3)
    D = XPROP(I,NFOR+4)
    E = XPROP(I,NFOR+5)
CPML(I) = FORPROP(IFOR,T,A,B,C,D,E,TCRIT)
CPML(I) = CPML(I) / 1000.
C
C
CORRECTION ENTHALPIE LIQUIDE = HREF + CP*DT
HREF : ENTHALPIE MOLAIRE DE REFERENCE CALCULEE A TG0 PAR MODEL)
C
TMED = (TG0 + TL) / 2.
C
IF (TCRIT.LT.TMED) THEN
    TMED=XPROP(I,NFOR+7)
ENDIF
CL = FORPROP(IFOR, TMED, A, B, C, D, E, TCRIT)
CL = CL / 1000.
HML(I) = HMREFL(I) + CL * (TL - TG0)
C
C
CALCUL DES CHALEUR SPECIFIQUE GAZ (J/mol/K)
C
NFOR = 90
IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
    A = XPROP(I,NFOR+1)
    B = XPROP(I,NFOR+2)
    C = XPROP(I,NFOR+3)
    D = XPROP(I,NFOR+4)
    E = XPROP(I,NFOR+5)
CPMG(I) = FORPROP(IFOR, TG, A, B, C, D, E, TCRIT)
CPMG(I) = CPMG(I) / 1000.
C
C
TMED = (TG + TG0) / 2.
CG = FORPROP(IFOR, TMED, A, B, C, D, E, TCRIT) / 1000.
C
C
CALCUL DU COEFFICIENT DU VIRIEL (m3/mol)
C
NFOR = 100
IFOR = IDINT( XPROP(I,NFOR) ) - 99
    A = XPROP(I,NFOR+1)
    B = XPROP(I,NFOR+2)
    C = XPROP(I,NFOR+3)
    D = XPROP(I,NFOR+4)
    E = XPROP(I,NFOR+5)
BVIR(I) = FORPROP(IFOR, TG, A, B, C, D, E, TCRIT)
BVIR(I) = BVIR(I) / 1000.
C
C
CALCUL DE (Hid - Hreel)
C
DHID = A + 2.*B/TG + 4.*C/TG**3 + 9.*D/TG**8 + 10.*E/TG**9
C
C
CALCUL DE L'ENTHALPIE DU GAZ
C
HMG(I) = HMREFG(I) + CG*(TG-TG0) + DHID*P/1000.
C
C
CORRECTION DE Cp du gaz ideal

```

```

CORR = 2.*B/TG**2 + 12.*C/TG**4 + 72.*D/TG**9 + 90.*E/TG**10
CPMG(I) = CPMG(I) - CORR*P/1000.

```

```

ENDDO

```

```

.....
CALCUL DE CONCENTRATIONS, POIDS MOLECULAIRES ET DENSITES
DU GAZ ET DU LIQUIDE.

```

```

PML = 0.
PMG = 0.
CPL = 0.
CPG = 0.
HMGT = 0.
HMLT = 0.
TCONG = 0.
TCONL = 0.
TVISL = 0.
VISG = 0.
TENS = 0.
LAML = 0.
LAMG = 0.

```

```

DO I=1, NSPEC

```

```

  ZGAS = 1. + BVIR(I)*P/(8.31*TG)
  TCONG = TCONG + Y(I) * ZGAS*8.31*TG/P
  TCONL = TCONL + (X(I)*PM(I)) / DL(I)
  PML = PML + X(I)*PM(I)
  PMG = PMG + Y(I)*PM(I)
  CPL = CPL + X(I)*CPML(I)
  CPG = CPG + Y(I)*CPMG(I)
  HMGT = HMGT + Y(I)*HMG(I)
  HMLT = HMLT + X(I)*HML(I)
  LAMG = LAMG + Y(I)*CONDV(I)
  LAML = LAML + X(I)*CONDL(I)
  TENS = TENS + X(I)*TENSUP(I)
  TVISL = TVISL + X(I)*DLOG(VIL(I))
  TVISG = 0.0
  DO J=1, NSPEC
    TVISG = TVISG + Y(J)*(PM(J)/PM(I))**.5
  ENDDO

```

```

  VISG = VISG + Y(I)*VIV(I)/TVISG

```

```

ENDDO

```

```

CONG = 1. / TCONG
CONL = 1. / TCONL
VISL = DEXP(TVISL)

```

```

DENG = CONG * PMG
DENL = CONL * PML

```

```

.....
CALCUL DES DIFFUSIVITES DAS LE LIQUIDE (WILKE ET CHANG)

```

```

VOLUMES MOLALS DE LE BAS DE CHAQUE COMPOSANT :

```

```

NN = 1
VA(NN) = 14.3
NN=NN+1
VA(NN) = 96.2
NN=NN+1
VA(NN) = 96.2
NN=NN+1
VA(NN) = 88.8
NN=NN+1
VA(NN) = 88.8
NN=NN+1
VA(NN) = 88.8
NN=NN+1
VA(NN) = 81.4
NN=NN+1
VA(NN) = 31.2
C
DO I=1, NSPEC
  DIFL(I) = 7.4D-12*(PML*1000.)**.5*TL/(1000.*VISL)/VA(I)**.6
ENDDO
C
C
C   DIFFUSIVITES DANS LE GAZ (FULLER ET AL.)
C
C   VOLUMES DE DIFFUSION ATOMIQUE DE CHAQUE COMPOSANT :
C
  NN = 1
  VA(NN) = 7.07
  NN=NN+1
  VA(NN) = 85.8
  NN=NN+1
  VA(NN) = 85.8
  NN=NN+1
  VA(NN) = 81.84
  NN=NN+1
  VA(NN) = 81.84
  NN=NN+1
  VA(NN) = 81.84
  NN=NN+1
  VA(NN) = 77.88
  NN=NN+1
  VA(NN) = 17.9
C
  VT = 0.0
  DO I=1, NSPEC
    VT = VT + Y(I)*VA(I)
  ENDDO
C
  DO I=1, NSPEC
    DIFG(I) = 1.43D-7*((PM(I)+PMG)/(1000.*PM(I)*PMG))**.5*TG**1.75
1    / (P/1.D+5) / (VA(I)**.333+VT**.333)**.5
C
  ENDDO
C
C   .....
C
C   CALCUL DE KTES DE EQUILIBRE: CAS SPECIFIQUE HYDRO C4
C   Ki f (T et P)
C
C
C   TMED = TL
C   PREFK = 650000.0
C H2
  A = 465.533
  B = -1.0666

```

```

C      C = 0.0
C      NN = 1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C iC4
C
C      A = -5.716
C      B = 0.02093
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C nC4
C
C      A = -4.544
C      B = 0.0164
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C B1
C
C      A = -4.728
C      B = 0.0174
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C iC4=
C
C      A = -5.223
C      B = 0.019
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C B2
C
C      A = -4.583
C      B = 0.0165
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C BD
C
C      A = -5.149
C      B = 0.0187
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C N2
C
C      A = 75.106
C      B = -0.1036
C      C = 0.0
C
C      NN=NN+1
C      CEQUIL(NN) = (A +B*TMED + C*TMED**2 ) * PREFK/P
C
C      RETURN
C      END
C *****

```

```

C*****
C      FONCTION FORPROP FONCTIONS DE DIPPR POUR LE CALCUL DES PROPRIETES
C      A PARTIR DES DONNES DE LA BANQUE
C*****
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION FORPROP(IFOR,T,A,B,C,D,E,TCRIT)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C
C      GO TO (1,2,3,4,5,6,7,8), IFOR
C
C      1      FORPROP = A + B*T + C*T**2 + D*T**3 + E*T**4
C      RETURN
C
C      2      FORPROP = DEXP( A + B/T + C*DLOG(T) + D*T**E )
C      RETURN
C
C      3      FORPROP = (A*T**B)/ ( 1.+ C/T + D/T**2 )
C      RETURN
C
C      4      FORPROP = A + B*DEXP(-C/T**D)
C      RETURN
C
C      5      FORPROP = A + B/T +C/T**3 + D/T**8 + E/T**9
C      RETURN
C
C      6      FORPROP = A / ( B**(1. + (1.-T/C)**D ) )
C      RETURN
C
C      7      TR = T/TCRIT
C      FORPROP = A * ( ( 1. - TR)**( B + C*TR + D*TR**2 + E*TR**3 ) )
C      RETURN
C
C      8      FORPROP = A + B * ( C/T/DSINH(C/T) )**2
C      1      + D * ( E/T/DCOSH(E/T) )**2
C      RETURN
C
C      END
C
C*****
C*****

```

ANNEXE A.1.4.5

SUBROUTINE CINET

```

C*****
C*****
C    SOUS-ROUTINE CINET POUR LES CALCULS DE LA VITESSE CINETIQUE
C    DE REACTION ET LE CALCUL DES CONCENTRATIONS D'ESPECES A LA
C    SURFACE DU SOLIDE ET DE LA TEMPERATURE A LA SURFACE DU SOLIDE
C    POUR DES DIFFERENTS TYPES DE CINETIQUE DE REACTION
C*****
C*****
      SUBROUTINE CINET
      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
      COMMON /SURF/ TS, XSRCLE, TMGSCLE
      COMMON /CINTS/ EFF, FI, CKR, CKEQ, CLR, CLP, CSR, BETE,
1      CSBD, CSB1, CSH2
      COMMON /DEFF/ DEFFR, DEFFP
      COMMON /PAR/ CKAG(10), CKAL(10), CKAS(10), PEG, PEL, HAG, HAL, HAS
      COMMON /TEFLP/ TL, TG, FML, FMG, P
      COMMON /SOL/ DP, TAO, EP, DENS, AC
      COMMON /GEN/ ZB, E, NSPEC, NN, DC
      COMMON /CIN/ CKR0, CKEQ0, ENAC, HREAC, Q(10), TREF, ICIN, NCLER,
1      NCLEP, ORDRE
      COMMON /CINC4/ RH2, RBD, RB1, RB2, RBN, RH2D, RBDD, RB1D, RB2D, RBND
      COMMON /DIF/ DIFL(10), DIFG(10), SCL(10), SCG(10)
      COMMON /COMP/ X(10), Y(10)
      COMMON /PROP/ DENL, DENG, CONL, CONG, VISL, VISG, TENS, PMG, PML,
1      CEQUIL(10), CPL, CPG, CPML(10), CPMG(10), LAML, LAMG
      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
      COMMON /IMLS/ IMLS
      REAL*8 LAML0, LAMG0, LAML, LAMG
      EXTERNAL F, DZREAL
      DIMENSION XROOT(1), XGUESS(1), INFO(1)
C*****
C
C
      CLR = X(NCLER) * CONL
      CLP = X(NCLEP) * CONL
      CSRDRY = Y(NCLER) * CONL / CEQUIL(NCLER)
      CSPDRY = Y(NCLEP) * CONL / CEQUIL(NCLEP)
      D = DIFL(NCLER)
      DEFFR = DEF(D, TAO, EP)
      D = DIFL(NCLEP)
      DEFFP = DEF(D, TAO, EP)
C
C
C
C
C
C
      CAS DE REACTION REVERSIBLE ORDRE 1, PAS DE GRADIENT DE TEMPE_
      RATURE A L'INTERPASE LIQUIDE-SOLIDE
C
      IF (ICIN.EQ.1) THEN
        TS = TL
        CKEQ = CKEQF(TS, CKEQ0, HREAC, TREF)
        CKR = CKRF(TS, CKR0, ENAC, TREF)
        FI = FIREV1(DP, CKR, CKEQ, DEFFR, DEFFP)
        EFF = EFFF(FI)
        A = CKAS(NCLER) * Q(NCLEP) / Q(NCLER) / CKAS(NCLEP) / CKEQ
        B = CKAS(NCLER) / CKR / EFF / (1.-E)
        CSR = (CLP / CKEQ + CLR * (B-A)) / (1. - A + B)
        TMGSCLE = EFF * CKR * (1.-E) * (1.-FW) * (CSRDRY-CSPDRY/CKEQ)
C
C
C
C
      REACTION IRREVERSIBLE ORDRE N, PAS DE GRADIENTE TS-TL
C
      ELSE IF (ICIN.EQ.2) THEN
        TS = TL
        CKEQ = CKEQF(TS, CKEQ0, HREAC, TREF)
        CKR = CKRF(TS, CKR0, ENAC, TREF)

```



