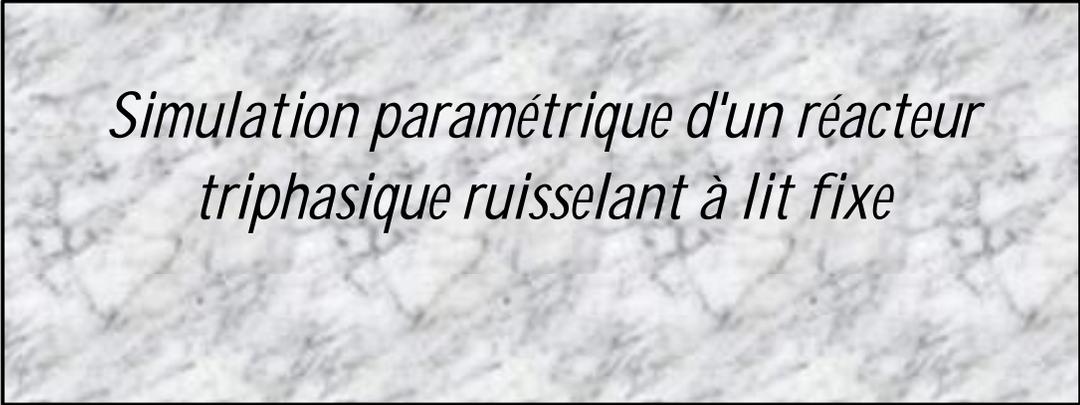


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Mentouri Constantine

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme
de Magister

CHIMIE INDUSTRIELLE
Thème



Simulation paramétrique d'un réacteur
triphase ruisselant à lit fixe

Présenté par

Djaballah Mohamed Larbi

Année universitaire : 2006

Sommaire

Nomenclature

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Les réacteurs triphasiques à lit fixe.....	3
I / Hydrodynamique.....	3
I.1. Les régimes d'écoulement.....	4
I.2. Perte de charge.....	7
I.3. La rétention liquide.....	12
I.3.1. Les techniques de mesure.....	12
I.3.2. Analyse bibliographique.....	14
I.4. Distribution radiale du liquide.....	17
II / Mouillabilité et Taux de mouillabilité	21
II.1. Phénoménologie du mouillage.....	21
II.2. Techniques de mesure du taux de mouillage en réacteur à lit fixe.....	23
II.3. Paramètres influant sur le taux de mouillage.....	29
II.4. Modélisation du taux de mouillage	30
a- Approche déterministe	30
b- Approche probabiliste	32
III / Phénomènes de transfert.....	33
III.1. Phénoménologie.....	33
III.2. Le transfert de matière à l'interphase	34
III.2.1. Le transfert de matière gaz-liquide	34
III.2.2. Le transfert de matière liquide-solide.....	36
Conclusion du chapitre.....	38

Chapitre II : Modélisation des réacteurs.....	39
I / Efficacité du catalyseur.....	39
I.1. Bilan de matière au niveau du grain.....	40
I.1.1. Mouillage interne complet	40
a / Les réactions limitées par le réactif gazeux.....	40
b / Les réactions limitées par le réactif de la phase liquide.....	41
c / Les réactifs présents dans les deux phases.....	41
I.1.2. Le mouillage interne partiel	42
I.2. Evaluation de l'efficacité.....	42
I.2.1. Le réactif limitant dans la phase gazeuse - mouillage interne complet.....	43
I.2.2. Le réactif limitant dans la phase liquide - mouillage interne complet	47
I.2.3. Le réactif limitant dans la phase gazeuse - mouillage interne partiel	51
II/ Modélisation des réacteurs.....	54
II.1. Analyse bibliographique.....	54
II.2. Modélisation.....	61
1 - Le réactif limitant dans la phase gazeuse.....	61
2 - Le réactif limitant est dans la phase liquide.....	64
Conclusion du chapitre.....	65
Chapitre III : Résultats de la simulation et Interprétations.....	66
I / Conditions de simulation.....	66
II / Modélisation.....	67
III / Résultats et interprétations.....	68
III.1. Influence du débit massique du gaz G.....	68
III.2. Influence du débit liquide massique L.....	70
III.3. Influence de la concentration à l'entrée.....	71
III.4. Influence de la concentration à l'entrée et du taux de mouillage.....	73
CONCLUSION.....	74

Organigramme de l'algorithme de calcul

Références Bibliographiques

Résumé

Nomenclature

Nomenclature

Lettres latines

a_d	Aire statique-dynamique pour le transfert de masse par unité de volume du réacteur, m^{-1}
a_p	Aire de la particule par unité de volume du réacteur, m^{-1}
B_0	Perméabilité visqueuse du milieu poreux
Bi_g	Nombre de Biot pour le transfert de masse gaz-solide
Bi_L	Nombre de Biot global pour le transfert de masse gaz-liquide-solide
Bi_l	Nombre de Biot pour le transfert de masse liquide-solide
\tilde{Bi}	$Bi/(n+1)$ Nombre de Biot modifié
C	Concentration du réactif, $kmole/m^3$
C^*	Concentration du réactif dans le liquide en équilibre avec la phase gazeuse
D	Coefficient de diffusion moléculaire, m^2/s
D_e	Coefficient de diffusion effective, m^2/s
D_{Ke}	Coefficient de diffusion effective de Knudsen, m^2/s
Da	$kZ(1-e_L)U_l$, nombre de Damkohler
d_p	Diamètre de la particule, m
E^A	Energie d'activation d'adsorption, $kcal/kmole$
E^D	Energie d'activation de la diffusivité à la surface, $kcal/kmole$
$E\&$	Nombre d'Eotvos
f	Efficacité de mouillage externe
f_i	Efficacité de mouillage interne
H	Constante d'Henry, $Nm/kmole$
h_d	Rétention dynamique
h_r	Rétention statique externe
K_j	Constante d'équilibre d'adsorption
K_L	Coefficient du transfert de matière gaz-liquide-solide, m/s

K_p	Coefficient de partition d'équilibre
K_r	Réduction fractionnelle de diffusivité
k	Constante de la vitesse de réaction (surface mouillée), $(\text{m}^3 / \text{kmole})^{\text{m}-1} \text{s}^{-1}$
k^G	Constante de la vitesse de réaction (surface sèche), $(\text{m}^3 / \text{kmole})^{\text{m}-1} \text{s}^{-1}$
k_g	Coefficient de transfert de matière gaz-solide, $\text{kmole} / \text{N s}$
k_g'	Coefficient de transfert de matière gaz-liquide dans le milieu gazeux, $\text{kmole} / \text{N s}$
k_l	Coefficient de transfert de matière liquide-solide, m / s
k_l'	Coefficient de transfert de matière liquide-solide dans le milieu liquide, m/s
k_l^{ds}	Coefficient de transfert de matière statique-dynamique, m / s
L	Charge du liquide, $\text{kg} / \text{m}^2 \text{s}$
L_c	Longueur caractéristique de la particule, m
M	Saturation du liquide à l'entrée du réacteur
m	Ordre de la réaction
N, N^D, N^V, N^S	Flux molaires : total, diffusion, visqueux, surface, $\text{kmole} / \text{m}^2 \text{s}$
n	Direction normale, m
P	Pression totale, N / m^2
p	Pression partielle, N / m^2
Q	Débit volumique de l'écoulement, m^3 / s
R	Constante des gaz, $\text{kcal} / ^\circ\text{K kmole}$ ou $\text{N m} / ^\circ\text{K kmole}$
R_G, R_g, R_g'	Vitesses de transfert de matière : gaz-liquide-solide, gaz-solide, gaz-liquide dans le milieu gazeux, $\text{kmole} / \text{m}^3 \text{s}$
R_l, R_l'	Vitesses de transfert de matière : liquide-solide, gaz-solide, gaz-liquide dans le milieu liquide, $\text{kmole} / \text{m}^3 \text{s}$
R_V	Rapport des vitesses de réaction entre les régions sèche et mouillée
r_V	Vitesse de réaction par unité de volume, $\text{kmole} / \text{m}^3$
S	Surface externe de la particule, m^2
T	Température, $^\circ\text{K}$
t	Temps de séjour, s
U	Vitesse superficielle, m / s
x_A	Taux de conversion
x, y	Fractions molaires
Z	Longueur du réacteur, m
z	Coordonnée axiale, m

Lettres Grecques

a_d, a_s	Fraction statique, dynamique de la surface de la particule
g	Fraction dynamique de la région mouillée
d	Densité, kg/m ³
e	Porosité de la particule
e_l	Degré de vide du lit
h	Facteur d'efficacité interne
\bar{h}	Facteur d'efficacité global pour une particule complètement couverte de liquide ou de gaz
h'	Facteur d'efficacité modifié pour le réactif limitant dans la phase liquide
h_0	Facteur d'efficacité global pour une particule partiellement mouillée
h_R	Facteur d'efficacité global à l'échelle du réacteur
l	Rapport du diamètre moléculaire au diamètre poreux
Λ	$f / (n + 1)$, module de Thiele modifié, généralisé par la géométrie
Λ^m	$\Lambda [(m + 1) / 2]^{1/2}$, module de Thiele modifié, généralisée par géométrie et de l'ordre de la réaction
$(\Lambda^m)'$	$[f' / (n + 1)] [(m + 1) / 2]^{1/2}$, module de Thiele modifié, généralisé par géométrie et l'ordre du réactif limitant dans la phase liquide
m	Viscosité, kg / m.s
n	Facteur géométrique, 0 pour plan ; 1 pour cylindre ; 2 pour une sphère
s	Tension de surface, N / m
t	Tortuosité
f	Module de Thiele
f'	f / f' , module de Thiele modifié pour le réactif limitant dans la phase liquide

Indices

b	Conditions au Coeur
d	Surface sèche
g	Phase gazeuse
i	Valeur à l'interphase
j, k	Espèces
l	Phase liquide
s	Valeur à la surface
w	Surface mouillée
d	Valeur de la région dynamique
ds	Valeur de l'inter-région statique-dynamique
e	Valeur de sortie
G	Phase gazeuse ou valeur de la région sèche
L	Phase liquide ou valeur de la région mouillée
0	Valeur d'entrée
s	Valeur de la région statique
S	Surface du pore
-	Adimensionnel

Nombres adimensionnels

Bi	Nombre de Biot, $Bi = \frac{k_{LS} r_P}{D_{e0}}$
Pe	Nombre de Peclet, $Pe = \frac{LV_{LS}}{e_L D_{ax}}$
Ga	Nombre de Galilée du liquide, $Ga = \frac{r_L^2 g d_P^3}{m_L^2}$
Sh	Nombre de Sherwood, $Sh = \frac{k_{LS} d_P}{D_{ax}}$
Sc_L	Nombre de Schmidt liquide, $Sc_L = \frac{m_L}{r_L D_{ax}}$
We	Nombre de Weber, $We = \frac{r V_{FS}^2 d_P}{g}$
Fr	Nombre de Froude, $Fr = \frac{V_{LS}^2}{g d_P}$

INTRODUCTION

Les réacteurs catalytiques triphasiques ruisselants à lit fixe (Trickle Bed) sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière en particulier dans l'hydrocraquage, l'hydrodésulfuration des coupes lourdes du pétrole, l'hydrogénation ou encore dans le traitement des eaux ou d'effluents gazeux ainsi que certaines réactions d'oxydation catalytique.

Les performances de ce type de réacteurs sont étroitement liées aux cinétiques des réactions mais surtout à l'hydrodynamique du milieu et des phénomènes de transfert de matière entre les différentes phases en présence. En particulier le milieu ambiant entourant les particules de catalyseur n'est pas totalement homogène et présente une hétérogénéité due au fait que ces particules sont soit uniquement en contact avec l'une des deux phases ou partiellement mouillées. Cette différence a alors une répercussion directe sur les performances du réacteur. La quantification de ce phénomène, appelé la mouillabilité, par son taux de mouillabilité est fondamentale pour la conception, la modélisation ou encore la simulation de ce type de réacteur.

Ainsi en s'appuyant sur la réaction d'oxydation de l'éthanol (la phase liquide) par de l'oxygène (la phase gazeuse) qui se déroule en présence de catalyseur solide, on a élaboré une simulation paramétrique afin de déterminer les performances d'un réacteur dans lequel la mouillabilité intervient et d'en déterminer les paramètres influant.

Le travail présenté comporte trois chapitres.

Le premier chapitre porte sur l'hydrodynamique des contacteurs triphasiques où sont définis et décrit les régimes d'écoulement, les rétentions liquides et gazeuse et le phénomène de mouillabilité des particules. Des relations permettant d'évaluer ces différentes grandeurs sont présentées.

Le second chapitre traite des phénomènes de transfert et de leurs descriptions en fonction de l'état de mouillabilité ou non des particules, ainsi que de l'efficacité des particules de catalyseur. Une analyse bibliographique modèles de ce type de réacteurs est présentée.

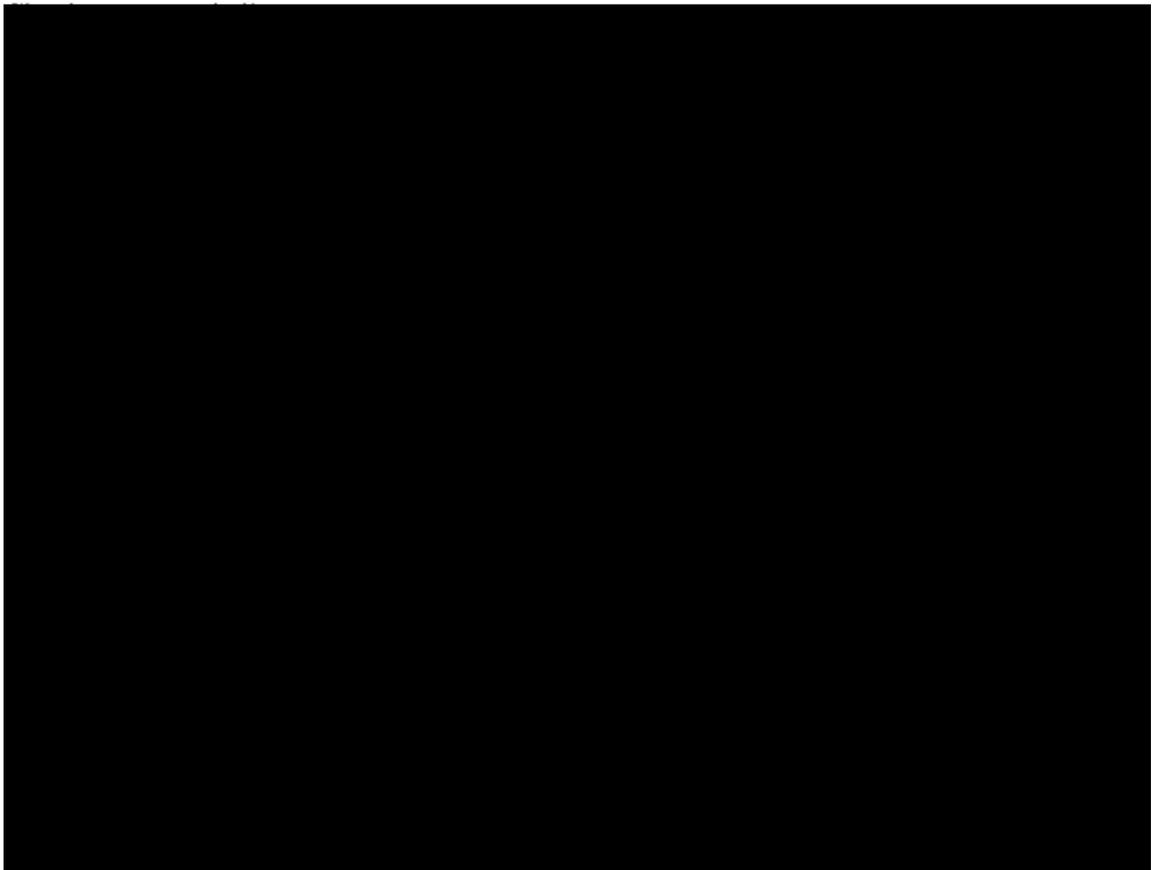
Finalement au niveau du dernier chapitre sont présentés les résultats d'une simulation paramétrique de l'oxydation de l'éthanol en acide acétique en présence d'oxygène pur dans un réacteur triphasique catalytique. Les résultats de cette discrimination paramétrique sont interprétés montrant l'influence du taux de mouillabilité et du débit liquide sur les performances de ce type de réacteurs. Le travail est terminé par une conclusion de ce travail.

CHAPITRE I

LES REACTEURS TRIPHASIQUES A LIT FIXE

I/ HYDRODYNAMIQUE :

Les écoulements dans un réacteur triphasique à lit fixe se présentent sous différentes configurations. Les deux phases fluides peuvent être en écoulement co-courant ascendant ou descendant, à contre courant ou encore croisé. La Figure 1 présente ces configurations.



Dans le cadre de cette étude on s'est intéressé au cas d'un contacteur triphasique à lit fixe avec deux phases fluides, l'une liquide et l'autre gazeuse, toutes deux en écoulement descendant. Ce type de réacteur est appelé réacteur ruisselant (trickle bed en anglais).

I.1 / Les régimes d'écoulement :

L'interaction entre les phases dans un réacteur à lit fixe se traduit par l'existence de différents régimes d'écoulement qui dépendent de la vitesse et des propriétés chimiques des phases fluides, ainsi que des propriétés géométriques et physico-chimiques des particules solides.