```

C      (CALCUL DE LA CONC. D'H2 A LA SURFACE DU SOLIDE)
C      (X = CSH2 SUPUESTA)
C
C      IBD = 7
C      IB1 = 4
C      IH2 = 1
C
C      TK1 = 1.0
C      TK2 = 0.125
C      TK3 = 0.0094/CKEQ0
C      TK4 = 0.00093/CKEQ0
C
C      EXPRESION CINETIQUE DU TYPE LANGHMUIR (CKEQ=KB1/KBD)
C      HYPOTHESES SUR LA VALEUR DE CS DE BD ET DE B1
C
C      HCSBD = CONL * XL(IBD)
C      HCSB1 = CONL * XL(IB1)
C
C      ITERATIONS POUR LA CALCUL DE CSBD ET CSB1
C
C      100 DEN = 1. *HCSBD + CKEQ0 *HCSB1
C
C      CSBD = CKAS(IBD) * CONL*XL(IBD) /
C      1      ( (TK1+TK2)*FW* X*CKR/DEN + CKAS(IBD) )
C
C      CSB1 = ( CKAS(IB1) * CONL*XL(IB1) + TK1*FW*X*CKR *CSBD/DEN )
C      1      / ( CKAS(IB1) + (TK3+TK4)*FW* X*CKR *CKEQ0/DEN )
C
C      TER1 = (HCSBD-CSBD)/CSBD
C      TER2 = (HCSB1-CSB1)/CSB1
C      IF ( (TER1.GT.0.0001).OR.(TER2.GT.0.0001) ) THEN
C          HCSBD = CSBD
C          HCSB1 = CSB1
C          GOTO 100
C      ENDIF
C
C      CALCUL D'UNE NOUVEL VALEUR DE CSH2 ET CONFRONTATION AVEC
C      L'HYPOTHESE
C
C      RTBD = (TK1+TK2)*FW* X*CKR * CSBD/DEN
C      RTB1BN = TK4 *FW* X *CKR * CSB1*CKEQ0/DEN
C
C      CSH2 = ( CKAS(1)*XL(1)*CONL -RTBD -RTB1BN ) / CKAS(1)
C
C      F = (CSH2 - X )
C
C      RETURN
C
C      .....
C
C      CALCUL DE LA CONCENTRATION DE DU REACTIVE CLE A LA SURFACE DU
C      SOLIDE DANS LE CAS D UNE REACTION IRREV. DE ORDRE N
C
C      ELSE IF (ICIN.EQ.2) THEN
C          FI = FIIRRN(DP,CKR,DEFFR,ORDRE,X)
C          EFF = EFFF(FI)
C          A = CKR * EFF * (1.-E) / CKAS(NCLER)
C          F = A * X**ORDRE + X - CLR
C      RETURN
C
C      CALCUL DE LA TEMP. A LA SURFACE SU SOLIDE DANS LE CAS D UNE
C      REACTION REVERSIBLE DE ORDRE 1 QUAND IL EXISTE GRAD. DE TEMP.
C
C      ELSE IF (ICIN.EQ.3) THEN
C          CKEQ = CKEQF(X,CKEQ0,HREAC,TREF)

```

```

        CKR = CKRF(X,CKR0,ENAC,TREF)
        FI = FIREV1(DP,CKR,CKEQ,DEFFR,DEFFP)
        EFF = EFFF(FI)
        YS = X / TL
        CSR = CSRTS(BETE,YS,CLR)
        QE = Q(NCLEP)
        QR = Q(NCLER)
        CKSR = CKAS(NCLER)
        CKSE = CKAS(NCLEP)
        CSP = CSE(QE,QR,CKSR,CKSE,CLR,CSR,CLP)
        TEMPO = (1.-E)*HREAC*CKR/HAS * ( CSR - CSP/CKEQ ) * EFF
        F = X - TL - TEMPO
    RETURN
C
C    CALCUL DE TS DANS LE CAS D'UNE REACTION IRREV. DE ORDRE N
C
    ELSE IF (ICIN.EQ.4) THEN
        CKR = CKRF(X,CKR0,ENAC,TREF)
        YS = X / TL
        CSR = CSRTS(BETE,YS,CLR)
        FI = FIIRRN(DP,CKR,DEFFR,ORDRE,CSR)
        EFF = EFFF(FI)
        TEMPO = (1.-E) * HREAC * CKR * CSR**ORDRE * EFF / HAS
        F = X - TL - TEMPO
    RETURN
ENDIF
RETURN
END
C*****
C
C    DOUBLE PRECISION FUNCTION DEF(D,TAO,EP)
C    IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C    CALCUL DES DIFFUSIVITES EFFECTIVES A L INTERIEUR DU SOLIDE
C
    DEF = D * EP / TAO
    RETURN
    END
C
C
C*****
C
C    DOUBLE PRECISION FUNCTION CKEQF(TS,CKEQ0,HREAC,TREF)
C    IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C    CALCUL DE LA CONSTANCE DE EQUILIBRIUM A TS
C
    CKEQF = CKEQ0 * DEXP( HREAC/8.31 * ( 1/TREF - 1/TS) )
    RETURN
    END
C
C
C*****
C
C    DOUBLE PRECISION FUNCTION CKRF(TS,CKR0,ENAC,TREF)
C    IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C    CALCUL DE LA CONSTANT DE REACTION A TS
C
    CKRF = CKR0 * DEXP( ENAC/8.31 * (1/TREF - 1/ TS) )
    RETURN
    END
C

```

```

C
C*****
C
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION FIREV1(DP,CKR,CKEQ,DEFFR,DEFFP)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C      CALCUL DU MODULE DE THIELE DANS LE CAS D UNE REACTION REVERSIBLE
C      D ORDRE 1
C
C      FIREV1 = DP / 6. * ( CKR/DEFFR * ( 1. + DEFFR /DEFFP/CKEQ) )**.5
C      RETURN
C      END
C
C
C*****
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION FIIRRN(DP,CKR,DEFFR,ORDRE,CSR)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C      CALCUL DU MODULE DE THIELE DANS LE CAS D UNE REACTION IRREVERSIBLE
C      ORDRE N
C
C      FIIRRN = DP/6.*( (ORDRE+1.)/2.* CKR * CSR**(ORDRE-1.) /DEFFR)**.5
C      RETURN
C      END
C
C
C*****
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION EFFF(FI)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C      CALCUL DU FACTOR D'EFFICACITE DU SOLIDE EN FONCTION DE FI
C
C      EFFF = 1./FI * ( 1./DTANH(3.*FI) - 1. /(3.*FI) )
C      RETURN
C      END
C
C
C*****
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION CSRTS(BETE,YS,CRL)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C      CALCUL DE LA CONCENTRATION DU REACTIF CLE A LA SURFACE DU SOLIDE
C      QUAND IL EXISTE UN GRADIENT DE TEMPERATURE LIQ.-SOLIDE
C
C      CSRTS = ( 1. + BETE - YS ) * CLR / BETE
C      RETURN
C      END
C
C
C*****
C
C      DOUBLE PRECISION FUNCTION CSE(QE,QR,CKSR,CKSE,CLR,CSR,CLE)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C
C      CALCUL DE LA CONCENTRATION A LA SURFACE DU SOLIDE DE UN COMPOSANT
C      DONNE, A PARTIR DE CELLE D'UN AUTRE COMPOSANT
C
C      CSE = CLE - QE/QR * CKSR/CKSE * ( CLR - CSR)

```

RETURN
END

C
C
C

ANNEXE A.1.4.6

SUBROUTINES PARAME, TRANSFERT, PAR_DWN, PAR_UP ET PAR_CC

```

C*****
C*****
C      SOUS-ROUTINE PARAMETRE POUR LE CALCUL DES DIFFERENTS PARAMETRES
C      HYDRODYNAMIQUES ET DE TRANSFERT
C
C      César VERGEL
C*****
C*****
      SUBROUTINE PARAMETRE
      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
      COMMON /VEL/ UG, UL
      COMMON /PAR/ CKAG(10), CKAL(10), CKAS(10), PEG, PEL, HAG, HAL, HAS
      COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
      COMMON /DISP/ DISG, DISL, PEGH, PELH, DISGH, DISLH
      COMMON /COMP/ X(10), Y(10)
      COMMON /TEFLP/ TL, TG, FML, FMG, P
      COMMON /SOL/ DP, TAO, EP, DENS, AC
      COMMON /GEN/ ZB, E, NSPEC, NN, DC
      COMMON /MOD/ ISENS, IMOD
      COMMON /DIF/ DIFL(10), DIFG(10), SCL(10), SCG(10)
      COMMON /IPAR/ IDPZ, IEL, IFW, IKAG, IKAL, IKAS, IDGZ, IDLZ
      COMMON /PROP/ DENL, DENG, CONL, CONG, VISL, VISG, TENS, PMG, PML,
1      CEQUIL(10), CPL, CPG, CPML(10), CPMG(10), LAML, LAMG
      COMMON /CELL/ DH, XG
      COMMON /KDADOS/ CKAGREF, DIFGREF, CKALREF, DIFLREF, CKASREF,
1      DPZDAD, ELDAD, FWDAD, DISGDAD, DISLDAD
      REAL*8 LAML0, LAMG0, LAML, LAMG
C*****
C      CALCUL DES NOMBRES ADIMENSIONNELS
C
      UG = FMG * PMG / DENG
      UL = FML * PML / DENL
      REG = UG * DENG * DP / VISG
      REL = UL * DENL * DP / VISL
      WEG = UG**2.*DENG * DP / TENS
      WEL = UL**2.*DENL * DP / TENS
      GAL = DENL**2 * 9.8 * DP**3 / VISL**2
      FRL = UL**2 / 9.8 / DP
      PRL = CPL * VISL / PML / LAML
      PRG = CPG * VISG / PMG / LAMG
      DH = (16.*E**3./(9.*3.1416*(1.-E)**2))*0.33*DP
      XG = (WEG/WEL)**0.5
C
C
      DO I=1, NSPEC
          SCL(I) = VISL / DENL / DIFL(I)
          SCG(I) = VISG / DENG / DIFG(I)
      ENDDO
C
      IF (ISENS.EQ.1) THEN
C
C      .....
C
      APPEL DES SUBROUTINE DE CALCUL DE PARAMETRES DAN LE CAS
      DE COCOURANT DESCENDANT
C
      IF (IDPZ.NE.0) THEN
          CALL DPZDWN (IDPZ, DPZ)
      ELSE
          DPZ = DPZDAD
      ENDIF
C
      IF (IEL.NE.0) THEN
          CALL ELDWN (IEL, EL)
      ELSE
          EL = ELDAD

```

```

C      ENDIF
C      IF (IFW.NE.0) THEN
C      CALL FWDWN (IFW,FW)
C      IF (FW.GT.1.0) THEN
C      FW = 1.0
C      ENDIF
C      ELSE
C      FW = FWDAD
C      ENDIF
C
C      DO I=1,NSPEC
C
C      IF (IKAG.NE.0) THEN
C      CALL KAGDWN (IKAG,DIFG(I),SCG(I),CKAG(I))
C      ELSE
C      CKAG(I) = CKAGREF * ( DIFG(I)/DIFGREF )**.5
C      ENDIF
C
C      IF (IKAL.NE.0) THEN
C      CALL KALDWN (IKAL,DIFL(I),SCL(I),CKAL(I))
C      ELSE
C      CKAL(I) = CKALREF * ( DIFL(I)/DIFLREF )**.5
C      ENDIF
C
C      IF (IKAS.NE.0) THEN
C      CALL KASDWN (IKAS,DIFL(I),SCL(I),CKAS(I))
C      ELSE
C      CKAS(I) = CKASREF * ( DIFL(I)/DIFLREF )**.67
C      ENDIF
C
C      ENDDO
C
C      IF (IDGZ.NE.0) THEN
C      CALL EZGDWN (IDGZ,PEG)
C      ENDIF
C
C      IF (IDLZ.NE.0) THEN
C      CALL EZLDWN (IDLZ,PEL)
C      ENDIF
C
C      ELSEIF (ISENS.EQ.2) THEN
C
C      .....
C
C      APPEL DES SUBROUTINES DES PARAMETRES POUR LE CAS DE
C      COCOURANT ASCENDANT
C
C      IF (IEL.NE.0) THEN
C      CALL ELUP (IEL,EL)
C      ELSE
C      EL=ELDAD
C      ENDIF
C
C      IF (IDPZ.NE.0) THEN
C      CALL DPZUP (IDPZ,EL,DPZ)
C      ELSE
C      DPZ=DPZDAD
C      ENDIF
C
C      IF (IFW.NE.0) THEN
C      CALL FWUP (IFW,FW)
C      ELSE
C      FW = FWDAD
C      ENDIF
C

```

```

C      DO I=1,NSPEC
C
C          IF (IKAG.NE.0) THEN
C              CALL KAGUP (IKAG,DIFG(I),SCG(I),CKAG(I))
C          ELSE
C              CKAG(I) = CKAGREF * ( DIFG(I)/DIFGREF )**.5
C          ENDIF
C
C          IF (IKAL.NE.0) THEN
C              CALL KALUP (IKAL,DIFL(I),SCL(I),CKAL(I))
C          ELSE
C              CKAL(I) = CKALREF * ( DIFL(I)/DIFLREF )**.5
C          ENDIF
C
C          IF (IKAS.NE.0) THEN
C              CALL KASUP (IKAS,DIFL(I),SCL(I),CKAS(I))
C          ELSE
C              CKAS(I) = CKASREF * ( DIFL(I)/DIFLREF )**.67
C          ENDIF
C
C      ENDDO
C
C      IF (IDGZ.NE.0) THEN
C          CALL EZGUP (IDGZ,PEG)
C      ENDIF
C
C      IF (IDLZ.NE.0) THEN
C          CALL EZLUP (IDLZ,PEL)
C      ENDIF
C
C      ELSE
C
C      .....
C
C      APPEL DES SUBROUTINES POUR LE CALCUL DE PARAMETRES DANS LE CAS
C      DE CONTRECOURANT
C
C      IF (IDPZ.NE.0) THEN
C          CALL DPZCC (IDPZ,DPZ)
C      ELSE
C          DPZ = DPZDAD
C      ENDIF
C
C      IF (IEL.NE.0) THEN
C          CALL ELCC (IEL,EL)
C      ELSE
C          EL=ELDAD
C      ENDIF
C
C      IF (IFW.NE.0) THEN
C          CALL FWCC (IFW,FW)
C          IF (FW.GT.1.0) THEN
C              FW = 1.0
C          ENDIF
C      ELSE
C          FW = FWDAD
C      ENDIF
C
C      DO I=1,NSPEC
C
C          IF (IKAG.NE.0) THEN
C              CALL KAGCC (IKAG,DIFG(I),SCG(I),CKAG(I))
C          ELSE
C              CKAG(I) = CKAGREF * ( DIFG(I)/DIFGREF )**.5
C          ENDIF

```

```

C      IF (IKAL.NE.0) THEN
          CALL KALCC (IKAL,DIFL(I),SCL(I),CKAL(I))
      ELSE
          CKAL(I) = CKALREF * ( DIFL(I)/DIFLREF )**.5
      ENDIF

C      IF (IKAS.NE.0) THEN
          CALL KASCC (IKAS,DIFL(I),SCL(I),CKAS(I))
      ELSE
          CKAS(I) = CKASREF * ( DIFL(I)/DIFLREF )**.67
      ENDIF

C      ENDDO

C      IF (IDGZ.NE.0) THEN
          CALL EZGCC (IDGZ,PEG)
      ENDIF

C      IF (IDLZ.NE.0) THEN
          CALL EZLCC (IDLZ,PEL)
      ENDIF

C      ENDIF

C      IF (IDGZ.EQ.0) THEN
          DISG = DISGDAD
      ELSE
          DISG = UG*DP/PEG
      ENDIF
      IF (IDLZ.EQ.0) THEN
          DISL = DISLDAD
      ELSE
          DISL = UL*DP/PEL
      ENDIF

C      PEGZ = UG*ZB/DISG
      PELZ = UL*ZB/DISL
      PEGH = PEGZ
      PELH = PELZ
      DISGH = ZB*UG*DENG*CPG/PMG/PEGH
      DISLH = ZB*UL*DENL*CPL/PML/PELH

C      SCMG = 0.
      SCML = 0.
      CKAGM = 0.
      CKALM = 0.
      CKASM = 0.

C      CALCUL DES COEFF. DE TRANSFERT DE CHALEUR ENTRE PHASES A PARTIR
      DES COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE AVEC CHILTON-COLBURN
C      DO I=1,NSPEC
          SCMG = SCMG + Y(I)*SCG(I)
          SCML = SCML + X(I)*SCL(I)
          CKAGM = CKAGM + Y(I)*CKAG(I)
          CKALM = CKALM + X(I)*CKAL(I)
          CKASM = CKASM + X(I)*CKAS(I)
      ENDDO

C      HAG = CKAGM*CPG*DENG/PMG * (SCMG/PRG)**(0.666)
      HAL = CKALM*CPL*DENL/PML * (SCML/PRL)**(0.666)
      HAS = CKASM*CPL*DENL/PML * (SCML/PRL)**(0.666)

```

```

C
C      RETURN
C
C      END
C
C*****
C*****
C      SOUS-ROUTINE TRANSF POUR LE CALCUL DES TERMS DE TRANSFERT
C      DE MASSE ET DE CHALEUR ENTRE PHASES
C*****
C
C      SUBROUTINE TRANSF
C      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
C      REAL*8 LAML0,LAMG0,LAML,LAMG
C      COMMON /TRANS/ TMLG(10), TMLS(10), TTMLG, TTMLS, TQCLG, TQCLS,
1      TTMGS,TMGS(10)
C      COMMON /COMP/ X(10), Y(10)
C      COMMON /TEFLP/ TL, TG, FML, FMG, P
C      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
C      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C      COMMON /CIN/ CKR0,CKEQ0,ENAC,HREAC,Q(10),TREF,ICIN,NCLER,
1      NCLEP,ORDRE
C      COMMON /CINC4/ RH2,RBD,RB1,RB2,RBN,RH2D,RBDD,RB1D,RB2D,RBND
C      COMMON /SURF/ TS, XSRCLE, TMGSCLE
C      COMMON /PAR/ CKAG(10), CKAL(10), CKAS(10), PEG, PEL,HAG,HAL,HAS
C      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG,CPML(10),CPMG(10),LAML,LAMG
C      COMMON /CINTS/ EFF, FI, CKR, CKEQ, CLR, CLP, CSR, BETE,
1      CSBD,CSB1,CSH2
C      COMMON /KAXY/ CKAXY(10)
C      COMMON /CSHY/ CS(10)
C      COMMON /IMLS/ IMLS
C
C*****
C      CALCUL DES TRANSFER DE MASSE ET CHALEUR ENTRE PHASES
C
C      TTMLG = 0.
C      TTMGS = 0.
C
C
C      CALCUL DES COEFF GLOBALES DE TRANSFERT DE MASSE BASES SUR LES
C      FRACTIONS MOLAIRES DE LIQUIDE ET DE GAZ
C
C      DO I=1,NSPEC
C      CKAXY(I) = 1./ ( 1./(CEQUIL(I)*CKAG(I)*CONG) + 1./(CKAL(I)*CONL))
C      TMLG(I) = CKAXY(I) * ( Y(I)/CEQUIL(I) - X(I) )
C      TTMLG = TTMLG + TMLG(I)
C      ENDDO
C
C      .....
C
C      CALCULOS TRANSFERENCIA LIQUIDO SOLIDO EN EL CASO DE HYDRO C4
C
C      IF(ICIN.EQ.5) THEN
C
C      TTMLS = 0.0
C      DO I=1,NSPEC
C      TMLS(I) = 0.0
C      ENDDO
C
C      TMLS(1) = RH2
C      TMLS(3) = RBN
C      TMLS(4) = RB1
C      TMLS(6) = RB2
C      TMLS(7) = RBD
C
C      DO I=1,NSPEC

```

```

      CS(I) = X(I)*CONL - TMLS(I)/CKAS(I)
      TTMLS = TTMLS + TMLS(I)
      ENDDO
      CS(1) = CSH2
C
      IF (FW.LT.1.0) THEN
      TTMLS = 0.0
      DO I=1,NSPEC
      TMGS(I) = 0.0
      ENDDO
C
      TMGS(1) = RH2D
      TMGS(3) = RBND
      TMGS(4) = RB1D
      TMGS(6) = RB2D
      TMGS(7) = RBDD
      ENDIF
C
      ELSE
      .....
C
      CAS D'UNE REACTION SIMPLE
C
      TMLSCLE = CKAS(NCLER) * CONL * ( X(NCLER) - XSRCLE ) * FW
      IMLS = NCLER
100  TTMLS = 0.
C
      DO I=1,NSPEC
      TMLS(I) = TMLSCLE * Q(I) / Q(IMLS)
C
      VERIFICATION DE LA NON EXISTENCE DE LIMITATION POUR DEFICIT
      DE UN DES REACTIFS DUE A LA TRANSFERT LIQ-SOLIDE
C
      IF (Q(I).GT.0) THEN
      TMLSKAS = CKAS(I) * CONL * ( X(I) - 0.0 ) * FW
      IF(TMLSKAS.LT.TMLS(I)) THEN
      TMLSCLE = TMLSKAS
      IMLS = I
      GO TO 100
      ENDIF
      ENDIF
      TTMLS = TTMLS + TMLS(I)
C
      ENDDO
C
      ENDIF
C
      CALCUL DE TRANSFERT DE MASSE GAZ-SOLIDE (FW<1)
C
      IF (FW.LT.1.0) THEN
C
      DO I = 1,NSPEC
      TMGS(I) = TMGSCLE * Q(I) / Q(NCLER)
      TTMGS = TTMGS + TMGS(I)
      ENDDO
      ENDIF
C
      HALG = 1. / ( 1./HAG + 1./HAL)
C
      TQCLG = HALG * ( TG - TL ) * 10.
      TQCLS = HAS * ( TL - TS ) * 10.
C
      RETURN
C
      END
C*****

```

```

C*****
C*****
C
C      SUBROUTINES DE CALCUL DES DIFFERENTES PARAMETRES DU
C      MODELE, DANS LE CAS D'ECOULEMENT A COCOURANT DESCENDANT
C
C*****
C*****
C
C      CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE
C
C      SUBROUTINE DPZDWN (NCOR,DPZ)
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C      COMMON /VEL/ UG, UL
C      COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C      COMMON /DISP/ DGZ, DLZ
C      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG
C      COMMON /CELL/ DH,XG
C
C      GO TO (1,2,3,4), NCOR
C
C      CORREL. ELLMAN REGIME DE FAIBLE INTERACTION
C
C      1  S = REL**2. / (.001 + REL**1.5)
C        FLG = 200.* (XG*S)**(-1.2) + 85.* (XG * S)**(-.5)
C        DPZ = 2.* DENG * UG**2. * FLG /DH
C        RETURN
C
C      CORREL. ELLMAN REGIME DE HAUTE INTERACTION
C
C      2  S = REL**.25 * WEL**.2/(1.+ 3.17*REL**1.65 * WEL**1.2)**.1
C        FLG = 6.96 * (XG*S)**(-2.) + 53.27 * (XG*S)**(-1.5)
C        DPZ = 2.* DENG * UG**2. * FLG /DH
C        RETURN
C
C      CORREL. LARACHI FAIBLE ET HAUTE INTERACTION
C
C      3  S = XG * ( REL * WEL )**2.5
C        FLG = ( 31.3 + 17.7/S**1.5 ) / S**1.5
C        DPZ = 2.* DENG * UG**2. * FLG /DH
C        RETURN
C
C      CORREL. TURPIN HUNTINGTON
C
C      4  Z1 = REG**1.167 / REL**.767
C        DE = 2./3. * (E/(1.-E)) * DP
C        XX = DLOG(Z1)
C        TEMPO = 7.96 - 1.34*XX + .0021*XX**2. + .0078*XX*XX*XX
C        FLG = DEXP(TEMPO)
C        DPZ = 2. * FLG * DENG * UG**2. / DE
C        RETURN
C
C      END
C
C*****
C
C      CALCUL DE LA RETENTION DE LIQUIDE CAS COCOURANT DESCENDANT
C
C      SUBROUTINE ELDWN (NCOR,EL)
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C      COMMON /VEL/ UG, UL

```