Il est important de noter que la surface de contact entre phases varie fortement suivant le régime d'écoulement. Pour mieux comprendre les mécanismes de transfert entre les phases dans un réacteur à lit fixe il est indispensable de pouvoir identifier et de déterminer leurs frontières.

Plusieurs travaux portant sur la description des différents régimes et sur la détermination des zones de transition ont été réalisés.

Les régimes d'écoulement, quand les deux phases s'écoulent en co-courant vers le bas à travers le lit de particules, sont fonction des vitesses d'écoulement des deux phases, de la forme géométrique et de la taille des particules catalytiques, ainsi que des propriétés du fluide. On distingue des régimes d'écoulement ruisselant, pulsé, pulvérisé et à bulles.

Dans la plus grande partie des travaux où les deux phases s'écoulent vers le bas, les régimes d'écoulement ont été représentés en fonction seulement des vitesses d'écoulement du liquide et gaz. Les limites des régimes d'écoulement ont été obtenues en terme de vitesses superficielles d'écoulement massique du gaz et du liquide. Les représentations graphiques des écoulements, en vue de limiter les différents régimes d'écoulement, ont été réalisées en portant les débits massiques du gaz (G_g) en fonction du débit massique du liquide (G_l) ou encore en portant le rapport G_l/G_g en fonction de G_g . Sato et coll [1] ont noté que la limite entre l'écoulement continu de la phase gazeuse et l'écoulement pulsé se déplace aux basses vitesses d'écoulement du liquide et se retourne aux vitesses élevées quand la taille des particules augmente.

Charpentier et Favier [2] et Morsi et coll [3] ont introduit les effets de la densité, la viscosité, la tension de surface et la nature moussante du liquide pour définir les limites des régimes d'écoulement et en représentant les plans d'écoulement en utilisant les coordonnées de Baker. Ces résultats ont été utilisés et corrélés par Shah [4] ainsi que Gianetto et coll. [5] en incluant le degré de vide du lit.

Ils ont représenté leurs résultats sur un graphe comportant à la fois les systèmes moussants et non moussants. Ils notent que le régime pour les liquides non moussants diffère beaucoup de celui des liquides moussants et que les paramètres physiques, tels que la densité, la viscosité et la tension superficielle ne sont pas suffisants pour définir le système moussant dans les coordonnées de Baker. D'autre part ils remarquent aussi que la mouillabilité de l'ensemble catalytique a un effet important sur la transition de l'écoulement ruisselant à l'écoulement pulsé.

Talmor [6] a présenté des plans d'écoulement pour les liquides moussants et non moussants en utilisant le rapport du volume superficiel du gaz à celui du liquide en fonction du rapport des forces d'entraînement et de résistance. Pour deux phases en écoulement vers le bas, les forces d'entraînement correspondent à la gravitation et à l'inertie, quant aux forces de résistances elles sont proportionnelles à la viscosité et la tension de surface.

Le rapport de ces deux forces peut donc être exprimé par une forme adimensionnelle :

$$\frac{\text{Force d'entrainement}}{\text{Force de résistance}} = \frac{1 + \frac{1}{F_r}}{\frac{1}{R_e} + \frac{1}{W_e}}$$

Les variables qui influent sur ce rapport de forces sont la taille du garnissage et sa forme, les vitesses superficielles massiques du gaz et du liquide, la densité, la viscosité et la tension de surface du liquide. Quant au diamètre du lit et son poids, ils n'ont pas d'effet sur les régimes d'écoulement.

En extension au travail de Chou et Al [7] sur des solutions aqueuses d'alcool, Clements et Halfacre [8] ont étudié la solution aqueuse Air-isopropane (0 - 48% en poids) et ont comparé les plans d'écoulement de Charpentier et Favier [2] et les plans de Talmor [6] par rapport à leurs données. Leur étude a montré que l'utilisation des plans de Talmor représente au mieux leur système par rapport aux plans de Charpentier et Favier et montre aussi l'influence dominante des propriétés d'interface sur les transitions du schéma d'écoulement et moussant dans le lit.

Ainsi on peut conclure que plusieurs régimes d'écoulement peuvent exister dans un réacteur triphasique, dépendant sur les vitesses d'écoulement du gaz et du liquide, la nature et la taille du garnissage, et la nature et les propriétés des phases liquide et gaz. Parmi ces régimes on peut citer le régime ruisselant, le régime brouillard, le régime à bulles, le régime pulsé.

- **Régime ruisselant :**

Ce régime est également appelé régime de faible interaction car le gaz et le liquide s'écoulent séparément sans influence de l'un sur l'autre, sauf à pression élevée (Wammes et coll [9]). Suivant son débit, le liquide s'écoule sur le solide sous forme de film, de filets ou de gouttelettes : cette texture d'écoulement a été décrite par Lespinasse [10] puis par Charpentier et coll. [11, 12] qui ont montré que l'écoulement ruisselant sur les garnissages des colonnes d'absorption était hétérogène et pouvait être considéré comme la distribution spatiale de structures isotropes, les films, et anisotropes, les ruisselets et de gouttes. Dans les trickle-beds, les gouttes sont probablement absentes. Par contre, des films, des poches de liquide quasi stagnantes et peut-être des ruisselets

Les réacteurs triphasiques à lit fixe

existent. Le gaz occupe quant à lui l'espace inter-granulaire et constitue la phase continue. Ce régime est également caractérisé par de faibles vitesses superficielles de liquide (1 à 10 mm/s) et d'assez fortes vitesses superficielles de gaz (1 à 100cm/s). Dans ce régime, on distingue encore deux régions. Lorsque les vitesses de liquide sont très faibles (<10mm/s, valeur limite généralement admise), une partie du catalyseur n'est pas mouillée, ce qui peut limiter l'évacuation de la chaleur produite par des réactions exothermiques, diminuer le transfert de matière liquide-solide et augmenter le transfert direct du gaz vers le catalyseur, donc modifier les performances du réacteur. Ce régime se nomme régime ruisselant à mouillage partiel. Lorsque la vitesse de liquide augmente, la surface mouillée augmente jusqu'à ce que le catalyseur soit complètement recouvert par un film liquide, ce qui correspond au régime ruisselant à mouillage total.

- **Régime pulsé :**

A partir du régime ruisselant, en augmentant les débits de gaz et/ou de liquide, on atteint les régimes de fortes interactions comme le régime pulsé. Ce régime est caractérisé par le passage successif de poches riches en gaz, des films de liquide recouvrant néanmoins la surface du solide, et de bouchons riches en liquide qui contiennent des petites bulles de gaz. Ce régime étant relativement instable, il est peu utilisé industriellement.

- **Régime brouillard :**

Pour les faibles débits de liquide et les très forts débits de gaz, le régime brouillard apparaît. Du fait de l'importance des forces de cisaillement exercées par le gaz sur le liquide, de petites gouttes de liquide sont entraînées par le gaz et forment un brouillard.

- **Régime à bulles :**

Ce régime se manifeste pour de fortes vitesses de liquide et de faibles vitesses de gaz. Des bulles de gaz légèrement allongées sont dispersées dans la phase liquide qui devient alors la phase continue. Si l'on augmente le débit gazeux, la forme des bulles devient de plus en plus irrégulière.

La Figure 2 représente la séparation entre les différents régimes en fonction des débits des phases liquides et gazeuses.

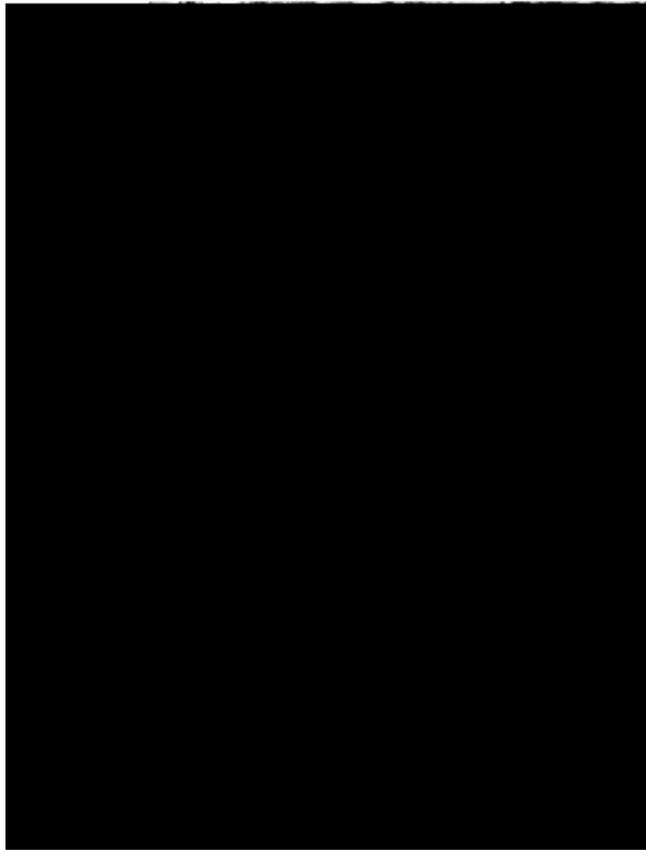


Figure 2 : Carte des régimes d'écoulement en réacteur à lit fixe à co-courant descendant d'après Charpentier [114].

La plupart des cartes ont été établies à pression atmosphérique. Or, certains auteurs tels que Wammes et coll [13] ont montré que la pression avait une influence non négligeable sur les transitions de régimes. En effet, la transition entre régime ruisselant et régime pulsé est obtenue à vitesse de liquide plus importante pour la même valeur de la vitesse de gaz lorsque l'on travaille à pression élevée. Larachi et coll [14] ont donc proposé de modifier les coordonnées de Charpentier en introduisant un facteur correctif noté Φ pour tenir compte de l'effet de la masse volumique du gaz et donc de la pression.

I.2/ Perte de charge :

L'énergie à fournir pour mettre en mouvement les deux phases est d'autant plus importante que la perte de charge à travers le lit est forte. C'est un paramètre clé dans la conception et l'exploitation des réacteurs à lit fixe. La perte de pression est la somme de deux composantes : la composante statique, liée au poids des fluides et la composante dynamique.

a) Modèles de perte de pression :

De nombreux auteurs ont développé des modèles et des corrélations, principalement à pression atmosphérique, pour calculer la perte de charge le long d'un réacteur ruisselant. Trois approches sont identifiées :

• **Corrélations de type Lockhart –Martinelli :**

L'approche proposée par Lockhart et Martinelli [15] permet initialement de représenter la perte de charge d'un écoulement gaz-liquide à travers une conduite horizontale. Elle relie la perte de charge diphasique aux pertes de charge monophasiques de chacune des deux phases aux débits de l'écoulement diphasique.

D'abord Larkin et coll [35], en s'appuyant sur une importante base de données, a donné le premier une corrélation fiable et largement utilisée pour les réacteurs commerciaux. Elle met en corrélation la dissipation totale d'énergie des deux phases passant à travers le réacteur avec les dissipations d'énergie des deux phases individuelles et s'exprime par :

$$\text{Log}_{10} \frac{d_{LG}}{d_L + d_G} = \frac{K_1}{(\text{Log}_{10} X)^2 + K_2}$$

K_1, K_2 : Constantes égales respectivement à 0,416 et 0,666.

et $X = \left(\frac{d_L}{d_G} \right)^{1/2}$ avec : d_L : Dissipation d'énergie de la phase liquide.

d_G : Dissipation d'énergie de la phase gazeuse.

d_{GL} : Dissipation d'énergie des deux phases.

Larkin et coll [35] définissent alors le gradient de pression des deux phases comme suit :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{LG} = d_{LG} - r_M$$

Où :
$$r_M = e_L \cdot r_L + (1 - e_L) \cdot r_G$$

Les corrélations de Charpentier [16], Rao [17] ou encore Midoux [18] pour le lit fixe arrosé sont basées sur ce principe.

Pour pouvoir les utiliser, il est donc indispensable de connaître les pertes de charge des écoulements monophasiques, qui sont généralement calculées par l'équation d'Ergun [19].

- **Corrélations basées sur les variables de fonctionnement du réacteur et les caractéristiques du milieu granulaire :**

Alors que les relations précédentes faisaient intervenir les pertes de pression monophasiques, les corrélations de cette famille utilisent des nombres adimensionnels basés sur les variables opératoires du réacteur, les propriétés physiques des phases fluides et les caractéristiques du lit granulaire. Les corrélations de Turpin et Huntington [20], Specchia et Baldi [21], et Sai et Varma [22] sont de ce type.

Un peu comme les modèles de la famille précédente, ces corrélations sont établies sur un domaine expérimental limité, et sont difficilement extrapolables aux conditions industrielles.

- **Modèles semi-empiriques basés sur la loi d'Ergun :**

Les modèles de ce dernier groupe sont basés sur l'adaptation de l'équation d'Ergun [19] aux écoulements diphasiques gaz-liquide. Sweeney [23] a ainsi étudié un écoulement en régime ruisselant. Il a appliqué l'équation d'Ergun à chacune des deux phases fluides en considérant uniquement pour chacune d'entre elle la fraction de volume inter-granulaire occupée par la phase étudiée. Les deux coefficients d'Ergun doivent être déterminés expérimentalement pour chaque lit particulier et pour chaque fluide, impliquant des mesures de pertes de pression monophasiques. Holub et coll [24, 25] ont eu une approche phénoménologique en représentant l'espace vide entre les grains de catalyseur par une fente inclinée. Le liquide ruisselle sur les parois de la fente et le gaz s'écoule au centre, comme dans un écoulement ruisselant. La loi d'Ergun intervient dans la modélisation de la force d'interaction liquide-solide. Ce modèle, dont la forme est identique au modèle de Sweeney, fait intervenir deux paramètres à identifier expérimentalement. Dans ce type de modèle, les interactions entre phases fluides sont négligées. Attou et coll [26] ont également élaboré un modèle physique basé sur l'écriture des bilans de quantité de mouvement des deux phases et prenant en compte les forces d'interaction liquide/solide, gaz/liquide et gaz/solide. Ce modèle permet de prédire la perte de pression et la rétention liquide sans nécessiter l'identification de paramètres autres que les coefficients de l'équation d'Ergun. Ce type d'approche plus physique est intéressant, car il permet de faire intervenir le taux de mouillage dans l'expression des bilans de forces interfaciales.

b) Principales tendances :

La littérature donne les principales tendances suivantes quant à l'influence des paramètres opératoires sur la perte de pression diphasique :

La perte de pression augmente avec le **débit des fluides**, linéairement à faibles débits et suivant le carré du débit aux valeurs plus élevées. Généralement, selon Larachi [27] la perte de pression croît plus vite avec le débit de liquide qu'avec le débit de gaz.

Il apparaît également que l'influence du débit de gaz augmente à mesure que l'on augmente le débit de liquide comme noté par Al-Dahhan [28].

Lors de la transition d'un **régime d'écoulement** à un autre, il n'a été observé aucun changement brusque du comportement de la perte de pression.

Certains auteurs tels que Rao et coll [17] ou Sai et Varma [22] ont simplement noté que la perte de pression augmentait plus vite avec la vitesse des fluides dans le régime ruisselant que dans les autres régimes.

Le **sens de l'écoulement** n'a que très peu d'influence sur la perte de charge diphasique en régime de fortes interactions où les effets d'inertie des fluides sont largement prépondérants devant celui de la gravité comme signalé par Ellman et Coll [29] et Yang et coll [30]. Specchia et coll [31] et Larachi [14] ont ainsi constaté une influence limitée du sens de l'écoulement sur la perte de charge avec des conclusions cependant contradictoires.

Les tendances observées en lit fixe en écoulement monophasique sont confirmées en écoulement diphasique :

- La perte de pression augmente avec la **viscosité dynamique** d'après Sai et Varma [22], et avec la tension de surface du liquide.
- La **porosité du lit** a une influence importante sur la perte de pression. Une diminution de porosité de 2 % engendre une augmentation des pertes de pression proche de 15%.
- La perte de pression augmente quand le diamètre équivalent des particules diminue. La surface de contact liquide/solide augmente lorsque le diamètre des particules diminue, ce qui induit une augmentation des forces interfaciales liquide/solide.

Certains auteurs comme Ellman et coll [29] ou Wammes et coll [9] ont montré que la perte de pression augmentait avec la **pression de fonctionnement**, à vitesses superficielles de gaz et de liquide constantes. Cet effet est dû à l'augmentation de la masse volumique du gaz.

L'influence de l'**hystérésis** de mouillabilité du catalyseur sur la perte de pression a été étudiée par certains auteurs comme Kan et Greenfield [32], Levec et coll [33] ou Lazzaroni et coll [34]. Ils ont montré qu'à débits massiques de liquide et de gaz fixés, la perte de pression était plus élevée

lorsque l'on travaillait à débit croissant de gaz plutôt qu'à débit décroissant. Par contre, ils ont relevé l'effet inverse pour le débit de liquide : la perte de pression est plus faible lorsque le débit de liquide est progressivement augmenté au lieu d'être progressivement diminué. Les travaux de Larachi [27] et Wammes et coll [9] n'ont montré aucun effet d'hystérésis.

Le Tableau 1 regroupe des corrélations, parmi celles les plus connues et les plus utilisées suivant des conditions bien déterminées, exprimant les pertes de charge.

Auteurs	Relation	Conditions d'utilisation
Larkins et coll [35].	$\log\left(\frac{d_{LG}}{d_L + d_G}\right) = \frac{0.416}{(\log \bar{x})^2 + 0.666}$ $0.05 \leq \bar{x} = (d_L / d_G)^{0.5} < 30$	Sphères de verre 3 mm, Raschig rings 9 mm et sphères stoneware 9mm. Systèmes non moussants pour tous les régimes hydrodynamiques.
Turpin et Huntington [20]	$\ln f_{LG} = 7.96 - 1.34 \ln Z + 0.0021(\ln Z)^2 + 0.0078(\ln Z)^3$ $f_{LG} = d_{LG} D_e / 2U_G^2 r_G$ $D_e = \frac{2}{3} D_P \frac{e}{1-e}$ $0.2 < Z = (\text{Re}_G)^{1.167} / (\text{Re}_L)^{0.767} < 500$	Plaque d'alumine de 7.5 à 8.1mm Mélange Air-eau pour tous les régimes hydrodynamiques.
Sato et coll. [38]	$\log\left(\frac{d_{LG}}{d_L + d_G}\right) = \frac{0.70}{[\log(\bar{x}/1.2)]^2 + 1}$ $0.1 < \bar{x} < 20$ $\left(\frac{d_{LG}}{d_G}\right) = 1.30 + 1.85(\bar{x})^{-0.85}$	Sphères de verre 2.5 à 24.3 mm. Mélange Air-eau pour tous les régimes hydrodynamiques.
Midoux et coll [18]	$\left(\frac{d_{LG}}{d_L}\right)^{0.5} = 1 + \frac{1}{x} + \frac{1.14}{(\bar{x})^{0.54}} \quad 0.1 < \bar{x} < 80$	Sphères catalytiques et de verre 3mm et des cylindres catalytiques 1.8 x 6 et 1.4 x 5 mm Systèmes non moussants pour tous les régimes hydrodynamiques et des systèmes moussants pour les régimes à faible interaction.

<p>Specchia et Baldi [21]</p>	$\left(\frac{x_{LG}}{x_L}\right)^{0.5} = 1 + \frac{1}{x} + \frac{6.55}{(\bar{x})^{0.43}}$ $0.05 < \bar{x} = (x_L / x_G)^{0.5} < 100$ $x_{LG} = \frac{1}{e} \left[\frac{G_L}{r_L} + \frac{G_G}{r_G} \right] \left(\frac{\Delta H}{\Delta Z} \right)_{LG} + \frac{G_L + G_G}{e r_e}$ $x_L = \frac{G_L}{e} \left[\frac{1}{r_L} \left(\frac{\Delta H}{\Delta Z} \right)_L + \frac{1}{r_e} \right]$ $x_G = \frac{G_G}{e} \left[\frac{1}{r_G} \left(\frac{\Delta H}{\Delta Z} \right)_G + \frac{1}{r_e} \right]$ $d_{LG} = k_1 \frac{1 - e(1 - e - e_{dL})^2}{e^3(1 - e - e_{dL})^3} r_G U_G$ $+ k_2 \frac{1 - e(e - e_{dL})}{e^3(1 - e - e_{dL})^3} r_G U_G^2$ $\ln f_{LG} = 7.82 - 1.30 \ln(Z / y^{1.1}) - 0.0573 \ln(Z / y^{1.1})^2$ $0.6 < Z / y^{1.1} < 500$ $y = \frac{s_{eau}}{s_L} \left[\frac{m_L}{m_{eau}} \left(\frac{r_{eau}}{r_L} \right)^2 \right]^{1/3}$	<p>Sphères catalytiques et de verre 3mm et des cylindres catalytiques 1.4 x 5mm. Systèmes moussants pour le régime à forte interaction.</p> <p>Sphères de verre 6mm, cylindres de verre 5.4 x 5.4 et 2.7 x 2.7, et 6.4, 10.3 et 22 mm de Raschig rings. Systèmes moussants et non moussants pour le régime à faible interaction</p> <p>Sphères de verre 6 et 3 mm, cylindres de verre 5.4 x 5.4 et 2.7 x 2.7 mm, 6.4, 10.3 et 22 mm de Raschig rings. Systèmes moussants et non moussants pour le régime de forte interaction.</p>
-------------------------------	---	--

Tableau.1 Corrélations des pertes de charge pour l'écoulement de deux phases à co-courant descendant dans les lits fixes.

1.3 / La rétention liquide :

La **rétention liquide** est un paramètre important pour caractériser l'hydrodynamique d'un réacteur à lit fixe. Elle influe sur le contact liquide–solide, le taux de mouillabilité des particules, les transferts de matière et de chaleur et évidemment le temps de séjour du liquide dans le réacteur.

1.3.1. Les techniques de mesure :

La littérature propose plusieurs techniques de détermination des composantes de la rétention {Attou et Boyer [26]} :

- **La méthode gravimétrique :** le réacteur est pesé en lit noyé de liquide et à sec, la différence correspondant au volume vide total. En comparant le poids du lit noyé de liquide et en

fonctionnement triphasique, la rétention externe peut être déterminée. Après drainage du lit, cette méthode permet également d'accéder à la valeur de la rétention statique. Mais elle se heurte au problème du poids important des organes auxiliaires et de la précision de la mesure pour les grosses colonnes.

- **La méthode volumétrique** : l'alimentation et le soutirage du liquide sont coupés simultanément. Le volume de liquide récupéré par drainage du lit donne accès à la rétention dynamique.
- **Le traçage de la phase liquide** : cette technique repose sur l'analyse de la distribution de temps de séjour du liquide, et est donc très sensible à la qualité de la distribution de ce dernier. En supposant que l'écoulement peut être décrit par un modèle piston-dispersif et que le transfert de matière avec les zones stagnantes est très lent, le moment d'ordre 1 de la distribution, permettrait alors d'accéder à la rétention dynamique (la contribution des zones stagnantes étant négligée car présente seulement dans la traînée, et noyée dans le bruit du signal).
- **La méthode conductimétrique** : La conductivité électrique du lit traversé par le liquide est fonction de la rétention totale. Mais cette technique ne peut être utilisée qu'en écoulement à bulles et en présence d'un liquide électrolytique.
- **La méthode gammamétrique** : L'atténuation d'un rayonnement de photons gamma est mesurée au travers du réacteur en écoulement gaz/liquide et après drainage. Cette technique permet d'évaluer la rétention liquide dynamique, connaissant l'atténuation du rayonnement dans un réacteur drainé (Boyer et Fanget [47]).
- **L'Imagerie à Résonance Magnétique** : Cette technique, permet de déterminer la répartition de la rétention suivant des sections de lit catalytique (Gladden et coll [115]).

L'interprétation des résultats reste très délicate avec des particules poreuses, car la queue de signal est due à la fois aux zones stagnantes et à la diffusion du traceur dans les pores, les distributions étant très étalées et l'estimation précise du temps de séjour difficile. La méthode volumétrique est relativement simple de mise en œuvre mais il est très difficile de savoir si le volume de liquide recueilli correspond bien à la rétention dynamique. Yang et coll [46] présentent les avantages et inconvénients de ces différentes méthodes dans un article très complet.

I.3.2. Analyse bibliographique :

La rétention liquide totale dans une colonne à lit fixe est représentée par la **rétention liquide statique** et **opératoire**. La rétention liquide statique est équivalente à la fraction du liquide retenu dans le volume poreux du catalyseur et son garnissage suite à son remplissage et après la vidange du réacteur. La rétention liquide opératoire correspond à la fraction de liquide extérieur aux particules catalytiques. Elle dépend des vitesses d'écoulement du liquide et du gaz, des propriétés et de la nature du garnissage catalytique. Shah [4] et Gianetto et coll [5] ont corrélé les pertes de charge ainsi que la rétention liquide. Morsi et coll [36] ont présenté des corrélations pour les liquides non moussants, moussants et visqueux pour des régimes de basses et fortes interactions.

La rétention statique externe résulte de l'équilibre entre les forces de la tension de surface et des effets de gravitation et dépend fortement du type du garnissage, de la taille des particules, et la nature du liquide. Dans les garnissages poreux la rétention statique est la équivalente aux contributions internes (le liquide contenu dans le volume poreux) et externes. La rétention intra particulaire peut être plus petite que le volume poreux ceci étant dû à la faible distribution radiale du liquide ou à la vaporisation du liquide dans les réactions de forte exothermique. La rétention liquide statique est habituellement corrélée par le nombre Eotvos ($Eo = r_L \cdot g \cdot D_p^2 / S_L$) où D_p est le diamètre nominal de la particule. La corrélation de Van Swaay et coll. indique qu'un petit diamètre de particule ainsi qu'une faible densité du fluide et une tension de surface élevée donnent une rétention liquide statique élevée. Généralement, pour un faible Eo ($Eo < 4$) la rétention liquide statique reste essentiellement indépendant de Eo . Pour ($Eo > 4$), la rétention liquide statique évolue inversement à Eo . La corrélation indique aussi que pour un matériau poreux la rétention liquide est plus élevée par rapport à un matériau non poreux.

On distingue à travers la littérature, deux types de corrélations pour exprimer la rétention liquide dynamique et totale. Certains auteurs ont donné la rétention liquide en fonction de la vitesse du liquide et des propriétés du fluide en faisant intervenir les nombres adimensionnels sous la forme suivante :

$$e_{dL} = a \cdot (Re_L)^b \cdot (Ga_L)^d \cdot (a_t \cdot D_p)^h$$

Les valeurs de a , b , d et h sont obtenues par discrimination des résultats expérimentaux et sont différents suivant les auteurs.

D'autres auteurs ont exprimé la rétention liquide en fonction du paramètre de Lockhart-Martinelli ($\Delta P_L / \Delta P_G$). Parmi les corrélations utilisant le paramètre de Lockhart-Martinelli, ou un équivalent, on peut citer celles de Abbott et Moore [37], de Larkins [35], de Sato et Toda [38].

Midoux et coll [18] ont quant à eux donné une corrélation applicable aux hydrocarbures moussants et non moussants.

Des modèles théoriques ont été développés parmi lesquels ceux de Hutton et Leung [39], de Reynier et Charpentier [40], de Clements et Schmidt [41] et de Matsuyra et coll [42]. Notons que Hutton et Leung, ainsi que Matsuyra et coll, ont établi une relation entre les pertes de charge et la rétention liquide pour des régimes d'écoulement du liquide différents (à faible et à grande vitesse d'écoulement). Des corrélations similaires ont été aussi développées par Specchia et Baldi [21] pour les systèmes moussants et non moussants.

D'autres travaux sont à signaler portant sur l'influence de certains paramètres sur la rétention liquide et/ou la perte de charge. Ainsi Kan et Greenfield [43, 44] ont étudié l'influence de la taille des particules sur la rétention et la perte de charge. Les résultats obtenus correspondent assez bien aux relations de Specchia et Baldi [21].

La rétention statique n'est pas affectée par les débits de gaz et de liquide et par la viscosité du liquide. Par contre, selon Ortiz-Arroyo et coll [45] l'affinité liquide/solide tient un rôle important. En effet, lorsque l'angle de contact augmente, la rétention statique augmente, les ménisques de liquide étant plus volumineux.

La rétention liquide dynamique augmente avec le **débit de liquide** et diminue quand le **débit de gaz** augmente (Larachi [27]). La majorité des auteurs dont Yang [46] et Boyer et Fanget [47] montrent que l'effet du débit de liquide est beaucoup plus marqué que celui du débit de gaz.

La rétention dynamique croît avec la **viscosité dynamique** du liquide à débits de gaz et de liquide fixés (Ellman et coll [48]), le frottement liquide-solide augmentant, le film s'écoule plus lentement. Par contre, la rétention dynamique diminue lorsque la **tension de surface** augmente.

Mills et Dudukovic [49] ont exprimés à travers une corrélation la rétention liquide en s'appuyant sur des résultats expérimentaux obtenus en utilisant un traceur.

De façon générale les corrélations citées plus haut ont été obtenues pour des nombres de Reynolds compris entre 0.3 et 3000 et un nombre de Galilée variant entre 14 et 320 et des particules dont le diamètre est compris entre 0.4 et 5 mm. A la fois, les liquides moussants et non moussants ont été étudiés. Quoiqu'il y ait des différences importantes dans les hypothèses des différentes corrélations, qualitativement toutes indiquent que la rétention liquide, dans le cas d'écoulement ruisselant, augmente avec la vitesse du liquide et elle est essentiellement indépendante de la vitesse d'écoulement du gaz. D'autre part bien que le résultat ne soit pas totalement significatif, une augmentation de la taille des particules montre une diminution de la rétention liquide. En outre une augmentation du nombre de Galilée Ga_L engendre une diminution de la rétention liquide. Ce dernier résultat est considéré être indépendant de la tension de surface. Cette conclusion a besoin d'être

Les réacteurs triphasiques à lit fixe

vérifiée en vue de la dépendance observée des régimes d'écoulement et des pertes de charge sur la tension de surface. Le Tableau.2 regroupe certaines des corrélations exprimant la rétention liquide.

Auteurs	Corrélation
Mersmann (1972)	$\frac{e_{ls}}{e_B} = 3.7 \cdot 10^{-2} \left(\frac{r_L g / S_T}{a_P^2} \right)^n$
Sato et Al [1]	$\frac{e_{ls}}{e_B} = 0.185 a_t^{1/3} c^{0.22}$ $a_t = \frac{6(1 - e_B)}{d_P^*}$ $d_P^* = \frac{d_P}{1 + [4 d_P / 6 d_T (1 - e_B)]}$
Midoux et Al [18]	$\frac{e_l}{e_B} = \frac{0.66 c^{0.81}}{1 + 0.66 c^{0.81}} \quad \text{for} \quad 0.1 < c < 80$
Specchia et Baldi [21]	$\frac{e_l}{e_B} = 3.86 \text{Re}_L^{0.545} (Ga^*)^{-0.42} \left(\frac{a_P d_P}{e_B} \right)^{0.65} \quad \text{for} \quad 3 < \text{Re}_L < 470$ $Ga^* = \frac{d_P^3 r_L (g r_L + d_{gl})}{m_L^2}$ $\frac{e_{ld}}{e_B} = 0.125 \left(\frac{Z}{y^{1.1}} \right)^{-0.312} \left(\frac{a_P d_P}{e_B} \right)^{0.65} \quad \text{for} \quad 1 < \frac{Z}{y^{1.1}} < 500$ $\frac{e_{ld}}{e_B} = 0.0616 \left(\frac{Z}{y^{1.1}} \right)^{-0.172} \left(\frac{a_P d_P}{e_B} \right)^{0.65} \quad \text{for} \quad 0.6 < \frac{Z}{y^{1.1}} < 80$
Clements et Schmidt [41]	$e_{ld} = 0.111 \left(\frac{We_G \text{Re}_G}{\text{Re}_L} \right)^{-0.15}$ $e_{ld} = 0.245 \left(\frac{We_G \text{Re}_G}{\text{Re}_L} \right)^{-0.034}$ $\frac{e_{ld}}{e_B} = 0.84 \left(\frac{We_G \text{Re}_G}{\text{Re}_L} \right)^{-0.034}$
Ellmann et Coll [48]	$b_{LD} = 10^K$ $K = 0.001 - R / a^S$ <p style="text-align: center;"><i>Régime de faible interaction : $X_G > 1.2$</i></p> $a = X_L^{0.5} \text{Re}_L^{-0.3} \left(\frac{a d_h}{1 - e_B} \right)^{0.3}$ $R = 0.42 \quad S = 0.48$

Wammes et Coll [116]	$b_{LD} = 16.3 \left(\frac{r_L V_{LS} d_P}{m_L} \right)^c \left(\frac{g r_L^2 d_P^3}{m_L^2} \right)^d$ $c = \begin{cases} 0.36 & \text{si } Re_L < 11 \\ 0.55 & \text{si } Re > 15 \end{cases}, \quad d = \begin{cases} -0.39 & \text{si } Re_L < 11 \\ -0.42 & \text{si } Re_L > 15 \end{cases}$
Larachi et Coll [117, 118]	$\log_{10}(1 - b_{L_{ext}}) = -\frac{1.22 We_L^{0.15}}{Re_L^{0.20} X_G^{0.15}}$ $b_{L_{ext}} = 1 + \frac{J_{df} - V_{GS}}{V_{GS} + V_{LS}} \quad \text{où } J_{df} = A V_{GS}^b$
Alicilar et Coll [119]	$e_{L_{ext}} = 0.933 Fr_L^{0.33} + c$
Burghardt et Coll [109]	$e_{LD} = 1.125 \left(\frac{a d_P}{e_B^2} \right)^{0.30} (Re_G + 2.28)^{-0.10} \left(d_P \sqrt[3]{\frac{g P_L^2}{m_L^2}} \right)^{-0.5} \tanh \frac{48.9 Re_L^{0.41}}{\left(d_P \sqrt[3]{\frac{g P_L^2}{m_L^2}} \right)^{1.16}}$
Fu et Tan [120]	$b_{L_{ext}} = 1.505 Re_L^{0.29} Ga_L^{-0.32} d_h^{-0.22}$

Tableau .2 Expressions des rétentions liquides

1.4 / Distribution radiale du liquide :

La distribution du liquide apparaît comme un élément clé en réacteur à lit fixe en régime ruisselant. En effet, une mauvaise distribution peut entraîner une mauvaise utilisation du catalyseur, une désactivation rapide dans certaines régions ou même une instabilité thermique.