```

C
3  S = XG**.5 * REL**.8 * WEG**.3 * SCG**.5 * (AC*DH/(1.-E))**.25
   CKAG = .123 * DIFG * S**.9 / DH**2.
   RETURN
C
C   CORREL. REISS FORTE INTERACTION
C
4  CKAG = 2. + .1 * (DPZ * UG)**.666
   RETURN
C
C   CORREL. MATA FAIBLE INTERACTION
C
5  CKAG = .0199 * REG**.61 * REL**.039 * AC * DIFG / DP
   RETURN
C
C   CORREL. YAICI TYPE FUKUSHIMA
C
6  ESF = AC * 3.1416 * DP / (1.-E) / 6.
   CKAG = .03*ESF**(-1.56) *REL**.33 *REG**.87 *SCG**.5
1   *(DP/DC)**(-.67) *(1.-EL/E) *DIFG /DP/DP
   RETURN
C
C   CORREL. YAICI TYPE ONDA
C
7  CKAG = 0.049 * (AC*DP)**(-.015) *REG**1.08 *REL**.2 *SCG**.5
1   *(DP/DC)**.72 *AC*DIFG/DP
   RETURN
C
C
C   END
C
C*****
C
C   CALCUL DU COEFFICIENT DE TRASFERT DE MASSE GAZ-LIQUIEDE
C   COTE LIQUIDE
C
C   SUBROUTINE KALDWN (NCOR,DIFL,SCL,CKAL)
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C   COMMON /VEL/ UG, UL
C   COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C   COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
C   COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C   COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C   COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1   CEQUIL(10),CPL,CPG
C   COMMON /CELL/ DH,XG
C
C   GO TO (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11),NCOR
C
C   CORREL ELLMAN FAIBLE INTERACTION
C
1  S = XG**.25 * REL**.2 * WEL**.2 * SCL**.5 * (AC*DH/(1.-E))**.25
   CKAL = .00028 * DIFL * S**3.4 / DH**2.
   RETURN
C
C   CORREL MORSI (1989)
C
2  TD = (DENL*UL + DENG*UG) / (UL+UG)
   TP = DPZ + TD * 9.8
   CKAL = 1.4D-3 * TP**1.46 * DIFL**.5
   RETURN
C

```

```

C
C   CORREL. MORSI (1982)
C
3   TP = DPZ + 9.8 * (EL* DENL + (E-EL)*DENG) / E
    CKAL = 1.3 * VISL**.33 * (E * TP / AC)**1.75 / SCL**.5
    RETURN
C
C   CORREL. CHARPENTIER
C
4   TEL = DPZ*UL
    PRINT*, ' EL CHARP ', TEL
    CKAL = .0011 * (DPZ*UL) * (DIFL / 2.4D-9)
    RETURN
C
C   CORREL. GOTO DP= 2.91   FAIBLE INTERACTION
C
5   CKAL = 9081. * (REL/DP)**.41 * (SCL)**.5 * DIFL
    RETURN
C
C   CORREL GOTO DP= 0.54   FAIBLE INTERACTION
C
6   CKAL = 12906.*(REL/DP)**.39 * (SCL)**.5 * DIFL
    RETURN
C
C   CORREL. ELLMAN FORTE INTERACTION
C
7   S = XG**.5 * REL**.8 * WEL**.2 * SCL**.5 * (AC*DH/(1.-E))**.25
    CKAL = .45 * DIFL * S**1.3 / DH**2.
    RETURN
C
C   CORREL. SATTERFIELD
C
8   CKAL = .0173* (DIFL/2.4D-9)**.5 * (DPZ*UL)**.5
    RETURN
C
C   CORREL. REISS FORTE INTERACTION
C
9   CKAL = .0173 * (DPZ*UL)**.5
    RETURN
C
C   CORREL. MIDOUX 1 FAIBLE INT. NON MOUSSANT
C
10  TEMPO = (UL+UG)*DPZ/E + (UL*DENL+UG*DENG)*9.8/E
    CKAL = 890.*E*DIFL**0.5*(E**2./AC*TEMPO/(UL+UG))**1.23
    RETURN
C
C   CORREL. MIDOUX 2 FAIBLE INT. NON MOUSSANT
C
11  TEMPO = DPZ/9800. + (DENL*EL+DENG*(E-EL))/1000./E
    PRINT*, ' TEN MIDOUX ', TEMPO
    CKAL = 5.0D+08 *DIFL**0.5 * (E*TEMPO/AC)**1.65
    RETURN
C
END
C*****
C
C
C   CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE LIQ.-SOLIDE

```

```

C          (CKAS). CAS: COCOURANT DESCENDANT
C
C
C      SUBROUTINE KASDWN (NCOR,DIFL,SCL,CKAS)
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C      COMMON /VEL/ UG, UL
C      COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
C      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG
C      COMMON /CELL/ DH,XG
C
C      GO TO (1,2,3,4,5,6,7,8),NCOR
C
C      CORREL. LATIFI FAIBLE INTERACTION
C
1      CKAS = 1.2 * REL**.533 * SCL**.33 * DIFL * AC / DP
      RETURN
C
C      COREL. GOTO DP= .54 FAIBLE INTERACTION
C
2      CKAS = 69900.*(REL/DP)**.67 * SCL**.33 * DIFL
      RETURN
C
C      CORREL. GOTO DP= 2.4 FAIBLE INTERACTION
C
3      CKAS = 34100. * (REL/DP)**.56 * SCL**.33 * DIFL
      RETURN
C
C      CORREL. RAO FAIBLE INTERACTION
C
4      CKAS = .24 * (REL*E/EL)**.75 * SCL**.33 * AC * DIFL /DP
      RETURN
C
C      CORREL LAKOTA FAIBLE ET FORTE INTERACTION
C
5      CKAS = .487 * (REL*E/(1-E)/EL)**.495 * SCL**.33 * AC*FW
1      * DIFL * (1-E) / E /DP
      RETURN
C
C      CORREL. RAO FORTE INTERACTION
C
6      CKAS = .58 * (REL*E/EL)**.519 * SCL**.33 * AC*DIFL/E/DP
      RETURN
C
C      CORREL. TAN-SMITH FAIBLE INTERACTION
C
7      CKAS = 4.25 * REL**.48 * SCL**.33 * EP*AC*FW*DIFL / DP
      RETURN
C
C      CORREL. DHARWADKAR FAIBLE INTERACTION
C
8      CKAS = 1.637 * REL**.669 * SCL**.33 * AC*DIFL / DP
      RETURN
C
C      END
C
C*****
C
C      CALCUL DU TAUX DE MOUILLAGE
C

```

```

SUBROUTINE FWDWN (NCOR,FW)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON /VEL/ UG, UL
COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1 CEQUIL(10),CPL,CPG
COMMON /CELL/ DH,XG

C
GO TO (1,2,3),NCOR

C
CORREL. DE EL-HISNAWI

C
1 FW = 1.617 * REL**.146 * GAL**-.0771
RETURN

C
CORREL. DE MILLS-DUDUKOVIC

C
2 FW = DTANH(.664 * REL**.333 * (FRL*DP*AC)**.195 *
1 (WEL/AC/DP)**-.171 * ((AC*DP/E)**2.))**-.0615)
RETURN

C
CORREL. DE ONDA

C
3 FW = 1. - 1.02 * DEXP(-.278 * (REL/DP/AC)**.4)
RETURN
END

C
C*****
C
C CALCUL DU PECLET DU GAZ
C
SUBROUTINE EZGDWN(NCOR,PEG)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON /VEL/ UG, UL
COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1 CEQUIL(10),CPL,CPG
COMMON /CELL/ DH,XG

C
GO TO (1),NCOR

C
CORREL. HOCHMAN - EFFFROM

C
1 PEG =( 1.8 * REG**(-.7) * 10.**(-.005*REL)) * EL
RETURN

C
END

C
C*****
C
C CALCUL DU PECLET DU LIQUIDE
C
SUBROUTINE EZLDWN(NCOR,PEL)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON /VEL/ UG, UL
COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1 CEQUIL(10),CPL,CPG

```

```

COMMON /CELL/ DH,XG
C
GO TO (1,2),NCOR
C
CORREL. HOCHMAN - EFFFROM
C
1  PEL = .034 * REL**.5 * 10.**(.003*REG)
   RETURN
C
CORREL. BUFFHAM - RATHCR
C
2  PEL = .45 * (FRL/EL**2.)**.27
   RETURN
C
END
C
C*****
C*****

```

```

C*****
C*****
C
C   SUBROUTINES DE CALCUL DES DIFFERENTS PARAMETRES DU MODELE,
C   DANS LE CAS D'ECOULEMENT A COCOURANT ASCENDANT
C*****
C*****
C
C   CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE COCOURANT ASCENDANT
C
C   SUBROUTINE DPZUP (NCOR,EL,DPZ)
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C   COMMON /VEL/ UG, UL
C   COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C   COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C   COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C   COMMON /CELL/ DH,XG
C   COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C   GO TO (1,2,3,4,5), NCOR
C
C   CORREL. YANG LIQUIDES NON MOUSSANTS
C
1  DPG = (63.2*((1.-E)/REG)**.85 + 1.07) * (1.-E)*DENG*UG**2.
1    /E**3./DP
  DPL = (63.2*((1.-E)/REL)**.85 + 1.07) * (1.-E)*DENL*UL**2.
1    /E**3./DP
  XX = (DPL/DPG)**.5
  AT = .082 * (TENS/VISL)**.61
  BT = .099 * (TENS/VISL)**.61
  DPZ = 10.** ( AT/((DLOG10(XX))**2.+BT) + DLOG10(DPG+DPL) )
  RETURN
C
C   CORREL. YANG LIQUIDES MOUSSANTS
C
2  DPG = (63.2*((1.-E)/REG)**.85 + 1.07) * (1.-E)*DENG*UG**2.
1    /E**3./DP
  DPL = (63.2*((1.-E)/REL)**.85 + 1.07) * (1.-E)*DENL*UL**2.
1    /E**3./DP
  XX = (DPL/DPG)**.5
  AT = 1.31
  BT = 1.14
  DPZ = 10.** ( AT/((DLOG10(XX))**2.+BT) + DLOG10(DPG+DPL) )
  RETURN
C
C   CORREL. TURPIN HUNTINGTON
C
3  Z = REG**1.167/REL**.767 * (.001/VISL)**.0
  DE = 2.*E*DP / 3./(1.-E)
  XX = DLOG(Z)
  TT = 8. - 1.12*XX - .0769*XX**2. + .0152*XX*XX*XX
  FLG = DEXP(TT)
  DPF = 2.* FLG * DENG * UG**2 / DE
  DPZ = DPF + 9.8 * (EL*DENL+(E-EL)*DENG)/E
  RETURN
C
C   CORREL. LARACHI BULLES ET PULSE
C
4  S = XG * ( REL * WEL )**2.5
  FLG = ( 53.4 + 18.2/S**.5 ) / S**1.5
  DPZ = 2.* DENG * UG**2. * FLG /DH
  RETURN
C
C

```

```

C      CORREL. ELLMAN REGIME DE HAUTE INTERACTION (DESCENDANT)
C
5      S = REL**.25 * WEL**.2/(1.+ 3.17*REL**1.65 * WEL**1.2)**.1
      FLG = 6.96 * (XG*S)**(-2.) + 53.27 * (XG*S)**(-1.5)
      DPZ = 2.* DENG * UG**2. * FLG /DH
      RETURN
C
      END
C
C*****
C
C      CALCUL DE LA RETENTION DE LIQUIDE CAS COCOURANT ASCENDANT
C
      SUBROUTINE ELUP (NCOR,EL)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
      COMMON /VEL/ UG, UL
      COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C
C      GO TO (1,2,3,4),NCOR
C
C      CORREL. YANG LIQUIDES NON MOUSSANTS
C
1      EL = E - .16 * UG / (UG+UL)
      RETURN
C
C      CORREL. YANG LIQUIDES MOUSSANTS
C
2      EL = E - .28 * UG / (UG+UL)
      RETURN
C
C      CORREL ACHWAL
C
3      EL = E * ( 1. - 1./(1+.59*UL**(-.433)*(UL/UG)**.563))
      RETURN
C
C      CORREL.STIEGEL ET SHAH
C
4      DS = (3./2.)**.5 * DP
      EL = 1.47 * E * REL**.11 / REG **.14 / (AC * DS)**.41
      RETURN
C
      END
C
C*****
C
C      CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE GAZ-LIQUIDE COTE LIQUIDE
C      COCOURANT ASCENDANT
C
      SUBROUTINE KALUP (NCOR,DIFL,SCL,CKAL)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
      COMMON /VEL/ UG, UL
      COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
      COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
      COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
      COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
      COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C
C      GO TO (1,2,3,4,5,6,7),NCOR
C
C      CORREL. ALEXANDER ET SHAH

```

```

C
1  CKAL = 3.26 * UG**.644 * UL**.4
   RETURN
C
C   CORREL SAADA FORTE INTERACTION
C
2  CKAL = 10.72 * REG**.22 * REL**.32 * (DP/DC)**.33*DIFL/DP**2.
   RETURN
C
C   CORREL. SPECCHIA
C
3  AL = ( .29 *(DPZ*.102 * E/AC)**1.17 + .61 ) * AC
   CKAL = ( 7.96 *( .102*DPZ *9.81*E/AC/DENL/(UL**2))**.275
1    - 9.41) * UL*AL/E/1000.
   RETURN
C
C   CORREL. MENGUY
C
4  CKAL = 1.592* DP**(-0.3) * UG**.37 * UL**.79
   RETURN
C
C   CORREL. LARA MARQUEZ VEL.
C
5  CKAL = 1.026* DP**(-0.51) * UG**.42 * UL**.9
   RETURN
C
C   CORREL SAADA FAIBLE INTERACTION
C
6  CKAL = 10.34 * REG**.09 * REL**.58 * (DP/DC)**.34*DIFL/DP**2.
   RETURN
C
C   CORREL. LARA MARQUEZ DP.
C
7  TP = (UL+UG)*DPZ/E + (UL*DENL+UG*DENG)*9.8/E
   CKAL = 40. *DIFL**0.5 *TP**0.5
   RETURN
C
C
C   END
C
C*****
C
C   CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQUIDE-SOLIDE
C   COCOURAT ASCENDANT
C
C   SUBROUTINE KASUP (NCOR,DIFL,SCL,CKAS)
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C   COMMON /VEL/ UG, UL
C   COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C   COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
C   COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C   COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C   COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C   GO TO (1,2,3),NCOR
C
C   CORREL. MOCHIZUKI
C
1  REC = .312* DEXP(.341*DP)
   RES = 7.77* DEXP(.334*DP)
   DH = EL*DP/1.5/(1.-EL)
   RELP = DH * DENL * UL / EL / VISL
   IF (RELP.LT.REC) THEN
       SS = DP*1000. - 2.2

```

```

ELSE IF(RELP.GT.RES) THEN
  SS = .75 * RELP**.5
ELSE
  SS = .55 * DP*1000. * RELP**.14
ENDIF
CKAS = SS * SCL**.333 * AC*DIFL/DH
RETURN
C
C CORREL. SPECCHIA
C
2 SH0 = (2.14 * REL**.5 + .99) * SCL**.333
  XT = DLOG(100.*REG/REL)
  TEMPO = .48 * XT - .03 * XT**2. - .3
  CKAS = DEXP(TEMPO) * SH0 *DIFL*AC/DP
  RETURN
C
C CORREL. YOSHIKAWA
C
3 TEMPO = .765 * REL**.18 + .365 * REL**.614
  CKAS = (1.+0.003*REL * REG**.5)*TEMPO * SCL**.333 * AC*DIFL/DP/E
  RETURN
C
END
C*****
C
C CALCUL DU PECLET DU LIQUIDE COCOURANT ASCENDANT
C
C
SUBROUTINE EZLUP (NCOR,PEL)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
  COMMON /VEL/ UG, UL
  COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
  COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
  COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
  COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG
C
  GO TO (1),NCOR
C
C CORREL. STIEGEL ET SHAH
C
2 DS = (3./2.)**.5 * DP
  PEL = .128 * REL**.245 * REG**(-.16) * (AC*DS)**.53
  RETURN
C
END
C
C*****
C*****
C
C SUBROUTINES DE CALCUL DES DIFFERENTS PARAMETRES DU MODELE,
C DANS LE CAS D'ECOULEMENT A CONTRE COURANT
C
C*****
C
C CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE CONTRECOURANT
C
SUBROUTINE DPZCC (NCOR,DPZ)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
  COMMON /VEL/ UG, UL
  COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
  COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
  COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG

```

```

C
GO TO (1,2), NCOR
C
C
CORREL. LEVA
C
1  TP1 = (AC/E**3)*DENG/DENL*1000./DENL/9.8*UG**2*(VISL/.072)**.2
   TP2 = UL/UG * (DENL/DENG)**.5
   TPE = DEXP(.1117 - 4.012*TP2**.25)
   A1 = 21.79- 36.19*TP2**.25 + 16.6*TP2**.5
   A2 = 7.06 + 10.3*TP2**.25 - 10.36*TP2**.5
   DPZ = 98.*TP1/TPE*(A1+A2*TP1/TPE)
   RETURN
C
C
CORREL. MORTON
C
2  DPZ = ( 8.5*VISG*AC**2*UG + AC*(UG*DENG)**2
1    *(VISG*AC/UG/DENG)**.1/DENG ) /E**3
   RETURN
C
C
END
C
C*****
C
C    CALCUL DE LA RETENTION DE LIQUIDE CAS CONTRE COURANT
C
SUBROUTINE ELCC (NCOR,EL)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON /VEL/ UG, UL
COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C
GO TO (1,2),NCOR
C
C
CORREL. FARID-GUNN
C
1  EL = 2.57 * REL**.43 * GAL**(-.37) * (AC*DP)**.85
   RETURN
C
C
CORREL. OTAKE-OKADA
C
2  EL = 1.295*REL**.676* GAL**(-.44)*(AC*DP)
   RETURN
C
END
C
C*****
C
C    CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE GAZ-LIQUIDE COTE GAZ
C    CONTRECOURANT
C
SUBROUTINE KAGCC (NCOR,DIFG,SCG,CKAG)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON /VEL/ UG, UL
COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG
C
GO TO (1),NCOR

```

```

C
C   CORREL. ONDA
C
1  AWA = 1. - DEXP(-1.45*(.06/TENS)**.75 * (DENL*UL/AC/VISL)**.1
1  * (DENL*UL**2/AC/TENS)**.2 / (UL**2*AC/9.8)**.05 )
  CKAG = 2.*(DENG*UG/AC/VISG)**.7* SCG**.333 / (AC*DP)**2.
1  * DIFG *AWA * AC**2
  RETURN
C
  END
C
C*****
C
C   CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE GAZ-LIQUIDE COTE LIQUIDE
C   CONTRECOURANT
C
  SUBROUTINE KALCC (NCOR,DIFL,SCL,CKAL)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
  COMMON /VEL/ UG, UL
  COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
  COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
  COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
  COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1  CEQUIL(10),CPL,CPG
C
  GO TO (1,2),NCOR
C
  CORREL. MOHUNTA
C
1  CKAL = 25.D-4 * (9.8*DENL/AC/VISL)**.66 *
1  (9.8**2*DENL/VISL)**(1./9.) *
2  (VISL*(UL*DENL*AC)**3/9.8**2/DENL**4)**.25 *
3  SCL**(-.5)
  RETURN
C
  CORREL. ONDA
C
2  AWA = 1. - DEXP(-1.45*(.06/TENS)**.75 * (DENL*UL/AC/VISL)**.1
1  * (DENL*UL**2/AC/TENS)**.2 / (UL**2*AC/9.8)**.05 )
  CKAL = .0051 * (DENL*UL/AC/AWA/VISL)**(2./3.) * (AC*DP)**.4
1  / SCL**.5 * (VISL * 9.8/DENL)**.333 * AC*AWA
  RETURN
C
  END
C
C*****
C
C   CALCUL DU COEFF. DE TRANSFERT DE MASSE LIQUIDE-SOLIDE
C   CONTRECOURANT
C
  SUBROUTINE KASCC (NCOR,DIFL,SCL,CKAS)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
  COMMON /VEL/ UG, UL
  COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
  COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
  COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
  COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1  CEQUIL(10),CPL,CPG
C
  GO TO (1),NCOR
C
  CORREL. YOSHIKAWA
C

```

```

1  TEMPO = .765 * REL**.18 + .365 * REL**.614
   CKAS = (1.+0.003*REL * REG**.5)*TEMPO * SCL**.333 * AC*DIFL/DP/E
   RETURN
C
C  END
C
C*****
C
C  CALCUL DU TAUX DE MOUILLAGE
C  CONTRECOURANT
C
C  SUBROUTINE FWCC (NCOR,FW)
C  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C  COMMON /VEL/ UG, UL
C  COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C  COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C  COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C  GO TO (1),NCOR
C
C  CORREL. ONDA
C
1  FW = 1. - DEXP(-1.45*(.06/TENS)**.75 * (DENL*UL/AC/VISL)**.1
1    * (DENL*UL**2/AC/TENS)**.2 / (UL**2*AC/9.8)**.05 )
   RETURN
C
C  END
C
C*****
C
C  CALCUL DU PECLET DU GAZ  CONTRECOURANT
C
C  SUBROUTINE EZGCC (NCOR,PEG)
C  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C  COMMON /VEL/ UG, UL
C  COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
C  COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
C  COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
C  COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
C  COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1    CEQUIL(10),CPL,CPG
C
C  GO TO (1,2),NCOR
C
C  CORREL. DE MARIA - WHITE
C
1  PEG = 2.4*REG**(-.2)*10.**(-(0.013-.088*DP/DC)*REL)
   RETURN
C
C  CORREL. SATER-LEVENSPIEL
C
2  PEG = .0585 *(AC*DP)**2.58 *REG**(-.688) *10.**(-.00259*REL)
   RETURN
C
C  END
C
C*****
C
C  CALCUL DU PECLET DU LIQUIDE  CONTRECOURANT
C
C  SUBROUTINE EZLCC (NCOR,PEL)
C  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C  COMMON /VEL/ UG, UL

```