Il est essentiel d'avoir une bonne distribution radiale du liquide de façon à ce que toutes les particules catalytiques soient effectivement mouillées. Trois aspects importants de cette distribution peuvent être considérés :

§ La profondeur du lit nécessaire pour atteindre l'équilibre de la distribution du liquide. Cette profondeur dépend des vitesses du liquide et du gaz, des propriétés physiques du liquide, de la taille et la géométrie des particules, le diamètre de la colonne et spécialement la distribution de l'alimentation au sommet du lit.

§ L'équilibre de la distribution du liquide qui dépend sur les vitesses du gaz et du liquide, les propriétés physiques du liquide et la taille et la géométrie des particules.

§ L'écoulement rapide du liquide au voisinage de la paroi de la colonne qui est dû à la porosité élevée du lit dans cette région. Cela dépend sur les propriétés physiques du liquide, la géométrie de la particule est, particulièrement, sur le rapport du diamètre de la colonne à celui de l'ensemble catalytique.

Une diminution de la perte de charge et de la rétention liquide indique une augmentation de la mal-distribution mais ne permet en aucun cas une description quantitative de cette dernière (Marcandelli et coll [50]). Des sondes locales (thermiques ou optiques) sont souvent utilisées pour accéder à la distribution liquide à l'échelle du millimètre. La tomographie gamma est également utilisée pour accéder à la répartition des rétentions liquide et gaz suivant une section du lit catalytique et éventuellement pour quantifier les performances de différents distributeurs industriels (Toye [51] ; Boyer et Fanget [47]).

Ces mal-distributions, et notamment les écoulements préférentiels en paroi, sont réduits en présence de gaz et lorsque les **débits de liquide et de gaz** augmentent (Kundu et coll [52]). Borremans et coll. [53], en travaillant sur une colonne de 30 cm de diamètre munie de 9 collecteurs, ont observé que le facteur de mal-distribution était minimal pour une vitesse de liquide de l'ordre de 6 mm/s, vitesse qui correspondrait aussi à l'apparition du mouillage total du catalyseur. D'autres études expérimentales sont résumées par Herskowitz et Smith [54], Herskowitz et Smith [55], Specchia et coll [56] ainsi que Sylvester et Pitayagulsaru [57] ont noté que la distribution du liquide est uniforme à basses vitesses du liquide ($U_L < 0,9 \cdot 10^{-3}$ m/s pour l'eau) en augmentant la vitesse superficielle du liquide au-delà de 0.01 m/s avec aucun écoulement gazeux, Specchia et coll [56] ont mesuré un profil parabolique avec un minimum au centre de la colonne. Sylvester et Patayagulsaru [57] trouvent que la distribution du liquide est instable quand la vitesse superficielle du liquide est plus élevée que 0.01 m/s et celle du gaz est plus basse que 0,033 m/s.

Ng et Chu [58] ont mis en évidence l'importance du **distributeur** en montrant qu'une mauvaise distribution du liquide à l'entrée du réacteur conduit à la formation de zones du lit non irriguées par le liquide et donc complètement inutilisées. Marcandelli [59] a confirmé cette tendance. Toye [51] a également prouvé par tomographie à rayons X que l'effet du distributeur s'estompe lorsque l'on s'éloigne du sommet du lit.

Le **mode de remplissage** de la colonne, notamment pour les particules cylindriques, peut également entraîner une mauvaise distribution du liquide, particulièrement si les particules sont préférentiellement orientées dans une direction donnée. Al-Dahhan et coll [60] ont montré que l'ajout de fines particules non poreuses de diamètre 10 fois inférieur au diamètre des particules de

catalyseur permettait de limiter l'effet des hétérogénéités de remplissage du lit et donc d'améliorer la répartition du liquide sur la section du réacteur en augmentant le nombre de points de contact solide-solide et en favorisant le mouillage du lit. Toye [51] illustre par des images obtenues tomographie à rayons X l'étroite corrélation qui existe entre la distribution du solide et celle des films et des ruisselets.

Le degré de vide du réacteur est toujours plus élevé près de la paroi, le liquide a donc tendance à s'y écouler préférentiellement, ce qui peut limiter fortement les performances du réacteur. Ce phénomène dépend principalement du rapport diamètre de colonne sur diamètre de particules : plus ce rapport est élevé, et moins il y a d'écoulement préférentiel de liquide en paroi. De nombreux auteurs dont Hersowitz et Smith [55] ont montré qu'un rapport compris entre 12 et 25 limitait fortement **l'écoulement en paroi**. Kundu et coll [52] ont également montré que l'écoulement en paroi diminuait lorsque la tension superficielle et la masse volumique du liquide augmentaient. En effet, le film liquide est plus fin lorsque la tension de surface diminue et la distribution liquide est alors meilleure.

Ravindra et coll [61] ont également montré l'importance que pouvait présenter le **prémouillage** du lit sur la distribution du liquide. Les auteurs ont utilisé un lit rectangulaire chargé de particules de verre ou d'alumine poreuse. Le liquide coloré pouvait être alimenté par deux distributeurs différents : un réseau de capillaires ou un tube unique placé au centre du réacteur. Le fluide était récupéré en fond de colonne par plusieurs collecteurs. Ils ont constaté qu'un lit prémouillé conduisait à une répartition rapide et uniforme du liquide sur la section mais que l'effet du prémouillage était moins prononcé pour les particules poreuses. Par contre, un lit non prémouillé présentait de fortes hétérogénéités radiales et donc une mauvaise utilisation du catalyseur. Van der Merwe et Nicol [62] distinguent deux modes de prémouillage, celui de Levec, où le lit est d'abord noyé de liquide puis drainé complètement avant de fixer le débit désiré, et celui de Kan, où le prémouillage est effectué en régime pulsé puis le débit de liquide diminué jusqu'au débit opératoire.

Notons que de façon générale le modèle piston est le plus simple pour décrire l'écoulement dans un réacteur à lit fixe, mais conduit à surestimer les performances du réacteur du fait de la turbulence, de l'effet des parois ou encore de la vitesse de glissement entre les deux phases en écoulement. Le modèle piston-dispersion est donc fréquemment utilisé pour traduire l'écart à l'idéalité en faisant intervenir un terme de dispersion axiale obéissant à une loi de Fick. Le coefficient de dispersion axiale D_{ax} de la phase liquide est une fonction du **débit de liquide**, des **propriétés du liquide** et des **caractéristiques du solide**. Par contre, le débit de gaz n'a que très peu

d'effet sur la dispersion axiale liquide (Nigam et coll [63]). En régime ruisselant, le nombre de Peclet est généralement supérieur à 100 et donc l'écart à l'idéalité faible.

Deux autres grandeurs sont particulièrement importantes pour caractériser les performances des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant et sont l'objet de cette étude : le taux de mouillage et les coefficients de transfert de matière. Ces grandeurs font donc l'objet de deux parties détaillées de l'étude bibliographique.

II / MOUILLABILITE ET TAUX DE MOUILLABILITE :

Le taux de mouillage des particules de catalyseurs a un effet important et direct sur la vitesse de la réaction chimique et donc sur l'efficacité de la réaction. La connaissance de cette grandeur est fondamentale dans l'étude ce type de réacteur.

II.1. Phénoménologie du mouillage :

Une modélisation locale du phénomène de ruissellement en réacteur à lit fixe est quasiment impossible, car elle nécessiterait l'écriture des lois traduisant l'affinité entre les phases et la stabilité des films en écoulement pour une géométrie a priori aléatoire d'empilement des grains. C'est pourquoi la plupart des auteurs se sont intéressés à des géométries beaucoup plus simples pour mieux comprendre la phénoménologie du mouillage, ou ont utilisé une grandeur purement géométrique, la fraction de surface mouillée, pour caractériser la mise en contact du liquide avec les particules de catalyseur, le plus souvent moyennée sur l'ensemble du lit (Figure 3).



Figure 3 : La phénoménologie du mouillage en réacteur à lit fixe

Les premiers ont ainsi suivi l'écoulement d'un liquide sur un plan incliné, pour étudier les problèmes de déstabilisation d'un front liquide avançant sur le plan ([Huppert [64] ; Schwartz [65] ; Moyle [66]) ou encore pour déterminer le débit minimal permettant de recouvrir complètement la plaque (Bankoff [67]; Wilson [68]). Ces auteurs ont montré qu'au début de l'expérience, à la sortie de l'injecteur, le front de liquide était rectiligne et horizontal mais qu'il se déstabilisait rapidement (instabilités de digitations) pour donner des filets plus rapides que le film en amont, et des arches sèches séparant les filets. En augmentant le débit liquide, l'écoulement reste stationnaire, les filets devenant simplement plus gros. Mais lorsque le débit critique est atteint, les lignes de contact délimitant les zones sèches deviennent instables et le liquide finit par recouvrir toute la surface de la plaque. Ils ont mis en évidence l'importance de la qualité de la surface sur la forme du front liquide. Podgorski [69] a modélisé la zone sèche circonscrite par le film liquide.

Les autres auteurs ont pour la plupart utilisé la notion de mouillage en lit fixe, défini comme le rapport entre l'aire interfaciale externe du catalyseur irriguée par le liquide et l'aire interfaciale externe totale. Dans le cas usuel d'un catalyseur poreux, il faut en fait distinguer le **taux de mouillage externe** f , qui correspond à la définition précédente, et le **taux de mouillage interne** qui représente la fraction de surface intraparticulaire mouillée par le réactif liquide. Par ailleurs, la distinction n'est pas toujours mesurable entre zones mouillées par du liquide en écoulement ou par des poches statiques (Figure 4).

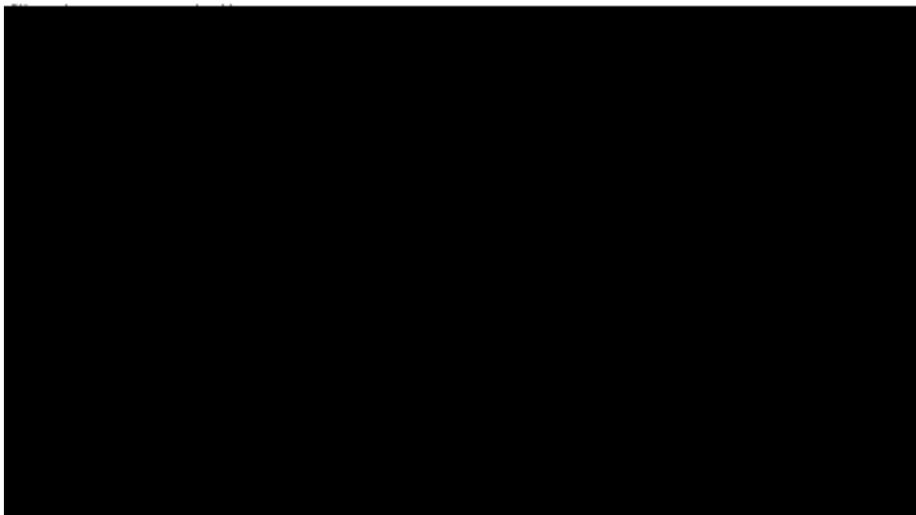


Figure 4 : Ecoulements de gaz et de liquide autour des particules

Le taux de mouillage interne est généralement supposé égal à un (sauf dans le cas de réactions fortement exothermiques), car les pores des particules sont remplis de liquide par capillarité (Colombo et coll [70]). Dans la suite du manuscrit, le taux de mouillage correspond implicitement au taux de mouillage externe. Les performances des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant sont donc liées au taux de mouillage externe, mais la vitesse globale de réaction en dépendra plus ou moins selon la nature des réactifs limitants (volatils ou non) et l'importance de la résistance aux transferts de matière externes et internes.

De façon surprenante, peu d'études portent sur l'effet de la mouillabilité statique, traduisant l'affinité entre le solide et le liquide sans écoulement, sur le taux de mouillage en lit fixe ruisselant ou même sur la répartition du liquide aux points de contact.

Ortiz-Arroyo et coll [45] ont montré de manière théorique, en résolvant l'équation de Young-Laplace sur deux sphères identiques en contact sur une verticale, que l'angle de contact avait une

influence importante sur le ménisque qui se forme entre deux particules en contact dans un réacteur à lit fixe. En effet, l'angle de contact affecte directement la forme du ménisque et la quantité de liquide retenue au niveau de ce dernier. Plus l'angle de contact est élevé, plus le volume de liquide retenu au niveau du ménisque est important et plus la résistance au drainage, et donc la rétention statique associée, est forte.

II.2. Techniques de mesure du taux de mouillage en réacteur à lit fixe :

Les diverses techniques employées ces dernières années peuvent être classées en deux catégories : méthodes directes et indirectes. La technique d'IRM est classée ici dans les méthodes directes même si elle repose sur un traitement du signal très lourd pour déterminer les contours solides mouillés par le liquide.

Les méthodes indirectes :

- traçage de la phase liquide ;
- méthode chimique ;
- mesure des gradients de pression.

Les méthodes directes (imagerie) :

- Imagerie à Résonance Magnétique ;
- autres techniques optiques
(Colorimétrie).

a) Traçage :

Le traçage de l'écoulement liquide est une méthode très répandue depuis 1976 (Colombo et coll. [70], Burghardt et coll [71], Al-Dahhan et Dudukovic [72]) pour mesurer des taux de mouillage dans les réacteurs à lit fixe. Elle consiste à injecter un ou plusieurs traceurs, plus ou moins adsorbables, à l'entrée du réacteur et à suivre leur concentration en sortie. L'analyse du signal de concentration $C(t)$ mesuré en sortie du réacteur.

Cette méthode suppose un modèle d'écoulement, le plus souvent du type piston-dispersion. Les hypothèses fondamentales des modèles proposés sont :

- Le taux de mouillage interne est égal à 1,
- La concentration en traceur est homogène dans une couronne de rayon r à l'intérieur du grain (diffusion radiale uniquement), bien que le transfert en surface ne soit pas uniforme puisque le mouillage est partiel. Les approches ne sont pas toutes explicitement analogues mais conduisent généralement à ne considérer que la diffusion radiale.

L'évaporation du traceur est également supposée négligeable et le bilan de matière sur la phase gaz n'est donc pas résolu. Colombo et coll [70] ont utilisé un traceur adsorbable et analysé le signal de sortie correspondant à un échelon négatif de concentration en entrée.

Par ailleurs, Colombo et coll. ont montré que le choix du traceur avait une influence sur les taux de mouillage obtenus, puisqu'ils obtiennent un mouillage total à une vitesse de liquide de 4 mm/s pour KCl et à 8 mm/s pour ZnSO₄. Il est surprenant que les propriétés du traceur aient un effet sur la valeur du taux de mouillage. Le fait qu'ils aient utilisé un échelon de traceur composé de sels a toutefois pu jouer sur les propriétés de la phase liquide et modifier l'affinité de ce dernier pour le catalyseur.

De nombreux auteurs dont Mills et Dudukovic [49], Sicardi et coll [73] et Al-Dahhan et Dudukovic [74] sont d'accord avec l'approche de Colombo et coll., mais pas avec leur définition de f . En effet, si pour une réaction du premier ordre par rapport au réactif liquide on écrit de deux manières différentes le module de Thiele, qui quantifie la compétition entre réaction et transfert interne, une expression différente du taux de mouillage apparaît.

Burghardt et coll. ont eu une approche différente de celles de Colombo et Al-Dahhan, puisqu'ils ont mis en œuvre une technique à deux traceurs ayant des constantes d'adsorption suffisamment éloignées pour que la différence de leurs temps de séjour dans le réacteur soit mesurable. Ils supposent implicitement que le taux de remplissage des pores par le liquide est proportionnel au taux de mouillage externe. Cette hypothèse va à l'encontre de celles admises généralement et modifie l'expression du moment d'ordre 1.

Cette technique à deux traceurs paraît à première vue plus satisfaisante que celle de Colombo, puisqu'elle ne fait pas intervenir d'expression intuitive de f . Mais rappelons qu'il est surprenant que le taux de mouillage intervienne dans le moment d'ordre 1, qui ne fait pas intervenir de cinétique de transfert mais uniquement la rétention, le temps de passage et éventuellement une constante d'équilibre d'adsorption.

La technique de traçage a été considérablement utilisée ces dernières années, sans toutefois quantifier l'erreur commise en utilisant des modèles simplifiés. En particulier, l'hypothèse de symétrie sphérique paraît assez osée lorsque le mouillage n'est que partiel du fait de l'hétérogénéité des concentrations en surface. Une modélisation plus réaliste des transferts à la surface et dans le grain doit donc être entreprise pour juger de la qualité de leurs prédictions. De plus, le choix du modèle de réacteur a une importance primordiale et reste un point délicat, puisqu'il nécessite la connaissance précise de plusieurs paramètres : Pe_L , k_{LS} . En effet, si des mesures préalables montrent que la dispersion axiale et le transfert de matière externe ne sont pas négligeables, leurs contributions devront être prises en compte pour connaître leur impact sur le résultat final. Un travail important de validation et d'approfondissement des modèles doit être mené pour utiliser rationnellement cette technique de traçage.

b) Méthode chimique :

La mesure chimique du taux de mouillage est l'une des méthodes les plus répandues avec le traçage. Elle repose sur une représentation simplifiée des phénomènes de réaction-diffusion interne en présence de mouillage partiel. Si l'on se place en régime diffusionnel sévère, seul la surface du catalyseur est accessible au réactif et la réaction se fait donc majoritairement en surface. La vitesse de réaction serait alors proportionnelle à la surface mouillée.