```

COMMON /NAD/ REG, REL, WEG, WEL, GAL, FRL
COMMON /HYD/ EL, DPZ, FW
COMMON /SOL/ DP,TAO,EP,DENS,AC
COMMON /GEN/ ZB,E,NSPEC,NN,DC
COMMON /PROP/ DENL,DENG,CONL,CONG,VISL,VISG,TENS,PMG,PML,
1      CEQUIL(10),CPL,CPG
C
GO TO (1,2,3),NCOR
C
CORREL. SATER ET LEVENSPIEL
C
1  PEL = 7.58D-03 * REL**.703
   RETURN
C
CORREL. FURZER ET MICHELL 1
C
2  PEL = 13. * REL**.4 / GAL**.333
   RETURN
C
CORREL. FURZER ET MICHELL 2
C
3  PEL = 1.0 * (REL/EL)**.7 / GAL**.32
   RETURN
C
END
C
C*****
C*****

```

ANNEXE A.2

Intégration des équations 4.3 pour l'obtention d'expressions 4.4

- Equation 4.3.a

La variation de butène-1 par rapport à la disparition du butadiène (équation 4.3.a) :

$$\frac{dC_{B1}}{dC_{BD}} = \frac{1}{m} \frac{C_{B1}}{C_{BD}} - p$$

peut s'écrire d'une manière plus simple :

$$\frac{dy}{dx} = b \frac{y}{x} + a$$

Elle peut être ramenée à une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants. Avec un changement de variable

$$z = \frac{y}{x} \quad ; \quad \frac{dy}{dx} = x \frac{dz}{dx} + z$$

elle devient

$$x \frac{dz}{dx} + (1 - b) z = a$$

avec un deuxième changement de variable

$$u = \ln x$$

on obtient

$$\frac{dz}{du} + (1 - b) z = a$$

La solution de cette équation différentielle du premier ordre à coefficients constants est :

$$z = \frac{a}{1 - b} + \lambda \exp[-(1 - b) u]$$

Cette dernière expression exprimée selon ses variables x et y devient, pour $b \neq 1$:

$$y = \frac{a}{(1 - b)} x + \lambda x^b$$

La valeur de la constante λ est obtenue à partir de la solution particulière de cette équation pour les conditions d'alimentation :

$$y_o = \frac{a}{(1 - b)} x_o + \lambda x_o^b$$

d'où

$$\lambda = \left(y_o - \frac{a}{(1 - b)} x_o \right) x_o^{-b}$$

Ou exprimée en termes de ses variables originales :

$$C_{B1} = \lambda C_{BD}^{(1/m)} - q C_{BD}$$

avec :

$$\lambda = [C_{B1_o} + q C_{BD_o}] C_{BD_o}^{(-1/m)}$$

- Equations 4.3. b et c

Les équations de variation de butène-2 et normal butane par rapport à la disparition du butadiène

$$\frac{dC_{B2}}{dC_{BD}} = -s \frac{C_{B1}}{C_{BD}} - (1 - p)$$

$$\frac{dC_{nB}}{dC_{BD}} = -r \frac{C_{B1}}{C_{BD}}$$

peuvent être représentées par une expression de la forme :

$$\frac{dz}{dx} = c \frac{y}{x} - d$$

Dans cette expression, "y" représente la variation du butène-1 en fonction de la teneur résiduelle en butadiène obtenue plus haut :

$$y = \frac{a}{(1-b)} x + \lambda x^b$$

En remplaçant cette dernière expression dans l'équation différentielle, on obtient :

$$\frac{dz}{dx} = c \left(\frac{a}{(1-b)} + \lambda x^{(b-1)} \right) - d$$

qui est une équation différentielle à variables séparables et peut donc être intégrée directement pour obtenir :

$$z = \frac{c a}{(1-b)} x + \lambda \frac{c}{b} x^b - d x + \gamma$$

avec

$$\gamma = z_0 - \frac{c a}{(1-b)} x_0 - \lambda \frac{c}{b} x_0^b - d x_0$$

ce qui en résulte pour le butène-2 :

$$C_{B2} = (q.s - (1-p)) C_{BD} - s m \lambda C_{BD}^{(1/m)} + \eta$$

avec

$$\eta = C_{B2_0} + s m \lambda C_{BD_0}^{(1/m)} - (q.s - (1-p)) C_{BD_0}$$

et pour le normal-butane :

$$C_{nB} = (q.r) C_{BD} - r m \lambda C_{BD}^{(1/m)} + \mu$$

avec

$$\mu = C_{nB_0} + r m \lambda C_{BD_0}^{(1/m)} - (q.r) C_{BD_0}$$

ANNEXE A.3

**RESULTATS DES EXPERIENCES D'HYDROGENATION SELECTIVE DU
BUTADIENE DANS UNE COUPE C4.**

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

1,5 cm/s - UPFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

1,5

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

55

SENS D'ECOULEMENT

UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B	C
DEBIT H2 (Ln/h)	260	286	299
DEBIT DE CHARGE (L/h)	130	130	130
VOLUME CATA (L)	3,7	3,7	3,7
VVH (h-1)	35,1	35,1	35,1
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	45	46	46
Mol H2 par mol de BD initial	0,99	1,09	1,14

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	694 AU 697	682 AU 685	686 AU 689	690 AU 693
PROPANE	0,2320	0,2310	0,2310	0,2307
PROPYLENE	0,0806	0,0809	0,0806	0,0804
ISOBUTANE	26,7721	26,7774	26,8117	26,7944
n BUTANE	9,8010	9,8098	9,8359	9,8475
BUTENE-2 TRANS	19,6798	19,8711	20,0356	20,0866
BUTENE-1	12,7136	13,0543	12,9057	12,8062
ISOBUTENE	13,6935	13,7012	13,7113	13,6995
BUTENE-2 CIS	12,6895	12,7616	12,7964	12,8437
ISOPENTANE	2,4215	2,4326	2,3979	2,4115
BUTADIENE-1.3	0,7336	0,0700	0,0136	0,0094
METHYL-3 BUTENE	0,4972	0,4990	0,4899	0,4908
PENTENE-1	0,1130	0,1175	0,1182	0,1204
METHYL-2 BUTENE	0,1385	0,1395	0,1345	0,1344

RESULTATS

CONVERSION BD %	90,46	98,15	98,72
Valeur du paramètre de sélectivité	97	97	97
H2 CONSOMME %	92,6	94,3	91,9

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

1,5 cm/s - DOWNFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

1,52
55
DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

B

DEBIT H2 (Ln/h)
DEBIT DE CHARGE (L/h)
VOLUME CATA (L)
VVH (h-1)
PRESSION ENTREE(BAR)
TEMPERATURE (ENTREE) °C
TEMPERATURE (SORTIE) °C
Mol H2 par mol de BD initial

299
130
3,7
35,1
5,5
40
44

273
130
3,7
35,1
5,5
40
44

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

694 AU 697

700 AU 702

703 AU 705

PROPANE
PROPYLENE
ISOBUTANE
n BUTANE
BUTENE-2 TRANS
BUTENE-1
ISOBUTENE
BUTENE-2 CIS
ISOPENTANE
BUTADIENE-1.3
METHYL-3 BUTENE
PENTENE-1
METHYL-2 BUTENE

0,2320
0,0806
26,7721
9,8010
19,6798
12,7136
13,6935
12,6895
2,4215
0,7336
0,4972
0,1130
0,1385

0,2283
0,0794
26,7570
9,8486
20,1097
12,7820
13,7087
12,8672
2,4149
0,0124
0,4899
0,1215
0,1345

0,2273
0,0787
26,7799
9,8350
19,9447
13,0418
13,6897
12,7444
2,4157
0,0595
0,4959
0,1151
0,1374

RESULTATS

CONVERSION BD %
Valeur du paramètre de sélectivité
H2 CONSOMME %

98,31
79
91,7

91,89
99
92,6

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

1,3 cm/s - UPFLOW -PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

1,31

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

55

SENS D'ECOULEMENT

UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B	C
DEBIT H2 (Ln/h)	218,4	250	267
DEBIT DE CHARGE (L/h)	112	112	112
VOLUME CATA (L)	3,7	3,7	3,7
VVH (h-1)	30,3	30,3	30,3
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	39-41	39-41	39-41
TEMPERATURE (SORTIE) °C	45-46	45-46	45-46
Mol H2 par mol de BD initial	0,91	1,05	1,12

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	569 AU 601	617 AU 620	621 AU 623	624 AU 626
PROPANE	0,2440	0,2385	0,2401	0,2400
PROPYLENE	0,0863	0,0844	0,0840	0,0829
ISOBUTANE	27,0519	26,9542	26,9757	26,9753
n BUTANE	9,7904	9,8263	9,8269	9,8427
BUTENE-2 TRANS	19,3571	19,6141	19,6894	19,7960
BUTENE-1	12,6534	13,0073	13,0173	12,8517
ISOBUTENE	13,8091	13,8112	13,8117	13,8151
BUTENE-2 CIS	12,6112	12,7187	12,7115	12,7783
ISOPENTANE	2,4018	2,4222	2,4144	2,4106
BUTADIENE-1,3	0,7735	0,1180	0,0351	0,0097
METHYL-3 BUTENE	0,5006	0,5027	0,5021	0,4973
PENTENE-1	0,1079	0,1106	0,1114	0,1143
METHYL-2 BUTENE	0,1416	0,1420	0,1412	0,1388

RESULTATS

CONVERSION BD %	84,75	95,46	98,75
Valeur du paramètre de sélectivité	97	97	97
H2 CONSOMME %	97,4	95,4	93,9

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

1,3 cm/s - DOWNFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

1,31
55
DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

B

DEBIT H2 (Ln/h)	218,4	267
DEBIT DE CHARGE (L/h)	112	112
VOLUME CATA (L)	3,7	3,7
VVH (h-1)	30,3	30,3
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	43-44	44
Mol H2 par mol de BD initial	0,91	1,12

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	569 AU 601	627 AU 629	630 AU 632
PROPANE	0,2440	0,2406	0,2394
PROPYLENE	0,0863	0,0852	0,0845
ISOBUTANE	27,0519	27,0090	27,0308
n BUTANE	9,7904	9,8191	9,8702
BUTENE-2 TRANS	19,3571	19,6095	19,8316
BUTENE-1	12,6534	13,0115	12,7736
ISOBUTENE	13,8091	13,8123	13,8002
BUTENE-2 CIS	12,6112	12,6806	12,7603
ISOPENTANE	2,4018	2,4150	2,4092
BUTADIENE-1.3	0,7735	0,1235	0,0106
METHYL-3 BUTENE	0,5006	0,5019	0,4958
PENTENE-1	0,1079	0,1106	0,1158
METHYL-2 BUTENE	0,1416	0,1421	0,1381

RESULTATS

CONVERSION BD %	84,03	98,63
Valeur du paramètre de sélectivité	87,4	84,4
H2 CONSOMME %	95,62	96,77

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

1,3 cm/s - UPFLOW - PETIT
(faible conversion)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

1,31

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

55

SENS D'ECOULEMENT

UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B
DEBIT H2 (Ln/h)	250	105
DEBIT DE CHARGE (L/h)	112	112
VOLUME CATA (L)	3,7	3,7
VVH (h-1)	30,3	30,3
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	44	42-43
Mol H2 par mol de BD initial	1,05	0,44

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	714 AU 747	765 AU 767	768 AU 770
PROPANE	0,2231	0,2182	0,2200
PROPYLENE	0,0769	0,0752	0,0758
ISOBUTANE	26,6402	26,5432	26,5338
n BUTANE	9,7958	9,8211	9,7985
BUTENE-2 TRANS	19,8499	20,1245	19,9641
BUTENE-1	12,7792	13,1381	12,9390
ISOBUTENE	13,6066	13,5935	13,6067
BUTENE-2 CIS	12,6936	12,7738	12,7675
ISOPENTANE	2,3913	2,4207	2,4193
BUTADIENE-1.3	0,7704	0,1042	0,4780
METHYL-3 BUTENE	0,4880	0,4919	0,4923
PENTENE-1	0,1150	0,1181	0,1174
METHYL-2 BUTENE	0,1340	0,1355	0,1354

RESULTATS

CONVERSION BD %	86,47	37,96
Valeur du paramètre de sélectivité	97,00	97,00
H2 CONSOMME %	85,20	86,70

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,9 cm/s - UPFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

0,9
55
UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B
DEBIT H2 (Ln/h)	161	154
DEBIT DE CHARGE (L/h)	77	77
VOLUME CATA (L)	2,56	2,56
VVH (h-1)	30,1	30,1
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	44	44
Mol H2 par mol de BD initial	1,06	1,02

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	781 AU 786	806 AU 808	809 AU 811
PROPANE	0,2147	0,2093	0,2106
PROPYLENE	0,0733	0,0708	0,0716
ISOBUTANE	26,4902	26,3709	26,4414
n BUTANE	9,7762	9,8357	9,8047
BUTENE-2 TRANS	19,9568	20,4655	20,2443
BUTENE-1	12,9536	12,9823	13,2708
ISOBUTENE	13,5550	13,5179	13,5283
BUTENE-2 CIS	12,7077	12,9204	12,8004
ISOPENTANE	2,3839	2,4353	2,4052
BUTADIENE-1.3	0,7136	0,0047	0,0341
METHYL-3 BUTENE	0,4853	0,4871	0,4876
PENTENE-1	0,1162	0,1249	0,1185
METHYL-2 BUTENE	0,1326	0,1316	0,1331

RESULTATS

CONVERSION BD %	99,35	95,23
Valeur du paramètre de sélectivité	97	97
H2 CONSOMME %	100,00	97,27

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,9 cm/s - DOWNFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,9

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

55

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B
DEBIT H2 (Ln/h)	154	161
DEBIT DE CHARGE (L/h)	77	77
VOLUME CATA (L)	2,56	2,56
VVH (h-1)	30,1	30,1
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	42-43	43
Mol H2 par mol de BD initial	1,02	1,06

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	781 AU 786	797 AU 798	802 AU 804
PROPANE	0,2147	0,2059	0,2090
PROPYLENE	0,0733	0,0699	0,0706
ISOBUTANE	26,4902	26,3519	26,3569
n BUTANE	9,7762	9,8304	9,8681
BUTENE-2 TRANS	19,9568	20,3515	20,5735
BUTENE-1	12,9536	13,1675	12,7782
ISOBUTENE	13,5550	13,5214	13,5090
BUTENE-2 CIS	12,7077	12,8603	12,9965
ISOPENTANE	2,3839	2,4290	2,4416
BUTADIENE-1.3	0,7136	0,0258	0,0041
METHYL-3 BUTENE	0,4853	0,4888	0,4859
PENTENE-1	0,1162	0,1216	0,1288
METHYL-2 BUTENE	0,1326	0,1329	0,1300

RESULTATS

CONVERSION BD %	96,39	99,43
Valeur du paramètre de sélectivité	92	72
H2 CONSOMME %	97,71	98,77

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,7 cm/s - UPFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOLEMENT

0,7
55
UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B	C
DEBIT H2 (Ln/h)	132	140	154
DEBIT DE CHARGE (L/h)	60	60	60
VOLUME CATA (L)	2,56	2,56	2,56
VVH (h-1)	23,4	23,4	23,4
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	46	47	46
Mol H2 par mol de BD initial	1,05	1,11	1,16

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	821 AU 853	877 AU 879	880 AU 882	896
PROPANE	0,2029	0,1984	0,1993	0,1953
PROPYLENE	0,0679	0,0663	0,0667	0,0644
ISOBUTANE	26,1947	26,0951	26,0891	26,1562
n BUTANE	9,8367	9,8735	9,8921	9,9357
BUTENE-2 TRANS	20,3087	20,5704	20,7007	20,7725
BUTENE-1	12,6972	13,1045	12,9208	12,7721
ISOBUTENE	13,4339	13,3845	13,3737	13,3673
BUTENE-2 CIS	12,8759	12,9600	13,0455	13,0817
ISOPENTANE	2,4367	2,4697	2,4827	2,4520
BUTADIENE-1.3	0,7602	0,0684	0,0180	0,0064
METHYL-3 BUTENE	0,4857	0,4921	0,4897	0,4845
PENTENE-1	0,1224	0,1284	0,1323	0,1325
METHYL-2 BUTENE	0,1297	0,1341	0,1320	0,1282

RESULTATS

CONVERSION BD %	91,01	97,64	99,16
Valeur du paramètre de sélectivité	97,00	97,00	97,00
H2 CONSOMME %	90,95	93,74	91,06

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,7 cm/s - DOWNFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,7

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

55

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B	C
DEBIT H2 (Ln/h)	140	145,5	153,6
DEBIT DE CHARGE (L/h)	60	60	60
VOLUME CATA (L)	2,56	2,56	2,56
VVH (h-1)	23,4	23,4	23,4
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	44	44	44
Mol H2 par mol de BD initial	1,11	1,16	1,22

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	821 AU 853	883 AU 885	886 AU 888	889 AU 891
PROPANE	0,2029	0,1976	0,2001	0,1994
PROPYLENE	0,0679	0,0665	0,0665	0,0666
ISOBUTANE	26,1947	26,1091	26,1855	26,1558
n BUTANE	9,8367	9,9075	9,9098	9,9445
BUTENE-2 TRANS	20,3087	20,7156	20,7351	20,8881
BUTENE-1	12,6972	12,8988	12,8215	12,5808
ISOBUTENE	13,4339	13,3751	13,3821	13,3683
BUTENE-2 CIS	12,8759	13,0433	13,0444	13,1442
ISOPENTANE	2,4367	2,4585	2,4442	2,4549
BUTADIENE-1.3	0,7602	0,0299	0,0212	0,0067
METHYL-3 BUTENE	0,4857	0,4858	0,4823	0,4802
PENTENE-1	0,1224	0,1306	0,1306	0,1349
METHYL-2 BUTENE	0,1297	0,1308	0,1282	0,1263

RESULTATS

CONVERSION BD %	96,07	97,21	99,12
Valeur du paramètre de sélectivité	79,00	73,00	67,00
H2 CONSOMME %	94,03	91,71	91,91

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - UPFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

0,5
55
UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B
DEBIT H2 (Ln/h)	94	99
DEBIT DE CHARGE (L/h)	42,8	42,8
VOLUME CATA (L)	2,56	2,56
VVH (h-1)	16,7	16,7
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40	40
TEMPERATURE (SORTIE) °C	46	46
Mol H2 par mol de BD initial	1,05	1,10

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	821 AU 853	864 AU 865	867 AU 869
PROPANE	0,2029	0,2000	0,2005
PROPYLENE	0,0679	0,0654	0,0667
ISOBUTANE	26,1947	26,1260	26,1182
n BUTANE	9,8367	9,8668	9,8926
BUTENE-2 TRANS	20,3087	20,5799	20,7396
BUTENE-1	12,6972	13,1001	12,8003
ISOBUTENE	13,4339	13,4025	13,3540
BUTENE-2 CIS	12,8759	12,9623	13,0293
ISOPENTANE	2,4367	2,4577	2,4489
BUTADIENE-1.3	0,7602	0,0396	0,0071
METHYL-3 BUTENE	0,4857	0,4890	0,4838
PENTENE-1	0,1224	0,1273	0,1318
METHYL-2 BUTENE	0,1297	0,1328	0,1296

RESULTATS

CONVERSION BD %	94,79	99,07
Valeur du paramètre de sélectivité	97,00	97,00
H2 CONSOMME %	93,93	95,92

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - DOWNFLOW - PETIT

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,5

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

55

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge	A	B
DEBIT H2 (Ln/h)	99	110
DEBIT DE CHARGE (L/h)	42,8	42,8
VOLUME CATA (L)	2,56	2,56
VVH (h-1)	16,7	16,7
PRESSION ENTREE(BAR)	5,5	5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C	40-42	40-42
TEMPERATURE (SORTIE) °C	44	45
Mol H2 par mol de BD initial	1,10	1,23

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	821 AU 853	870 AU 872	873 AU 874
PROPANE	0,2029	0,2007	0,2005
PROPYLENE	0,0679	0,0666	0,0666
ISOBUTANE	26,1947	26,1054	26,1247
n BUTANE	9,8367	9,9158	9,9581
BUTENE-2 TRANS	20,3087	20,7824	20,9850
BUTENE-1	12,6972	12,6713	12,3304
ISOBUTENE	13,4339	13,3822	13,3742
BUTENE-2 CIS	12,8759	13,0994	13,2071
ISOPENTANE	2,4367	2,4598	2,4611
BUTADIENE-1.3	0,7602	0,0437	0,0188
METHYL-3 BUTENE	0,4857	0,4840	0,4759
PENTENE-1	0,1224	0,1340	0,1392
METHYL-2 BUTENE	0,1297	0,1292	0,1249

RESULTATS

CONVERSION BD %	94,25	97,53
Valeur du paramètre de sélectivité	47,00	40,00
H2 CONSOMME %	94,12	91,61

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,9 cm/s - UPFLOW - GRAND
(Sans distributeur)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

0,9
105
UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)
DEBIT DE CHARGE (L/h)
VOLUME CATA (L)
VVH (h-1)
PRESSION ENTREE(BAR)
TEMPERATURE (ENTREE) °C
TEMPERATURE (SORTIE) °C
Mol H2 par mol de BD initial

840
280
9,4
29,8
5,5
38-39
45
1,26

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

461 AU 464

473 AU 475

PROPANE
PROPYLENE
ISOBUTANE
n BUTANE
BUTENE-2 TRANS
BUTENE-1
ISOBUTENE
BUTENE-2 CIS
ISOPENTANE
BUTADIENE-1.3
METHYL-3 BUTENE
PENTENE-1
METHYL-2 BUTENE

0,2970
0,0932
28,6012
10,0295
18,1510
12,4068
13,5673
12,1640
2,5699
0,8673
0,4993
0,0914
0,1502

0,2948
0,0904
28,6750
10,1924
18,8952
12,1696
13,4655
12,3624
2,5903
0,0231
0,4845
0,0984
0,1296

RESULTATS

CONVERSION BD %
Valeur du paramètre de sélectivité
H2 CONSOMME %

97,33
39,60
91,50

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,9 cm/s - DOWNFLOW - GRAND
(Sans distributeur)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,9

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

105

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)

840

DEBIT DE CHARGE (L/h)

280

VOLUME CATA (L)

9,4

VVH (h-1)

29,8

PRESSION ENTREE(BAR)

5,5

TEMPERATURE (ENTREE) °C

39-41

TEMPERATURE (SORTIE) °C

45-46

Mol H2 par mol de BD initial

1,43

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

488 AU 495

502 AU 504

PROPANE

0,2746

0,2774

PROPYLENE

0,0822

0,0822

ISOBUTANE

28,3620

28,3908

n BUTANE

10,1132

10,2364

BUTENE-2 TRANS

18,5594

19,3643

BUTENE-1

12,4434

11,9454

ISOBUTENE

13,3874

13,3746

BUTENE-2 CIS

12,2039

12,5295

ISOPENTANE

2,6158

2,5890

BUTADIENE-1.3

0,7630

0,0205

METHYL-3 BUTENE

0,4935

0,4685

PENTENE-1

0,0962

0,1072

METHYL-2 BUTENE

0,1460

0,1347

RESULTATS

CONVERSION BD %

97,31

Valeur du paramètre de sélectivité

30,00

H2 CONSOMME %

78,74

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - UPFLOW - GRAND
(Sans distributeur)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

0,5
105
UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)
DEBIT DE CHARGE (L/h)
VOLUME CATA (L)
VVH (h-1)
PRESSION ENTREE(BAR)
TEMPERATURE (ENTREE) °C
TEMPERATURE (SORTIE) °C
Mol H2 par mol de BD initial

380
156
9,4
16,6
5,5
40
46
1,13

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

971-978

980-982

PROPANE
PROPYLENE
ISOBUTANE
n BUTANE
BUTENE-2 TRANS
BUTENE-1
ISOBUTENE
BUTENE-2 CIS
ISOPENTANE
BUTADIENE-1.3
METHYL-3 BUTENE
PENTENE-1
METHYL-2 BUTENE

0,1690
0,0525
25,3748
9,8477
21,0151
12,6347
13,1632
13,2275
2,4600
0,8064
0,4837
0,1440
0,1325

0,1659
0,0588
25,3255
10,0015
21,6703
12,2976
13,1524
13,5120
2,5021
0,0543
0,4715
0,1119
0,1317

RESULTATS

CONVERSION BD %
Valeur du paramètre de sélectivité
H2 CONSOMME %

93,27
29,30
98,70

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - DOWNFLOW - GRAND
(Sans distributeur)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,5

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

105

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)