Cependant, la vitesse apparente de réaction obtenue avec un catalyseur partiellement irrigué peut être supérieure ou inférieure à celle observée dans des conditions de mouillage complet, suivant que le réactif limitant est présent en phase gaz ou en phase liquide. Si la réaction est limitée par l'apport de réactif venant de la phase liquide et que ce dernier est non volatil, un mouillage incomplet des particules, conduisant à une diminution de la surface d'échange disponible entre le liquide et le catalyseur, va entraîner une diminution de la vitesse de réaction globale. Au contraire, si le réactif limitant est présent en phase gaz, la diminution du taux de mouillage se traduit par une augmentation de la vitesse de réaction, conséquence du transfert direct (et donc beaucoup plus facile) de ce réactif limitant à travers les zones non irriguées de la particule. Cet effet est généralement plus spectaculaire que le précédent.

Satterfield [75] a été l'un des premiers à mettre en évidence l'influence du taux de mouillage sur la vitesse apparente de réaction en étudiant la réaction d'hydrogénation du benzène catalysée par Pt/Al₂O₃. D'autres auteurs (Mata et coll [76] ; Herskowitz et coll [54, 77]) ont confirmé ces résultats.

La plupart des auteurs (Sedriks et coll [78] ; Ruecker et coll [79]; Huang et coll [80] ; Llano et coll [81]) considèrent qu'en condition de mouillage partiel, la vitesse globale de réaction r_T est donnée par la somme des vitesses apparentes en zones irriguées (r_l) et en zones sèches (r_g), respectivement pondérées par f et $(1-f)$:

$$r_T = f \cdot r_l + (1 - f) \cdot r_g$$

Dans le cas où le régime est diffusionnel le facteur d'efficacité est introduit et sa valeur dans chaque zone dépend probablement du mouillage et il n'y aura certainement pas de relation aussi simple entre le facteur d'efficacité global de la réaction et f .

De plus, lorsque les lois cinétiques font également intervenir les concentrations des réactifs liquides, le problème devient en réalité relativement complexe. Une écriture rigoureuse ferait en effet

intervenir les équations de bilan à l'intérieur du catalyseur (diffusion - réaction) à la fois pour le réactif gazeux et les réactifs liquides.

Sedriks et coll [78], Ruecker et coll [79] et Huang et coll [80] ont travaillé sur diverses réactions d'hydrogénation en considérant que la réaction pouvait se faire aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide au sein des pores de la particule, et donc que le mouillage interne n'est pas total.

Pour Sedriks et coll, les vitesses apparentes de réaction sont différentes dans les deux zones, du fait d'une diffusivité beaucoup plus forte côté gaz que côté liquide et de différences de températures entre les deux phases. Pour déterminer la cinétique en phase liquide, des essais sont alors menés en réacteur agité, en l'absence de toute résistance au transfert externe. Quant à la cinétique en phase gaz, elle est mesurée sur un grain unique disposé dans un lit d'inertes balayé par le flux gazeux de réactifs.

Cette approche, qui suppose les mouillages interne et externe identiques, est difficile à accepter, puisque l'ensemble des auteurs s'accorde à dire que le mouillage interne est très proche de 1, excepté pour des réactions fortement exothermiques.

Llano et coll [81] ont mis en œuvre la réaction d'hydrogénation de l'anthracène et ont repris l'écriture précédente, mais en considérant que les pores étaient remplis de liquide. La différence de vitesses de réaction côté sec et côté mouillé serait alors due à des résistances au transfert externe différentes sur les surfaces sèche et irriguée par le liquide.

Llano et coll. ont également cherché à concilier les méthodes de traçage et de réaction chimique. Ils ont constaté un écart entre les valeurs de f mesurées par le traçage et par la méthode chimique, qu'ils ont expliquée par la présence de liquide stagnant. En effet, d'après les auteurs, la fraction de solide en contact avec le liquide stagnant (f_{stagnant}) contribue peu à la réaction, mais ne serait pas différenciée par le traçage de la fraction irriguée par le liquide en écoulement. Ils proposent donc la relation suivante pour déduire de ces deux techniques la fraction de surface en contact avec le liquide stagnant :

$$f_{\text{Traçage}} = f_{\text{chimique}} (1 - f_{\text{stagnant}}) + f_{\text{stagnant}}$$

La détermination de f_{stagnant} ne paraît cependant pas aussi évidente, car a priori, le liquide stagnant doit intervenir pour les deux méthodes.

Pour conclure, la méthode chimique présente l'avantage de mettre en œuvre une réaction et donc de se rapprocher du problème réel. Elle reste assez délicate à appliquer et la difficulté majeure reste le choix du système réactionnel dont les cinétiques en phase gaz et liquide doivent être parfaitement connues. Le choix du système réactionnel limite également la plage de conditions opératoires (les caractéristiques des fluides sont imposées et ne peuvent varier facilement). De plus, la détermination toujours délicate des coefficients de transfert de matière et du coefficient de dispersion axiale est également primordiale, car ils peuvent jouer un rôle non négligeable à conversion élevée.

c) Méthode par mesure de gradients de pression :

Cette méthode très simple au niveau expérimental est basée sur la comparaison des contraintes liquide-solide en lit ruisselant et en lit noyé. Elle fait uniquement appel à des mesures de perte de pression totale et de rétention liquide. Les contraintes liquide-solide et gaz-solide sont préalablement déterminées en écoulements monophasiques de liquide et de gaz. Les pertes de pression en lit ruisselant sont ensuite mesurées pour calculer le taux de mouillage.

Pironti et coll [82] ont été les premiers à proposer cette technique de mesure. D'autres auteurs [Gonzales-Mendizabal [83] ; Kundu et coll [84] ont ensuite repris le principe de cette méthode.

Les auteurs stipulent que la perte de pression dans les réacteurs catalytiques à lit fixe est la somme de différentes contributions dont les pertes par friction liquide-solide et gaz-solide.

Iliuta et Larachi [85] ont développé un modèle de fente permettant de prédire le taux de mouillage à partir de la mesure de la perte de charge et de la rétention liquide. Ce modèle, qui est une généralisation du modèle d'Holub, tient compte de l'effet du taux de mouillage sur les contraintes liquide-solide, gaz-solide et l'interface liquide-gaz.

d) Analyse critique et sélection d'une ou deux méthodes :

La méthode chimique, en mettant en oeuvre une réaction, présente l'avantage de reproduire le phénomène complet de réaction catalytique en présence de mouillage partiel des grains. Mais dans le cadre d'une étude académique du taux de mouillage, où l'on cherche à faire varier des paramètres comme les débits des fluides, et surtout les propriétés physico-chimiques du liquide, la pression opératoire, la forme et la taille des particules de catalyseur, cette méthode ne paraît pas très adaptée du fait de sa lourdeur et du faible domaine de variations des conditions opératoires. Le traçage apparaît beaucoup plus flexible puisqu'il autorise plus de liberté dans le changement des conditions opératoires.

La méthode de mesure des gradients de pression présente plusieurs avantages. Premièrement, elle ne fait pas intervenir le coefficient de transfert de matière et permet donc de dissocier la mesure du taux de mouillage de celle du coefficient de transfert de matière, ce qui n'est pas le cas des autres méthodes couramment utilisées.

II.3. Paramètres influant sur le taux de mouillage :

Un certain nombre d'auteurs ont examiné l'influence de certains paramètres opératoires sur le taux de mouillage. Parmi ces paramètres on peut citer :

Le débit du liquide :

Le taux de mouillage croît avec le **débit du liquide** d'après les résultats de Sedricks et Coll [78], Colombo et Coll [70], Al-Dahhan et Dudukovic [74], Pironti et Coll [82], Sederman et Gladden [86]. La majorité des auteurs affirme que **le mouillage est total** à partir de vitesses de liquide comprises entre 4 et 10 mm/s. La position de cette frontière paraît donc assez vague et demande à être précisée.

La pression opératoire :

Elle joue assez fortement sur le taux de mouillage. Al-Dahhan et Dudukovic [74] ont également montré que **la pression opératoire** jouait assez fortement sur le taux de mouillage. En effet, lorsque la pression passe de 3 à 35 bar, le taux de mouillage augmente de 8 à 13% (pour $V_{LS} = 6$ mm/s et $V_{GS} = 8$ cm/s). Ce résultat apparaît physiquement cohérent : lorsque la quantité de mouvement du gaz augmente, la contrainte liquide/gaz aussi, ce qui augmente l'étalement du film. Augmenter le débit de gaz ou la pression opératoire aurait donc plutôt tendance à augmenter le taux de mouillage.

La taille des particules :

La majorité des travaux conclut que le taux de mouillage augmente quand la **taille des particules** diminue (Burghardt et coll., [71]; Sederman et Gladden [87]).

Le prémouillage du lit :

A même vitesse superficielle du liquide, le taux de mouillage est bien plus élevé pour le lit prémouillé que pour le lit non prétraité (Sedricks et Coll [78], Boyer et Coll [88]). L'effet du **prémouillage** du lit a également été étudié (Sedricks et coll [78]; Sederman [89]). Le prémouillage améliore fortement la distribution du liquide dans le lit puisqu'il limite l'influence de l'état de surface du solide sur la répartition du liquide Boyer et coll [88]. A même vitesse superficielle de liquide, le taux de mouillage est bien plus élevé pour le lit prémouillé que pour le lit non prétraité.

Propriétés du liquide :

Dans des travaux plus récents, Gonzales-Mendizabal et coll [83] ont travaillé sur l'influence des propriétés du liquide sur le taux de mouillage en ajoutant de la CMC (Carbo methyl cellulose) à l'eau. Ils ont mis à l'évidence qu'une augmentation de concentration de CMC donc une

augmentation de **la viscosité** et une diminution de **la tension superficielle**, conduisait à un accroissement du taux de mouillage, sans pouvoir dissocier l'effet de chaque grandeur. Ces résultats sont physiquement explicables puisque la diminution de la tension superficielle favorise l'étalement du liquide sur le catalyseur et que l'augmentation de la viscosité entraîne l'augmentation de la rétention liquide.

Il est à noter que très peu d'auteurs se sont intéressés à l'effet que pouvait avoir l'affinité liquide-solide sur le mouillage externe, la majorité considérant que l'hydrodynamique est prépondérante.

II.4. Modélisation du taux de mouillage :

a) Approche déterministe :

La majorité des modèles de taux de mouillage de la littérature correspond à des corrélations empiriques obtenues par traçage ou méthode hydrodynamique (Tableau.3). Elles mettent généralement en jeu des nombres adimensionnels comme les nombres de Reynolds, de Froude, de Weber, voire le nombre de Galilée liquide, et la porosité du lit. Des auteurs (Burghardt, et coll [71]) corrélaient directement le taux de mouillage aux débits des fluides et à la taille des particules. Une base de données extrêmement riche, réunissant la plupart des mesures de taux de mouillage obtenues par différentes techniques ces trente dernières années, a permis à Larachi et coll [90] de développer une corrélation neuronale très générale faisant intervenir plusieurs nombres adimensionnels : Reynolds, Froude, Galilée, et Stokes. Mais par contre, une grandeur telle que l'angle de contact, permettant de tenir compte de l'affinité du liquide pour le solide, n'intervient jamais dans ces modèles.

Al-Dahhan et Dudukovic [74] proposent un modèle phénoménologique liant le taux de mouillage au nombre de Reynolds liquide et à la perte de charge. Cette dernière lui permet de tenir compte de l'effet du gaz sur f sans intégrer un Re_G

Auteurs	Système	Traceurs	Gammes de débits	f mesurée	Corrélations proposées
<i>Colombo et Coll [70]</i>	<u>Liquide</u> : eau <u>Gaz</u> : azote <u>Solide</u> : carbone (inerte)	KCl ZnSO4	<u>Pour KCl</u> VLS=0,5 à 8 mm/s, VGS=1,72mm/s <u>Pour ZnSO4</u> VLS de= 2 à 8 mm/s, VGS=1,72mm/s	$f = 0,4$ à 1 $f = 0,5$ à 0,95	
<i>Schwartz et coll. [123]</i>	<u>Liquide</u> : Hexane <u>Gaz</u> : Hélium <u>Solide</u> : Alumine	<u>Non adsorbable</u> : Heptane <u>Adsorbable</u> : Benzène ou naphtalène	$g_{oi} = 0,3$ à 5 $kg.m^{-2}.s^{-1}$ $g_{og} = 1.10^{-4}$ à $1,15.10^{-3} kg.m^{-2}.s^{-1}$	$f = 0,65$	
<i>Mills et Dudukovic [49]</i>	<u>Liquide</u> : Hexane <u>Gaz</u> : Hélium <u>Solide</u> : Alumine	<u>Non adsorbable</u> : Pentane Heptane <u>Adsorbable</u> : Cyclohexène Paraxylène	$g_{oi} = 0,146$ à 3,48 $kg.m^{-2}.s^{-1}$ $g_{og} = 1,19.10^{-3}$ à $1,98 kg.m^{-2}.s^{-1}$	$f = 0,3$ à 1	$f = \tanh \left[\frac{0,664 Re_L^{0,333} Fr_L^{-0,195}}{We_L^{-0,171} \left(\frac{a d_p}{e_B^2} \right)^{-0,0615}} \right]$ $Fr_L = \frac{a g_{oi}^2}{r_L^2 g}$, $We_L = \frac{g_{oi}^2}{a r_L g_L}$
<i>El-Hisnawi et coll. [121]</i>	Systèmes variés				$f = 1,617 Re_L^{0,146} Ga_L^{-0,071}$ $f = 1,02 b_L^{0,244}$
<i>Burghardt et coll. [71]</i>	<u>Liquide</u> : Hexane <u>Gaz</u> : Azote <u>Solide</u> : Alumine	<u>Non adsorbable</u> : Heptane <u>Adsorbable</u> : Benzène ou naphtalène	$g_{oi} = 1,2$ à 4,8 $kg.m^{-2}.s^{-1}$ $g_{og} = 0$ à 0,65 $kg.m^{-2}.s^{-1}$	$f = 0,5$ à 0,98	$f = 0,0381 g_{oi}^{0,222} g_{og}^{-0,083} d_p^{-0,373}$ $g_{og} \leq 0,24 kg.m^{-2}.s^{-1}$
<i>Ring et Missen [122]</i>	<u>Liquide</u> : Hydrocarbure <u>Gaz</u> : Hydrogène <u>Solide</u> : Catalyseur HDM	C22H46 radioactif	VLS=0,2 à 1 mm/s		(1) $f = \frac{(D_{e0})_{appTB}}{(D_{e0})_{LF}} = 1 - \exp(-644 V_{LS}^{0,964})$ (2) $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{appTB}}{(D_{e0})_{LF}}} = 1 - \exp(-118 V_{LS}^{0,635})$
<i>Burghardt et coll. [109]</i>	<u>Liquide</u> : Hexane <u>Gaz</u> : Azote <u>Solide</u> : Alumine	<u>Non adsorbable</u> : Heptane <u>Adsorbable</u> : Benzène ou naphtalène	$g_{oi} = 1,2$ à 4,8 $kg.m^{-2}.s^{-1}$ $g_{og} = 0,071$ à 0,65 $kg.m^{-2}.s^{-1}$	$f = 0,5$ à 0,98	$f = 3,38 Re_L^{0,222} Re_G^{-0,083} \cdot \left(d_p \sqrt[3]{\frac{g r_L^2}{m^2}} \right)^{-0,512}$

<p><i>Al Dahhan et Dudukovic [72]</i></p>	<p><u>Liquide :</u> Hexane <u>Gaz :</u> Azote <u>Solide :</u> Alumine</p>	<p>Heptane</p>	<p>$g_{ol}=0,4 \text{ à } 2,7$ $\text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ $\text{VGS}=1 \text{ à } 9 \text{ cm/s}$</p>	<p>$f = 0,65$ à 1</p>	$f = 1,104 \text{Re}_L''^{1/3} \left[1 + \frac{\Delta P_{2j} / L}{\frac{g r_L}{Ga_L}} \right]^{1/9}$ $Ga_L' = \frac{d_p^3 r_L^2 g e_B^3}{m_L^2 (1 - e_B)^3}$ $\text{Re}_L'' = \frac{V_{LS} r_L d_p}{m_L (1 - e_B)}$
---	---	----------------	--	--------------------------------------	--

Tableau 3. Corrélations pour le calcul du taux de mouillage

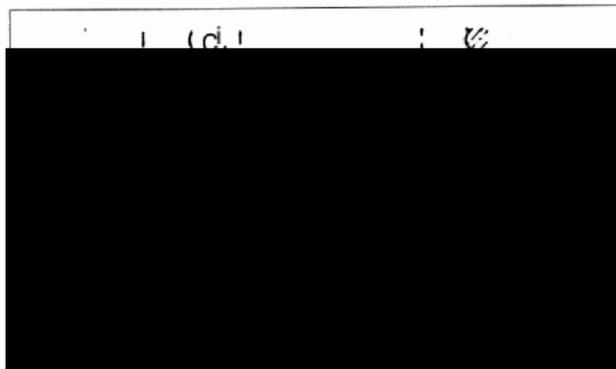
b) Approche probabiliste :

La complexité des processus de mouillage, ainsi que l'inextricable géométrie dans laquelle ils se déroulent à conduit certains auteurs (Crine et Marchot [91, 92] Crine et Coll [93]) à adopter une description probabiliste.

III/ PHENOMENES DE TRANSFERT :

III.1. Phénoménologie :

Une bonne connaissance des coefficients de transfert de matière est nécessaire pour dimensionner un réacteur catalytique, surtout à vitesse de liquide très faible. Lors d'une réaction entre un réactif gazeux A et un réactif liquide B plusieurs étapes sont mises en œuvre. (Figure 5). En particulier, le transfert de matière liquide-solide est une des étapes importantes du processus réactionnel lorsque la réaction s'effectue en phase liquide puisqu'il assure la mise en contact des réactifs avec le catalyseur.



Etapas en série en réaction triphasique :

- Transfert de A du gaz vers l'interface gaz-liquide
- Transfert de A de l'interface G-L vers le liquide,
- Transfert de A et B du liquide vers la surface du catalyseur,
- Diffusion intraparticulaire de A et B dans les pores,
- Adsorption des réactifs sur les sites actifs,
- Réaction chimique,
- Désorption du produit,
- Diffusion intraparticulaire du produit dans les pores,
- Transfert du produit de la surface du catalyseur dans le liquide,

Figure 5 : Profil de concentration en réactif gazeux dans les différentes phases

Deux techniques expérimentales se dégagent pour mesurer le coefficient de transfert de matière liquide-solide k_L : la dissolution d'un solide peu soluble et la méthode électrochimique qui fait intervenir une réaction très rapide limitée par le transfert liquide-solide.

A noter que la mesure du coefficient de transfert de matière a été utilisée par Lakota et Levec [94] pour déterminer le taux de mouillage. Par analogie avec le traçage, ils ont défini f comme le

rapport entre le coefficient du transfert de matière en lit ruisselant et celui en lit noyé à même vitesse interstitielle de liquide.

III.2. Le transfert de matière à l'interphase :

Tant que les résistances au transfert de matière gaz-liquide et liquide-solide peuvent être importantes dans les TBR, elles sont évaluées expérimentalement à la littérature. Il peut être noté que ces résistances, particulièrement la résistance au transfert de matière gaz-liquide, sont, en générale plus importantes dans le cas des réactions d'oxydation que dans les réactions d'hydro procédés. Shah a présenté les corrélations rapportées avant 1977. Les revus de Charpentier, Goto et Al, et Van Landeghem sont aussi disponibles. Dans les TBR, quand les particules sont partiellement mouillées, la résistance au transfert de matière gaz-solide est généralement négligée. Dans les discussions suivantes, seulement les études récentes qui sont considérées.

III .2.1 Le transfert de matière gaz-liquide :

Pour les deux opérations d'oxydation et d'hydro procédé, la résistance au transfert de matière (gaz-film) est généralement considérée d'être négligeable. Comme noté par Shah et Sharma [95], le coefficient volumétrique du transfert de matière ($k_L.a$) et l'aire interfaciale (a) sont corrélés aux vitesses de gaz et de liquide et les propriétés des particules par des corrélations qui sont le plus souvent adimensionnelles.

Le coefficient du transfert de matière dans le milieu liquide $k_L.a$ peut être obtenu à partir des mesures expérimentales d'absorption avec ou sans réaction chimique dans la phase liquide. Ainsi Fukushima et Kusaka [96, 97] ont mesuré $k_L.a$ et a par l'absorption de l'oxygène dans une solution de sulfate de sodium en présence de catalyseur solide à base de chlorure. Des corrélations sont déduites exprimant ces deux grandeurs en fonctions des nombres de Reynolds dans les deux phases Re_L et Re_G , de la rétention liquide et des caractéristiques des particules (taille et facteur de forme).

Morsi et coll [98] ont présentés des corrélations en utilisant des anneaux de Rashig de taille égale à 0.648 cm et ont conclu que les caractéristiques du liquide ont une faible influence sur l'aire interfaciale (a). Ce résultat a été aussi obtenu par Mahajani et Sharma [99] en utilisant des particules de taille de 0.4cm et en mesurant l'absorption du CO_2 d'un effluent gazeux dans différentes solutions de NaOH, MEA dans l'isopropanol et montre aussi qu'elle est aussi très faiblement affectée par les vitesses des liquides et du gaz.

Seirafi et Smith [100] ont mesuré $k_L \cdot a$ par une méthode dynamique et une analyse statistique des résultats obtenus en procédant à l'absorption du benzène dans de l'eau en présence de particules de charbon actif de taille égale à 0.108cm. Les valeurs du $k_L \cdot a$ obtenues dans cette étude sont en bon accord avec celles obtenues par Mahajani et Sharma [99].

Turek et Lange [101] ont étudié le transfert de matière dans le cas des solutions organiques en utilisant un garnissage de faible taille. Ils ont mesuré l'absorption de l'hydrogène dans le *a* –methylstyrene à de faibles vitesses du liquide (0 - $4,6 \cdot 10^{-4}$ m/s) et pour des petites particules (0,054 ; 0,09 ; et 0,3 cm). Leur corrélation prédit des valeurs sous-estimées par rapport à la corrélation de Goto et Smith [111]. Par contre leur corrélation prédit des valeurs $k_L a$ plus élevées en prenant d'autres systèmes tel que l'hydrogénation du *a* –méthylstyrene sur le Pd comme catalyseur.

Patwardhan [102] a montré qu'une quantité importante du courant liquide près de la surface peut causer la dépendance axiale du $k_L a$.

Le Tableau 4 représente quelques relations exprimant ces grandeurs.

Auteurs	Corrélation
Reiss [127]	$k_L \cdot a_B = 5.48 \cdot 10^{-3} e_l^{0.5}$ $e_l = u_l d_{gl}$
Expression plus Générale basée sur le Modèle de pénétration	$k_L \cdot a_B = 5.48 \cdot 10^{-3} e_l^{0.5} \left(\frac{D}{2.4 \cdot 10^{-5}} \right)^{0.5}$
Gianetto et coll (1973)	$\frac{k_L e_B}{u_l} = 0.0305 \left[\left(\frac{e_B d_{gl}}{a_P r_L u_l^2} \right)^{0.068} - 1 \right]$
Goto et Smith [124]	$\frac{k_L e_B}{D} = a_L \left(\frac{r_L u_l}{m_L} \right)^n \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{0.5}$
Fukushima et Kusaka [97]	$\frac{k_L e_B d_P^2}{D(1 - e_l / e_B)} = 2 \left(\frac{S_P}{d_P^2} \right)^{0.2} \text{Re}_L^{0.73} \text{Re}_G^{0.2} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{0.5} \left(\frac{d_P}{d_T} \right)^{0.2}$

Tableau 4. Corrélations exprimant le coefficient de transfert de matière

III.2.2. Le transfert de matière liquide-solide :

La mesure et la détermination de corrélation prédisant les coefficients de transfert de matière liquide-solide ont fait l'objet de nombreuses études. Il ressort, d'abord, de ces études que plusieurs techniques expérimentales existent pour mesurer les coefficients du transfert de matière liquide-solide dans les réacteurs triphasiques et que deux techniques se dégagent :

- * la dissolution des solides légèrement solubles dans le liquide.
- * la réaction électrochimique.

III.2.2.1 Méthode de la dissolution :

Cette technique met en œuvre un solide peu soluble sous forme de particules disposées en lit fixe. Cette méthode est la plus répandue dans la littérature. Les auteurs l'ont utilisée sur divers solides comme l'acide benzoïque (Hirose et coll (1976), Satterfield et coll [103]), le naphthalène (Lakota et Levec [94], Goto et coll [104]) ou encore d'autres solides Shah [105, 106], Specchia et Baldi [107], et Satterfield et coll [103].

III.2.2.2 Méthode électrochimique :

Cette technique utilise une réaction électrochimique réalisée à la surface d'une électrode représentative d'un grain de catalyseur et placée au sein d'un lit de particules internes, mais elle est beaucoup moins citée dans la littérature que la méthode de dissolution. Chou et coll [108] ont été parmi les premiers qui ont utilisé cette technique et plus récemment Burghardt et coll [109] et Highfill et Al Dahhan [110].

Pour ($U_g = 0$), les données obtenues par Goto et Smith [111], Specchia et Baldi [107], Satterfield et Al [103], et Herskowitz et Al [112] sont trouvés d'être en accord. Toutefois, l'étude des effets de la vitesse du gaz sur $k_s a_t$ dans le régime d'écoulement continu du gaz a fait des différences marquées. Specchia et Baldi [107] ont indiqué que la valeur de $k_s a_t$ est presque triplée quand la vitesse superficielle du gaz a changé de 0 à 0,5 cm/s. Sur la même marge, Satterfield et Al [103] n'ont pas trouvé d'effet.

Yoshikawa et Al [113] ont mesuré les coefficients $k_s a_t$ dans les lits à particules de très petites tailles (0,46 à $1.3 \cdot 10^{-3}$ m), ils ont trouvé que les valeurs de $k_s a_t$ sont légèrement affectées par la vitesse du gaz dans le régime d'écoulement continu du gaz. Herskowitz et Smith ont recommandé ces données pour des particules très petites. Pour des particules plus petites, Specchia et Baldi [107], leur corrélation prédit des valeurs plus élevées que les autres corrélations.

Toutefois, cette corrélation est basée sur les données mesurées sur une grande marge des paramètres opératoires, et il est recommandé pour l'estimation de $k_s a_t$. Plusieurs données avec des petites particules et liquides organiques doivent être obtenues.

Auteurs	Corrélations
Van Krevelen et Krekels [126] (Acide benzoïque – Eau)	$\frac{k_s a_p}{D a_t^2} = 1.8 (\text{Re}'_L)^{1/2} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{1/3}$ pour $0.013 < \text{Re}'_L < 12.6$ $\text{Re}'_L = \frac{r_L u_l}{m_L a_t}$
Lemay et al [125] Acide benzoïque - Eau	$k_s \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{2/3} = 0.2 \left(\frac{e_l m_L}{r_L} \right)^{0.25}$
Goto et Smith [124] (<i>b</i> -Naphtol – Eau)	$\frac{k_s a_p}{D} = a_s \left(\frac{r_L u_l}{m_L} \right)^{n_s} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{1/3}$
Sylvester et Pitayagulsarn [57] (Acide benzoïque – Eau)	$\frac{k_s a_p}{a_t} = 0.0113 (7350 u_l)^{g'}$ $g' = \frac{-0.78}{1 + e^{4.64 u_l}}$
Hirose et al (1976) (Acide benzoïque – Eau)	$\frac{k_s d_p}{D} = 0.8 \frac{\text{Re}_L^{0.5}}{e_l} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{0.333}$
Dharwadkar et sylvester (1977)	$k_s = 1.637 u_l \text{Re}_L^{-0.331} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{-0.666}$
Satterfield et al [103] (Acide benzoïque – Eau)	$\frac{k_s d_p}{D} \frac{a_w}{a_p} = 0.815 \text{Re}_L^{0.822} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{0.333}$

Signalons par ailleurs que parallèlement à ces études certains auteurs ont établi des corrélations exprimant l'aire interfaciale a .

Parmi ces études en régime d'écoulement ruisselant on peut citer les travaux de Fukushima et Kusaka [96] :

$$\frac{a_B d_p}{1 - e_l / e_B} = 3.4 \cdot 10^{-1} \left(\frac{S_p}{d_p^2} \right)^{-1.0} \text{Re}_L^{0.4}$$

et de Charpentier [114] :

$$\frac{a_B}{a_p (1 - e_B)} = 0.05 \left[\frac{d_{gl} e_B}{a_p (1 - e_B)} \right]^{1.2} \quad \text{for} \quad \left[\frac{d_{gl} e_B}{a_p (1 - e_B)} \right] < 12 \text{ N} / \text{m}^2$$

CONCLUSION DU CHAPITRE :

A travers cette étude bibliographique nous notons que les réacteurs catalytiques à lit ruisselant présentent une complexité supplémentaire par rapport aux autres types de réacteurs catalytiques à cause principalement de l'état des catalyseurs dans le lit. En effet suivant les conditions opératoires, en particulier les débits du liquide et du gaz, les particules peuvent présenter des états de mouillabilité différents. Cette différence est répercutée sur le transfert de matière vers la surface du catalyseur.

CHAPITRE II

MODELISATION DES REACTEURS

La modélisation d'une réaction chimique se déroulant dans un réacteur catalytique donné peut se faire soit à l'échelle d'un grain de catalyseur soit par rapport à l'ensemble de la masse de catalyseur contenue dans le réacteur. Dans le premier cas on s'intéresse à l'efficacité du grain de catalyseur en tenant compte de la mouillabilité du grain. Dans le second cas on tient compte du mode d'écoulement des effluents traversant la masse de catalyseur ainsi que des différents transferts s'y déroulant.

Ainsi dans ce chapitre nous allons présenter ces deux volets l'un portant sur l'évaluation de l'efficacité et l'autre sur la modélisation des réacteurs ruisselants.

I / EFFICACITE DU CATALYSEUR :

Dans le but d'évaluer le facteur d'efficacité d'une particule catalytique partiellement mouillée, des nouvelles expressions qui prennent en considération l'efficacité de mouillage, les profils uniformes de concentration dans la particule, et les résistances au transfert de matière à l'interphase doivent être développées. Donc en considérant un modèle de mouillage pour une particule catalytique, l'équation de conservation de masse avec des conditions aux limites appropriées doit être formulée et résolue. Des solutions numériques et analytiques du facteur d'efficacité total pour les particules catalytiques partiellement mouillées pour des géométries différentes et des expressions de cinétiques peuvent être trouvées à la littérature. Dans le but d'éviter un travail de calcul détaillé, des solutions approximatives sont développées.

L'objectif de cette section est de revoir les solutions les plus importantes présentées à la littérature et d'analyser l'effet du facteur d'efficacité total des différentes variables impliquées dans un TBR.

I.1 / Bilan de matière au niveau du grain :

I.1.1. Mouillage interne complet :

L'équation générale du bilan massique pour une particule catalytique est donné par :

$$D_e^L \cdot \nabla^2 C = r_v$$

La vitesse de la réaction dépend généralement de la concentration des réactifs impliqués dans la phase gazeuse et la phase liquide. Toutefois, il se trouve que dans certaines conditions un des réactifs se trouve en excès et la réaction est alors limitée par le réactif en défaut qui peut se trouver soit dans la phase gazeuse ou la phase liquide. La conséquence de ce genre de situation se situe au niveau des conditions aux limites afin d'intégrer les équations du bilan de matière. Si au moins un réactif peut être considéré en excès. Deux cas résultent : Réaction limitée par le réactif gazeux ou par le réactif liquide. Comme exemple on peut citer le cas des hydrogénations à des basses pressions modérées et des oxydations qui sont limitées par le réactif gazeux. Les hydrodésulfurations et certaines hydrogénations pétrolières sont des exemples typiques des réactions limitées par le réactif liquide.

a / Les réactions limitées par le réactif gazeux :

Si le réactif limitant est dans la phase gazeuse, avec une légère solubilité dans le liquide, le transfert de matière gaz-liquide et liquide-particule se fait dans cet ordre (pour le réactif) pour atteindre la surface catalytique couverte par le liquide. Le gaz peut aussi atteindre directement la surface catalytique couverte de gaz, en cas de mouillabilité. Les conditions aux limites décrivant ces situations sont données par les équations suivantes :

– Sur la surface externe S_w de la particule couverte par le liquide le transfert de matière se fait à travers les deux films; liquide et gaz et on a :

$$K_L \cdot \left(\frac{P_g}{H} - C_{s_w} \right) = D_e^L \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)$$

Où K_L est le coefficient global du transfert de matière qui est donné par :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k'_g \cdot H} + \frac{1}{k'_l} + \frac{1}{k_l}$$

– sur la surface externe couverte par le gaz S_d :

$$k_g \cdot (P_g - P_{S_d}) = D_e^L \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)$$

b / Les réactions limitées par le réactif de la phase liquide :

Quand le réactif liquide limitant est présent dans la phase liquide, et si de plus il n'est pas volatil, le réactif atteint la catalyseur seulement à travers la surface couverte par le liquide, et c'est le transfert de matière liquide-particule qui affecte le facteur d'efficacité global.

Les conditions aux limites sont :

– Sur la surface externe de la particule couverte par le liquide, S_w :

$$k_l \cdot (C_l - C_{S_w}) = D_e^L \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)$$

– Sur la surface externe couverte par le gaz, S_d :

$$\frac{\partial C}{\partial n} = 0$$

c / Les réactifs présents dans les deux phases :

Dans ce cas, il doit être remarqué que l'équation du bilan de masse va être formulée pour chaque réactif :

$$D_{e_A}^L \cdot \nabla^2 C_A = r_{V_A}$$
$$D_{e_B}^L \cdot \nabla^2 C_B = r_{V_B}$$

Les mêmes conditions aux limites à celles indiquées précédemment sont valables pour les réactifs : liquide et gaz.

I.1.2. Le mouillage interne partiel :

L'équation précédente du bilan de matière dans les pores remplis par le liquide, est toujours valable. Toutefois, le bilan de matière dans la région remplie de gaz (de la particule catalytique) doit être en plus pris en compte. Par conséquent, l'équation de conservation de masse pour le réactif gazeux dans la région interne de la particule remplie avec le gaz est donnée par :

$$\frac{D_e^G}{R.T} \cdot \nabla^2 P = r_V$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

– Sur l'aire d'interface de la particule qui sépare la région interne remplie de gaz de la région interne remplie de liquide, S_i :

$$\frac{D_e^G}{R.T} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right) = D_e^L \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial n}\right)$$

– Sur la surface externe couverte par le gaz en contact avec la région interne remplie de gaz, S_G :

$$k_g \cdot (P_g - P_{S_d}) = \frac{D_e^G}{R.T} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)$$

I.2. Evaluation de l'efficacité :

Les différentes solutions de ce facteur pour le lit catalytique partiellement mouillé présentées à la littérature sont analysées dans cette section en considérant les quatre cas suivants :

- Le réactif limitant dans la phase gazeuse avec un mouillage interne complet.
- Le réactif limitant dans la phase liquide avec un mouillage interne complet.
- Le réactif limitant dans la phase gazeuse avec un mouillage interne partiel.
- Le réactif limitant dans la phase liquide avec un mouillage interne partiel.

Une mise spéciale sur des solutions approximatives est donnée. Il doit être indiqué que les équations présentées à la littérature correspondent aux conditions isothermes, qui sont normalement trouvées dans un TBR sous opération.

I.2.1. Le réactif limitant dans la phase gazeuse - mouillage interne complet :

L'une des premières contributions pour l'évaluation du facteur d'efficacité du grain catalytique partiellement mouillé a été celle de Herskowitz et coll [112]. Un modèle de l'enveloppe cubique pour la particule catalytique dans le quel une réaction du 1^{er} ordre a été proposée. Le profil de concentration intraparticule a été calculé pour seulement un nombre discret de faces couvertes par le liquide, et une solution analytique du facteur d'efficacité global a été obtenue comme une fonction des différents paramètres du système.

Le facteur d'efficacité global est sensible à la fraction de surface couverte par le liquide, spécialement pour des valeurs élevées. Cette sensibilité est attribuée à la résistance négligeable du transfert de matière gaz-solide. Donc, quand l'efficacité du mouillage augmente, la surface de la particule est couverte par le gaz et par conséquent sa contribution à la réaction diminue. Cet effet augmente quand le coefficient du transfert de matière sur la surface couverte par le liquide diminue, puisque le transfert de matière va se dérouler principalement à travers la surface couverte par le gaz.

Un modèle différent pour le grain catalytique a été mis après par Ramachandran et Smith [128]. Il est basé sur le modèle de particule bidimensionnel proposé par Dudukovic et Mills [129]. En plus de la solution numérique, une solution explicite approximative simple a été développée, qui est très utilisée pour la modélisation des réacteurs ainsi que pour des comparaisons de résultats. La solution a été obtenue en supposant la surface plane et être divisée en deux régions séparées par un plan perpendiculaire à la face perméable. Le plan sépare la surface couverte par le liquide de la surface couverte de gaz et est imperméable au réactif.

Donc, ces régions peuvent être indépendamment analysées, et les expressions conventionnelles du facteur d'efficacité peuvent être appliquées pour chaque région. Puis, le facteur d'efficacité global obtenu est pondéré par rapport aux surfaces couvertes, soit :

$$h_o = f.\bar{h}_w + (1 - f).\bar{h}_d$$

où : \bar{h}_w et \bar{h}_d sont les facteurs d'efficacité globaux pour un grain complètement couvert par le liquide ou le gaz.

Pour une géométrie plane et une réaction d'ordre 1, l'expression suivante a été obtenue :

$$h_o = f \cdot \frac{\tanh f/f}{1 + \frac{f \tanh f}{Bi_L}} + (1-f) \cdot \frac{\tanh f/f}{1 + \frac{f \tanh f}{Bi_g}}$$

Les solutions numériques et approximatives de h_o pour $f = 0,75$ présente un bon accord. Il a été aussi noté que les effets du transfert de matière sont la cause de la diminution de h_o quand la fraction de surface couverte par le liquide est augmentée.

Quand les concentrations du réactif dans le volume gazeux et liquide ne sont pas en équilibre, l'expression approximative de h_o pour la géométrie sphérique et d'une réaction d'ordre 1 devient :

$$h_o = \frac{f \left(\frac{3}{f}\right) \cdot \left(\frac{C_l}{C_g^*}\right) \cdot \left(\frac{1}{\tanh f} - \frac{1}{f}\right)}{1 + \frac{f}{Bi_L} \cdot \left(\frac{1}{\tanh f} - \frac{1}{f}\right)} + \frac{(1-f) \cdot \left(\frac{3}{f}\right) \cdot \left(\frac{1}{\tanh f} - \frac{1}{f}\right)}{1 + \frac{f}{Bi_g} \cdot \left(\frac{1}{\tanh f} - \frac{1}{f}\right)}$$

Il a été trouvé que les méthodes approximatives donnent des valeurs de h_o à 7% des solutions exactes. D'autre part, les différences entre les résultats obtenus pour les géométries cubiques et planes sont de même ordre de grandeur que celles résultant entre les solutions exactes et approximatives.

Le problème pour les surfaces planes et les géométries cylindriques et sphériques a été analysé par Mills et Dudukovic [130] et par Herskowitz [131].

Mills et Dudukovic ont vu que h_o est donné par :

$$h_o = \frac{(n+1) \cdot a_{on}}{f^2}$$

Où $n = 0, 1, 2$ correspond respectivement aux géométries plane, cylindrique ou sphérique ; et a_{on} est un 1, coefficient qui dépend de la géométrie de la particule, le nombre de Biot, le module de Thiele et l'efficacité de mouillage.

D'autre part, Herskowitz a développé des solutions pour les trois géométries en termes des séries de Fourier.

Il a été trouvé que l'effet de l'enveloppe de la particule est important spécialement à ($f < 0,7$).

h_o pour les différentes géométries sont recalculés en termes des modules modifiés selon Aris, $\Lambda = f/(n + 1)$ et le nombre de Biot modifié, $\overline{Bi}_L = Bi_L / (n + 1)$ et $\overline{Bi}_g = Bi_g / (n + 1)$, des différences significatives sont seulement trouvées pour des bas rapports du nombre de Biot.

Il peut être noté que les expressions approximatives pour l'évaluation de h_o peuvent être appliquées en toute sécurité pour la conception puisqu'elles sous-estiment le facteur d'efficacité catalytique. Ainsi cette équation a été appliquée dans le but de prédire les vitesses de la réaction d'hydrogénation du *a - methylstyrene* en utilisant des particules granulaires de palladium supporté par de l'alumine comme catalyseur. Un bon accord a été trouvé entre les valeurs prédites et expérimentales.

Pour une réaction d'ordre 0, une expression de h_o a été développée, la particule catalytique a été représentée par une plaque infiniment longue, et une solution approximative a été calculée en appliquant l'approximation de Ramachandran et Smith :

$$h_o = f \cdot \left\{ \frac{1}{\Lambda^m} \cdot \sqrt{1 + \frac{(\Lambda^m)^2}{\overline{Bi}_L^2}} - \frac{1}{\overline{Bi}_L} \right\} + (1 - f) \cdot \left\{ \frac{1}{\Lambda^m} \cdot \sqrt{1 + \frac{(\Lambda^m)^2}{\overline{Bi}_g^2}} - \frac{1}{\overline{Bi}_g} \right\}$$

Dans la zone asymptotique, quand le rapport Λ^m / Bi_L est très élevé, h_o tend vers $(1 - f) / \Lambda^m$, puisque le transfert de matière dans le catalyseur se fait seulement à travers la surface couverte de gaz. D'une autre manière, pour des valeurs élevées de Bi_L , h_o approche à la valeur de $1 / \Lambda^m$. Il a été aussi observé que le module de Thiele critique augmente avec le nombre de Biot et diminue avec une augmentation du mouillage partiel. Des résultats similaires ont été obtenus pour des anneaux de Raschigs partiellement mouillés.

Goto et coll [132] ont développé l'évaluation du facteur d'efficacité global pour un grain partiellement mouillé pour des cinétiques d'ordre m . Une géométrie sphérique avec des conditions aux limites symétriques est considérée, et une méthode de différence finie avec une relaxation successive a été appliquée pour résoudre l'équation du bilan de matière. Les résultats obtenus sont valables avec des valeurs faibles et élevées du module de Thiele. Une solution approximative a été

obtenue aussi suivant l'approche de Ramachandran et Smith [128]. Les facteurs d'efficacité globaux correspondant aux particules complètement couvertes par le liquide et le gaz sont donnés, respectivement par :

$$\bar{h}_w = h_w \cdot (\bar{C}_{sw})^m$$
$$\bar{h}_d = h_d \cdot (\bar{C}_{sd}^*)^m$$

Où : h_w et h_d sont les facteurs d'efficacité pour une concentration uniforme à la surface, et sans la résistance du film, pour une particule complètement couverte par le liquide, et par le gaz respectivement. Pour une réaction d'ordre 1 ($m=1$), les solutions analytiques pour h_w et h_d sont disponibles et l'expression du facteur d'efficacité global est identique à celle donnée par Tan et Smith [133].

Pour des cinétiques non linéaires il est en générale, impossible d'obtenir une solution analytique.

Quant au module de Thiele basé sur les conditions de surface et généralisé par l'ordre de la réaction et la géométrie, s'exprime par :

$$\Lambda^m = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{m+1}{2} \cdot \frac{k \cdot (C_{sw})^{m-1}}{D_e^L}}$$

La relation de ce module de Thiele avec le module de Thiele basé sur les concentrations volumiques est exprimée comme suit :

$$\Lambda^m = \Lambda_b^m \cdot (\bar{C}_{sw})^{(m-1)/2}$$

Avec :

$$\Lambda_b = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{m+1}{2} \cdot \frac{k \cdot (C_g^*)^{m-1}}{D_e^L}}$$

D'autre part, Bischoff [134] a proposé une solution explicite et approximative, valable pour n'importe quelle cinétique, pour l'évaluation du facteur d'efficacité interne. Dans le but de calculer simultanément les concentrations à la surface, la condition au limite à la surface couverte par le liquide a été exprimée par :

$$\frac{Bi_l}{2} \cdot (\bar{C}_l - \bar{C}_{sw}) - \frac{6}{m+1} \cdot (\Lambda_b^m)^2 \cdot (\bar{C}_{sw})^m \cdot h_w = 0$$

Pour des valeurs de Bi_l , \bar{C}_l , m et Λ_b^m données, les équations sont résolues par essai et erreur, et \bar{C}_{sw} a été obtenue, la concentration à la surface pour une particule complètement couverte de gaz, \bar{C}_{sd}^* , peut être obtenue et, donc, \bar{h}_d .

Pour des cinétiques d'ordre 1, pratiquement y'a pas de différence entre les solutions numériques ou approximatives qui a été représentée pour la marge entière de Λ_b^m . Ce fait a été attribué à l'indépendance du facteur d'efficacité de la particule avec la concentration à la surface. D'autre part, pour des cinétiques non linéaires ($m \neq 1$), les différences entre les solutions exactes et approximatives sont plus grandes quand l'approximation de Bischoff est appliquée. Un résultat plus précis peut être obtenu en appliquant l'approximation de Ramachandran et Smith [128] et évaluant le facteur d'efficacité de la particule avec la méthode présentée par Gonzo et Gottifredi [135]. Cette méthode est basée sur la superposition non singulière des solutions asymptotiques pour des valeurs faibles et élevées du module de Thiele.

I.2.2. Le réactif limitant dans la phase liquide – mouillage interne complet :

L'un des premiers modèles pour le réactif liquide limitant a été proposé par Mears [136]. Il a supposé que le facteur d'efficacité global pour un grain partiellement mouillé peut être évalué comme le produit du facteur d'efficacité de la particule et l'efficacité de mouillage externe :

$$h' = f \cdot h_w$$

Toutefois, Dudukovic [137] et Dudukovic et Mills [129] ont critiqué cette simplification et ont montré que le facteur d'efficacité catalytique et le mouillage incomplet sont fortement couplés. D'où, ils ont défini un module de Thiele modifié en introduisant comme longueur caractéristique le rapport entre le volume contribuant à la réaction, qui est, le volume effectif, et l'aire externe effective sur laquelle le réactif intervient. Ce module modifié est donné par :

$$f' = \frac{f_i}{f} \cdot f$$

Où f_i est la fraction du volume interne de la particule remplie par le liquide. Le facteur d'efficacité est donné par le produit de la fraction de la particule mouillée à l'intérieur et le rapport entre la vitesse actuelle par unité de volume de la particule partiellement mouillée et la vitesse idéale maximale par unité de volume de la particule complètement mouillée. En d'autres termes, le facteur d'efficacité pour une particule partiellement mouillée peut être calculé en introduisant f' dans les expressions conventionnelles du facteur d'efficacité. D'où, l'expression suivante a été obtenue :

$$h' = \frac{f \cdot \tanh\left(\frac{f_i}{f} \cdot f\right)}{f}$$

Pour f élevé, le facteur d'efficacité tend vers $f/f = f \cdot h_w$, qui est l'expression proposée par Mears [136]. Dans ce cas, la réaction se déroule dans la zone étroite tout près de la surface externe et l'utilisation du catalyseur est proportionnelle à la fraction de l'aire externe mouillée sur laquelle le réactif est fourni à la zone de réaction.

Pour f faible, le facteur d'efficacité est exprimé par :

$$h' = f_i \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{f_i}{f} \cdot f\right)^2 \right\}$$

D'où, dans un régime contrôlé cinétiquement, l'efficacité du catalyseur est proportionnelle au volume mouillé, Ceci est attribué au fait que même une aire externe mouillée diminuée ne réduit pas suffisamment le transport des réactifs pour affecter la vitesse.

Par ailleurs, Dudukovic et Mills [129] ont obtenu numériquement la solution exacte pour le facteur d'efficacité d'un catalyseur de géométrie plane partiellement mouillé et une réaction d'ordre 1. Les équations sont résolues en appliquant une méthode d'interface artificielle qui divise la région d'intérêt en deux sous régions par le moyen d'une ligne perpendiculaire à la face mouillée. Puis, l'équation du bilan de matière avec les conditions aux limites correspondantes a été résolue pour chaque sous région. En égalant les valeurs des fonctions et leurs premières dérivées correspondantes à l'interface artificielle, une solution du facteur d'efficacité peut être obtenue. Cette solution a été comparée avec les expressions approximatives de Mears [136] et de Dudukovic [137]. Des différences importantes sont notées, particulièrement aux faibles et intermédiaires valeurs de f . Le facteur d'efficacité augmente avec l'efficacité de mouillage externe, cet effet devient plus prononcé

aux valeurs élevées de f . Les limitations du transfert de matière externe sont plus importantes pour des valeurs élevées de f , même pour $f > 0,5$. Il a été attribué en fait que la surface réactive a été réduite alors que la demande en réactif pour la réaction ne peut pas être satisfaite.

L'évaluation du facteur d'efficacité pour les géométries plane, cylindrique ou sphérique avec une résistance au transfert de matière liquide-particule négligeable a été étudiée par Mills et Dudukovic [138]. Le système d'équations pour une réaction irréversible d'ordre 1 a été résolu en appliquant la méthode des résidus pondérés, et il a été trouvé que pour des f élevées, le facteur d'efficacité catalytique est exprimé par le produit de l'efficacité de mouillage externe et le facteur d'efficacité de la particule, comme postulé par Mears [136]. Toutefois, les auteurs ont remarqué que ces solutions asymptotiques sont d'une application limitée puisque les réacteurs ne sont pas généralement dimensionnés pour opérer à des f élevés. A partir d'une comparaison entre les valeurs du facteur d'efficacité global calculé numériquement et les solutions asymptotiques, il a été trouvé que cette dernière sous estime le facteur d'efficacité à des valeurs intermédiaires de l'efficacité de mouillage et pour des valeurs modérées et basses de f .

En introduisant le module de Thiele modifié (f') selon Aris, un accord relativement bon a été trouvé parmi les solutions pour les différentes géométries. Toutefois, des différences importantes sont rapportées parmi les résultats obtenus pour la géométrie plane et celles correspondant aux géométries cylindrique et sphérique aux faibles valeurs de l'efficacité de mouillage.

Le facteur d'efficacité global, qui tient compte des limitations du transfert de matière externe, peut être estimé à partir de Ramachandran et Smith [128], Mills et Dudukovic [138] :

$$\frac{1}{h_o} = \frac{1}{h'} + \frac{f^2}{f \cdot Bi_l}$$

Où (h') est le facteur d'efficacité quand la résistance au transfert de matière externe est négligeable ($Bi_l \rightarrow \infty$). A partir de la comparaison avec les solutions numériques, cela montre que des différences plus grandes que pour le résultat du cas où le réactif gazeux est limitant. Cela est attribué à des possibles gradients de concentration raides pour la géométrie plane dans la direction parallèle à la face partiellement mouillée, qui sont seulement pris en compte dans la solution numérique.

Pour des f élevés, une forme généralisée de la formule asymptotique pour l'évaluation du facteur d'efficacité global, valable pour un liquide volatil, a été présentée par Mills et coll [139] :

$$h_o = \frac{f}{\frac{\Lambda^2}{\tilde{Bi}_l} + \frac{\Lambda}{\tanh \Lambda}} + \frac{(1-f).e}{\frac{\Lambda^2}{\tilde{Bi}_g} + \frac{\Lambda}{\tanh \Lambda}}$$

Où e est le rapport des concentrations du réactif limitant liquide dans le cœur de la phase gazeuse et celui de la phase liquide.

Sakoruwinon et Sylvester [140] ont calculé le facteur d'efficacité global pour une particule catalytique sphérique et une réaction d'ordre 1. Deux ensembles des conditions aux limites sont mis avant où dans l'un on considère une concentration constante sur la région mouillée et nulle sur la partie sèche. Dans l'autre ensemble les conditions aux limites sont celles déjà signalées précédemment. Les résultats obtenus avec les premières conditions aux limites sont comparables à ceux de Mears. L'expression de Dudukovic a donné une bonne approximation pour une géométrie sphérique et une résistance au transfert de matière négligeable.

Une solution approximative explicite a été aussi proposée en tenant compte de la diffusion à travers le film externe, mais implique des paramètres généralisés. Cette solution est en bon accord avec les résultats numériques pour le deuxième groupe de conditions aux limites.

Le modèle cubique développé par Herskowitz et coll [112] a été appliqué par Lu et coll [141] pour une particule sphérique. Un bon accord a été trouvé pour (Bi_l) allant de 10^{-6} à 15 et f variant de 0,01 à 20.

Comme qu'il a été indiqué précédemment dans le cas où le réactif limitant est dans la phase gazeuse, Goto et coll [132] ont calculé numériquement le facteur d'efficacité global d'un grain partiellement mouillé pour des cinétiques non linéaires. Une solution approximative basée sur des modules généralisé et modifié selon Dudukovic a été dérivée :

$$h_o = h'. (\bar{c}_{sw})^m$$

Le facteur d'efficacité h' peut être obtenu à partir du calcul pour un grain complètement mouillé. La concentration de surface (\bar{c}_{sw}) a été calculée en remplaçant Λ^m et Bi_l respectivement par le module de Thiele modifié $(\Lambda^m)'$ et (Bi_l / f) dans les relations correspondant au cas du réactif gazeux

limitant. Il a été aussi montré que l'approximation de Bischoff peut être appliquée pour le calcul de h' . Comme attendu, il n'y a aucune différence importante n'est signalée entre les solutions exactes et approximatives pour des cinétiques d'ordre 1.

Ring et Missen [142] ont étudié l'effet de la géométrie de mouillage en supposant que les régions mouillées et non mouillées peuvent consister au nombre de zones de 1 à 4. Deux cas sont considérées : le 1^{er} dans le quel le réactif limitant est dans la phase liquide et l'autre dans le quel il est présent dans les deux phases. Les solutions limitantes supérieures et inférieures ont été développées entre lesquelles les résultats généraux se posent. A l'inverse de Capra et Al [143], le facteur d'efficacité global a été trouvé en augmentation avec le nombre des zones, cet effet devient plus important dans le 1^{er} cas. Ce comportement différent a été attribué à la géométrie du grain et les rangs particuliers des paramètres considérés. Il doit être indiqué en plus que, pour un mouillage asymétrique, les deux auteurs n'ont pas utilisé la condition limite correcte au centre de la particule.

Yentekakis et Vayenas [144] ont confirmé que le nombre et la position des zones sont importants pour la détermination de la performance du catalyseur. Ils ont analysé la réaction entre les composés volatils et non volatils en supposant qu'il n'y a pas de réactif limitant et ont conclu que le facteur d'efficacité augmente quand la longueur des limites des zones mouillées augmente.

I.2.3. Le réactif limitant dans la phase gazeuse – mouillage interne partiel :

Quoique le mouillage interne complet soit une supposition raisonnable due aux effets de capillarité, Satterfield [75] a mis en évidence expérimentalement l'existence d'un mouillage interne incomplet.

Rony [145, 146], a calculé le facteur d'efficacité pour un catalyseur supporté en phase liquide. Un modèle de pore partiellement mouillé a été développé, qui consiste à une région remplie de liquide à l'intérieur du pore et une autre région couverte par un mince film de liquide près de l'entrée du pore. La longueur réduite de la région remplie de liquide a été définie comme la principale variable. Celle-ci peut avoir une valeur de zéro dans le cas limitant du film fin et une valeur de l'unité quand le pore est complètement rempli avec le liquide. Selon ce modèle, le facteur d'efficacité a été calculé en supposant une géométrie plane, une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif gazeux, et que la réaction prend place seulement sur la surface du pore. Il a été conclu que le grain catalytique peut être extrêmement efficace quand le liquide est présenté seulement comme un film fin ou comme des très petits micropores le long de la structure poreuse.

Quand le mouillage liquide est augmenté les passages du pore peuvent devenir bloqués par le liquide.

Le problème du mouillage interne partiel pour un réactif limitant liquide mais sans réaction dans la zone sèche a été aussi étudié par Mills et Dudukovic [138]. Pour une géométrie plane, Martinez et coll [147] ont calculé le facteur d'efficacité global d'une particule partiellement mouillée pour une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif de la phase gazeuse quand les deux mouillages : interne et externe ne sont pas complets. Il a été supposé que la réaction peut prendre place dans la zone sèche. Dans ce cas, le facteur d'efficacité global a augmenté d'une façon considérable pour des valeurs intermédiaires et élevées du module de Thiele. Cette augmentation a été attribuée à la haute diffusion dans la zone sèche, engendrant une concentration constante, et égale à une valeur maximale qui est celle sur la surface sèche. Pour des valeurs élevées du module de Thiele, une valeur asymptotique du facteur d'efficacité égale à $(1 - f_i)$ peut être obtenue.

L'influence du rapport des vitesses de réaction dans les régions sèche et mouillées, R_V , sur le pourcentage de réaction ayant lieu dans la zone sèche ($P_R = [100 R_V (1 - f_i) / h_o]$) a été aussi analysée. Pour $R_V = 1$ et une valeur basse du module de Thiele, une dépendance linéaire a été trouvée, attribuée à la faible influence de la réaction dans la zone sèche. Pour un rapport $R_V = 5$, l'importance de la réaction dans la zone sèche a été remarquée et il a été observé que, même pour un mouillage interne de 98% et $f = 5$, plus de 50% de la réaction prend place dans la zone sèche. Par ailleurs pour $f = 0,5$, des valeurs du facteur d'efficacité supérieures à 1 ont été obtenues. Ceci a été expliqué par le fait que l'état de référence est le grain complètement mouillé.

Un point intéressant est à signaler avec l'introduction d'un nouveau paramètre, f_g , qui mesure l'aire interfaciale gaz-liquide à l'intérieur et sur la surface du grain. Ce paramètre a été défini selon la façon dont le grain devient mouillé. A partir d'une analyse, il a été conclu, dans certaines circonstances, que les mouillages interne et externe seuls ne sont pas suffisants pour la description complète d'un grain partiellement mouillé et que ce nouveau paramètre peut affecter le facteur d'efficacité d'une façon significative. L'effet de zones mortes à l'intérieur du pore a été aussi analysé et une solution analytique a été dérivée.

En considérant une géométrie sphérique et une réaction d'ordre 1, Sakornwimon et Sylvester [140], ont calculé numériquement le facteur d'efficacité global. Une expression explicite

approximative a été aussi dérivée en considérant que le facteur d'efficacité global est donné par la moyenne pondérée des aires des régions sèche et mouillée :

$$h_o = \frac{f \cdot h_{wl}}{1 + \frac{(\Lambda^L)^2 \cdot h_{wl}}{\tilde{B}i_l}} + \frac{(1-f) \cdot h_{dg} \cdot H}{1 + \frac{(\Lambda^G)^2 \cdot h_{dg}}{\tilde{B}i_g}}$$

Où h_{wl} et h_{dg} sont donnés par :

$$h_{wl} = \frac{1}{\Lambda^L} \cdot \left(\coth 3\Lambda^L - \frac{1}{3\Lambda^L} \right) \quad ; \quad h_{dg} = \frac{1}{\Lambda^G} \cdot \left(\coth 3\Lambda^G - \frac{1}{3\Lambda^G} \right)$$

Et :

$$\Lambda^L = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_e^L}} \quad ; \quad \Lambda^G = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k^G}{D_e^G}}$$

La comparaison entre les solutions numérique et approximative montre que cette équation est précise pour des valeurs faibles et élevées de Λ^L . De même il est noté que pour de faibles valeurs de f , les concentrations dans les deux zones sont uniformes et presque égales aux concentrations dans le cœur des deux phases. Pour des valeurs élevées de f , le régime est diffusionnel et seulement une fine enveloppe externe contribue à la réaction chimique. D'où, dans les deux cas, la diffusion à travers la limite d'interphase interne est négligeable. Pour ce qui est des valeurs intermédiaires du module de Thiele ($0,4 \leq \Lambda^L \leq 20$), la diffusion à travers l'interphase est importante et des déviations de l'ordre de près de 20% sont notées. Ceci confirme le besoin de l'introduction du paramètre qui mesure l'aire interfaciale, comme proposé par Martinez et coll [147].

II / MODELISATION DES REACTEURS :

II.1. Analyse bibliographique :

La plupart des études portant sur la modélisation des réacteurs catalytiques ruisselant correspondent au régime de faible interaction dans lequel les deux phases fluides gaz et liquide, peuvent être considérées en continue. Dans ce cas, les grains de catalyseurs sont partiellement mouillés et par conséquent la connaissance de l'efficacité du grain est primordiale pour évaluer les performances du réacteur.

En parallèle avec les études portant sur l'hydrodynamique et l'évaluation de l'efficacité du catalyseur, certaines équipes de recherche se sont intéressées à la modélisation des réacteurs à lit fixe ruisselants.

Ainsi Shah [105], Hofmann [150], Goto et coll [151] et Gianetto et coll [5] ont développés des modèles mathématiques pour ce type de réacteur. Goto et Smith [152, 153] ont développé et ont résolu les équations de conservation de masse pour les deux phases liquide et gaz et en évaluant séparément le transfert de matière pour une réaction du pseudo 1^{er} ordre. Quand les résistances au transfert de matière ne sont pas importantes, Goto et coll [151] ont établi un modèle qui inclut les effets du transfert de matière directement avec les cinétiques des réactions. Les équations non linéaires résultantes sont résolues numériquement.

Le rôle de la dispersion axiale sur la performance d'un réacteur ruisselant à lit fixe a été étudié pour la première fois par Mears [154, 136]. Il a développé un critère pour évaluer l'effet de la dispersion axiale. Shah et Paraskos [155], ont appliqué son analyse pour une réaction d'hydrogénation. Pour tenir compte de la dispersion, Ramachandran et Smith [128] ont proposé un modèle en assimilant le réacteur à une cascade de réacteurs agités en continu placés en série (Mixing-cell model). Les équations traduisant les bilans de matière dans une cellule constituent alors un système d'équations algébriques non linéaires. Une solution analytique a été présentée pour une réaction du premier ordre. Le degré du mélange en retour est aussi introduit et est lié au nombre des cellules. Ce modèle peut être ajusté pour inclure les effets de l'hétérogénéité de la distribution du liquide ou du mouillage partiel des particules.

Herskowitz [149] a utilisé ce modèle cellulaire (Mixing-cell model) pour étudier l'effet de l'efficacité de mouillage sur la performance du réacteur en s'appuyant sur la vitesse globale de réaction pour une particule partiellement mouillée [156]. Une solution analytique pour la détermination de la concentration de sortie a été donnée pour une cinétique, le taux de mouillage f_e et la profondeur du lit. Le modèle a été appliqué à la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux

dans une solution aqueuse contenant le carbone actif comme catalyseur. Un effet important de f_e sur la performance du réacteur a été noté.

Hanika et coll [157] ont aussi utilisé ce modèle cellulaire pour étudier théoriquement l'effet de la distribution du liquide ainsi que l'ordre de la réaction et le débit d'alimentation du réacteur sur la performance du réacteur. Les effets des résistances au transfert de matière, le mouillage partiel et de l'écoulement à la surface ont été négligés.

Stanek et coll [158] ont publié un modèle plus complet qui rend compte de la distribution du liquide et des effets de la chaleur sur la performance du réacteur.

Le profil axial de température dans un réacteur catalytique ruisselant adiabatique a été modélisé par Hanika et coll [159] en étudiant l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane ce dernier qui est un solvant relativement volatil. Seulement un petit changement dans la température à la profondeur du lit a été mesuré pour des faibles concentrations en réactif dans l'alimentation. A des concentrations plus élevées, l'augmentation de température est plus importante surtout pour des faibles vitesses superficielles du liquide ($9,4 \cdot 10^{-5}$ m/s). Le taux de mouillage f_e était faible et la réaction ayant lieu en phase gazeuse.

Herskowitz et Smith [54] ont noté que pour la plupart des opérations d'hydrotraitement la différence de température entre la particule catalytique et le fluide est faible et peut être négligée. Cette différence, toutefois, peut être grande pour les réactions de reformage.

L'oxydation de l'anhydride sulfureux est une réaction prise très souvent comme support pour étudier ce type de réacteur par de nombreux chercheurs.

L'élimination de l'anhydride sulfureux des courants gazeux peut être mise en pratique par l'oxydation catalytique sur le carbone actif à une température presque ambiante en présence d'eau. Les cinétiques intrinsèques ont été étudiées par Komiyama et Smith [160] quand plusieurs auteurs (Hartman et Coughlin [161], Goto et Smith [153]) ont analysé la performance des TBR quand cette réaction prend place. Pour des basses concentrations d'anhydride sulfureux dans l'air, la vitesse intrinsèque est d'ordre 0 pour SO_2 et 1 pour O_2 .

Trois modèles ont été proposés par Berruti et coll [162] dans le but d'analyser cette réaction :

- Le premier modèle suppose que les grains catalytiques sont complètement mouillés. Ils notent que les vitesses de réaction mesurées sont plus élevées à celles calculées. Cette différence tend à se diminuer quand la vitesse du liquide augmente. Ce modèle ne donne pas une très bonne interprétation des résultats expérimentaux.

- Le second modèle propose une zone sèche sur la surface catalytique externe, incorporant l'efficacité de mouillage, comme un paramètre ajustable. Les résultats du modèle montre que l'efficacité de mouillage est indépendante de la vitesse du liquide. Ce qui est en désaccord avec les résultats présentés par la plupart des autres auteurs.

- Le troisième modèle considère que seulement une fraction de l'aire externe mouillée est active, puisque l'aire mouillée stagnante est bloquée et la zone sèche est active pour le transfert d'oxygène mais non pour l'élimination du SO₃ formé par la réaction. Donc, le produit s'accumule dans cette zone et réduit la vitesse de la réaction.

L'Hydrogénation du *a* - Methylstyrene a été aussi la base de plusieurs études expérimentales et de modélisation.

Des études de la cinétique de la réaction d'hydrogénation du *a*-Methylstyrene avec le palladium comme catalyseur ont été présentées par Babcock et Al [163], Satterfield et Al [164] et Germain et Al [165]. La cinétique de la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène.

Herskowitz et coll [112], utilisant deux catalyseurs différents par rapport à leurs activités dans les mêmes conditions hydrodynamiques, ont estimé les valeurs de f et k_l^d à partir des mesures de la vitesse de réaction. L'efficacité de mouillage est alors représentée en fonction de la vitesse du liquide par la corrélation de Herskowitz [156, 166] :

$$f = 0,961 + 0,0739 \cdot \ln U_l \quad (0,02 < U_l < 1 \text{ cm/s})$$

Les valeurs estimées de k_l^d sont en bon accord avec celles provenant de la corrélation de Goto et Smith [124].

Dudukovic et Al [121, 167] aboutissent à une corrélation de f exprimée en fonction de U_l (cm/s), d_p (cm) :

$$f = 0,992 \cdot U_l^{0,146} \cdot d_p^{-0,067}$$

Notons dans ce cas, la faible dépendance de f en fonction du diamètre des particules d_p .

L'effet des vitesses du gaz et du liquide sur le mouillage externe a été analysé par Herskowitz et Mosseri [77]. Les résultats indiquent une influence marquée de la vitesse du gaz et l'efficacité du mouillage diminue en augmentant la vitesse du gaz à de faibles vitesses du liquide.

La vitesse d'hydrogénation du *a*-Methylstyrene a aussi été mesurée et analysée dans plusieurs solvants par plusieurs auteurs dont El Hisnawi et coll [121] et Mills et Dudukovic [167]. Le premier modèle présenté par El Hisnawi et Al [121], suppose un mouillage complet mais impliquant des zones dynamiques et stagnantes. Les conversions expérimentales sont plus élevées que celles calculées. La différence a été attribuée aux corrélations d'évaluation des coefficients du transfert de matière non adéquats. Un ajustage est alors nécessaire en différenciant les transferts de matière liquide-solide et gaz-liquide.

Le deuxième modèle est similaire au premier, mais il suppose des échanges du réactif gazeux dissous le long du réacteur et en utilisant des coefficients du transfert de matière globaux entre le solvant et le catalyseur. Pour des catalyseurs d'activités différentes, mais avec le même solvant, les deux modèles prédisent assez bien les performances du réacteur surtout à haute vitesse du liquide.

Mills et Dudukovic [167] ont analysé le même système réactionnel en testant trois modèles différents. Les différences entre les modèles proviennent du taux de mouillage : un modèle pour un mouillage complet, un autre avec l'existence d'une zone sèche et enfin le troisième avec un mouillage complet à deux zones stagnantes et dynamiques. Tous les trois présentent des écarts parfois importants entre les grandeurs prédites et expérimentales.

Beaudry et coll [168] ont développé un modèle pour le