380

DEBIT DE CHARGE (L/h)

156

VOLUME CATA (L)

9,4

VVH (h-1)

16,6

PRESSION ENTREE(BAR)

5,5

TEMPERATURE (ENTREE) °C

40

TEMPERATURE (SORTIE) °C

45

Mol H2 par mol de BD initial

1,13

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

971-978

987-989

PROPANE

0,1690

0,1617

PROPYLENE

0,0525

0,0578

ISOBUTANE

25,3748

25,2986

n BUTANE

9,8477

10,0566

BUTENE-2 TRANS

21,0151

21,8199

BUTENE-1

12,6347

12,0025

ISOBUTENE

13,1632

13,1519

BUTENE-2 CIS

13,2275

13,5913

ISOPENTANE

2,4600

2,5162

BUTADIENE-1.3

0,8064

0,0838

METHYL-3 BUTENE

0,4837

0,4807

PENTENE-1

0,1440

0,1179

METHYL-2 BUTENE

0,1325

0,1397

RESULTATS

CONVERSION BD %

89,60

Valeur du paramètre de sélectivité

19,30

H2 CONSOMME %

100,00

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - UPFLOW - GRAND
(avec mélangeur statique Sulzer)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,5

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

105

SENS D'ECOULEMENT

UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)

380

DEBIT DE CHARGE (L/h)

156

VOLUME CATA (L)

9,4

VVH (h-1)

16,6

PRESSION ENTREE(BAR)

5,5

TEMPERATURE (ENTREE) °C

40

TEMPERATURE (SORTIE) °C

46

Mol H2 par mol de BD initial

1,08

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

36 AU 40

42 AU 45

PROPANE

0,1345

0,1359

PROPYLENE

0,0389

0,0388

ISOBUTANE

24,3226

24,4892

n BUTANE

10,1713

10,2457

BUTENE-2 TRANS

22,2568

22,6574

BUTENE-1

11,4712

11,6365

ISOBUTENE

12,8467

12,9250

BUTENE-2 CIS

13,8535

13,9742

ISOPENTANE

2,7269

2,6157

BUTADIENE-1.3

0,8208

0,0166

METHYL-3 BUTENE

0,4837

0,4615

PENTENE-1

0,1166

0,1119

METHYL-2 BUTENE

0,2258

0,1317

RESULTATS

CONVERSION BD %

97,98

Valeur du paramètre de sélectivité

70,70

H2 CONSOMME %

98,80

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN 0,9 cm/s - UPFLOW - GRAND
(avec mélangeur statique Sulzer)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s) 0,9
DIAMETRE DU REACTEUR (mm) 105
SENS D'ECOULEMENT UPFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge A

DEBIT H2 (Ln/h) 685
DEBIT DE CHARGE (L/h) 280
VOLUME CATA (L) 9,4
VVH (h-1) 29,8
PRESSION ENTREE(BAR) 5,5
TEMPERATURE (ENTREE) °C 40
TEMPERATURE (SORTIE) °C 44
Mol H2 par mol de BD initial 1,08

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°	36 AU 40	46 AU 48
PROPANE	0,1345	0,1317
PROPYLENE	0,0389	0,0378
ISOBUTANE	24,3226	24,2654
n BUTANE	10,1713	10,2431
BUTENE-2 TRANS	22,2568	22,6909
BUTENE-1	11,4712	11,6808
ISOBUTENE	12,8467	12,8369
BUTENE-2 CIS	13,8535	14,0294
ISOPENTANE	2,7269	2,7345
BUTADIENE-1.3	0,8208	0,0128
METHYL-3 BUTENE	0,4837	0,4807
PENTENE-1	0,1166	0,1179
METHYL-2 BUTENE	0,2258	0,1897

RESULTATS

CONVERSION BD % 98,44
Valeur du paramètre de sélectivité 81,40
H2 CONSOMME % 98,50

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - DOWNFLOW - GRAND
(avec mélangeur statique Sulzer)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)
DIAMETRE DU REACTEUR (mm)
SENS D'ECOULEMENT

0,5
105
DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)
DEBIT DE CHARGE (L/h)
VOLUME CATA (L)
VVH (h-1)
PRESSION ENTREE(BAR)
TEMPERATURE (ENTREE) °C
TEMPERATURE (SORTIE) °C
Mol H2 par mol de BD initial

395
156
9,4
16,6
5,5
40
46
1,05

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

82 AU 86

87 AU 89

PROPANE
PROPYLENE
ISOBUTANE
n BUTANE
BUTENE-2 TRANS
BUTENE-1
ISOBUTENE
BUTENE-2 CIS
ISOPENTANE
BUTADIENE-1.3
METHYL-3 BUTENE
PENTENE-1
METHYL-2 BUTENE

0,1240
0,0344
23,9061
10,1367
22,6220
11,5214
12,7063
13,9777
2,7402
0,8765
0,4787
0,1218
0,1189

0,1258
0,0350
23,8779
10,2908
23,2998
11,2270
12,7044
14,2402
2,7666
0,1052
0,4619
0,1274
0,1114

RESULTATS

CONVERSION BD %
Valeur du paramètre de sélectivité
H2 CONSOMME %

88,00
21,50
99,50

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,9 cm/s - DOWNFLOW - GRAND
(avec mélangeur statique Sulzer)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,9

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

105

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)

705

DEBIT DE CHARGE (L/h)

280

VOLUME CATA (L)

9,4

VVH (h-1)

29,8

PRESSION ENTREE(BAR)

5,5

TEMPERATURE (ENTREE) °C

36-37

TEMPERATURE (SORTIE) °C

43

Mol H2 par mol de BD initial

1,04

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

82 AU 86

90-92

PROPANE

0,1240

0,1268

PROPYLENE

0,0344

0,0363

ISOBUTANE

23,9061

23,9158

n BUTANE

10,1367

10,2326

BUTENE-2 TRANS

22,6220

23,0950

BUTENE-1

11,5214

11,5735

ISOBUTENE

12,7063

12,7108

BUTENE-2 CIS

13,9777

14,1214

ISOPENTANE

2,7402

2,6983

BUTADIENE-1.3

0,8765

0,0663

METHYL-3 BUTENE

0,4787

0,4693

PENTENE-1

0,1218

0,1275

METHYL-2 BUTENE

0,1189

0,1159

RESULTATS

CONVERSION BD %

92,40

Valeur du paramètre de sélectivité

38,60

H2 CONSOMME %

98,40

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,5 cm/s - DOWNFLOW - GRAND
(avec distributeur)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,5

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

105

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)

340

DEBIT DE CHARGE (L/h)

156

VOLUME CATA (L)

9,4

VVH (h-1)

16,6

PRESSION ENTREE(BAR)

5,5

TEMPERATURE (ENTREE) °C

40

TEMPERATURE (SORTIE) °C

45

Mol H2 par mol de BD initial

1,05

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

156 AU 157

160 AU 162

PROPANE

0,0753

0,0740

PROPYLENE

0,0191

0,0187

ISOBUTANE

21,7501

21,8333

n BUTANE

10,3660

10,3509

BUTENE-2 TRANS

24,1918

24,6109

BUTENE-1

11,2211

11,2319

ISOBUTENE

12,1414

12,1845

BUTENE-2 CIS

14,8506

14,9436

ISOPENTANE

3,1132

2,9860

BUTADIENE-1.3

0,7522

0,0831

METHYL-3 BUTENE

0,5016

0,4763

PENTENE-1

0,1491

0,1428

METHYL-2 BUTENE

0,3384

0,2503

RESULTATS

CONVERSION BD %

88,95

Valeur du paramètre de sélectivité

36,60

H2 CONSOMME %

82,80

U291 HYDRO SELECTIVE

RUN

0,9 cm/s - DOWNFLOW - GRAND
(avec distributeur)

VITESSE DU LIQUIDE (cm/s)

0,9

DIAMETRE DU REACTEUR (mm)

105

SENS D'ECOULEMENT

DOWNFLOW

CONDITIONS OPERATOIRES

Charge

A

DEBIT H2 (Ln/h)

612

DEBIT DE CHARGE (L/h)

280

VOLUME CATA (L)

9,4

VVH (h-1)

29,8

PRESSION ENTREE(BAR)

5,5

TEMPERATURE (ENTREE) °C

30

TEMPERATURE (SORTIE) °C

37

Mol H2 par mol de BD initial

1,05

MOYENNE DES CHROMATOS

DU N° AU N°

156 AU 157

163 AU 164

PROPANE

0,0753

0,0763

PROPYLENE

0,0191

0,0195

ISOBUTANE

21,7501

21,8610

n BUTANE

10,3660

10,3382

BUTENE-2 TRANS

24,1918

24,3686

BUTENE-1

11,2211

11,3735

ISOBUTENE

12,1414

12,1497

BUTENE-2 CIS

14,8506

14,7920

ISOPENTANE

3,1132

3,0150

BUTADIENE-1,3

0,7522

0,0979

METHYL-3 BUTENE

0,5016

0,4810

PENTENE-1

0,1491

0,1437

METHYL-2 BUTENE

0,3384

0,1135

RESULTATS

CONVERSION BD %

86,98

Valeur du paramètre de sélectivité

45,80

H2 CONSOMME %

79,20

ANNEXE A.4.

Dérivation de l'expression 4.6 à partir de l'équation 4.4.a

D'après la cinétique de la réaction (section 4.1), la variation de la concentration de butène-1 en fonction de la concentration de butadiène et des concentrations initiales s'écrit :

$$C_{B1} = \left[(C_{B1_0} + q C_{BD_0}) C_{BD_0}^{(-1/m)} \right] C_{BD}^{(1/m)} - q C_{BD} \quad (1)$$

Si l'on tient en compte que la valeur de m est grande ($m=110$), la valeur de q peut être rapprochée à la valeur de p :

$$q = \frac{p}{1 - 1/m} \approx p \quad (2)$$

On peut exprimer la concentration de butadiène en fonction de la conversion comme :

$$C_{BD} = C_{BD_0} (1 - X) \quad (3)$$

Cette dernière expression avec l'équation (1) devient :

$$C_{B1} - C_{B1_0} = C_{B1_0} \left[(1-X)^{1/m} - 1 \right] - p C_{BD_0} \left[(1-X) - (1-X)^{1/m} \right] \quad (4)$$

Cette dernière équation peut se simplifier à

$$C_{B1} - C_{B1_0} = C_{B1_0} \left[-\frac{1}{m} \ln \left(\frac{1}{(1-X)} \right) \right] - p C_{BD_0} \left[1 - \frac{1}{m} \ln \left(\frac{1}{(1-X)} \right) \right] \quad (5)$$

si l'on prend en compte que pour des conversions élevées ($X > 90$)

$$(1-X)^{1/m} \gg (1-X)$$

et si l'on remplace le terme à gauche de cette dernière expression par son développement en série tronqué au deuxième terme :

$$(1-X)^{1/m} \approx 1 - \frac{1}{m} \ln \left(\frac{1}{(1-X)} \right)$$

on obtient à partir de l'expression (5) :

$$\frac{C_{B1} - C_{B1_0}}{C_{B1_0}} = p \frac{C_{BD_0}}{C_{B1_0}} - \left[\frac{1}{m} \ln \left(\frac{1}{(1-X)} \right) \right] \left[p \frac{C_{BD_0}}{C_{B1_0}} + 1 \right]$$

En vue de la très faible valeur du rapport entre les concentrations initiales du butadiène et du butène-1 :

$$p \frac{C_{BD_0}}{C_{B1_0}} + 1 \approx 1$$

on obtient finalement :

$$\frac{(C_{B1_0} - C_{B1}) + p C_{BD_0}}{C_{B1_0}} = \left[\frac{1}{m} \ln \left(\frac{1}{(1-X)} \right) \right] = \left[\frac{2,3 p}{\text{Sel}} \log \left(\frac{C_{BD_0}}{C_{BD}} \right) \right]$$

qui correspond à l'équation 4.6.

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur CRINE Michel, Professeur, Université de Liège (Belgique),
Monsieur TRAMBOUZE Pierre, Directeur, Institut Français du Pétrole
Vernaison.**



Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur VERGEL HERNANDEZ César

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Les réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de
liquide. Comparaison sur le plan théorique et expérimental de la
performance du réacteur des différents sens d'écoulement"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 25 Août 1993

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS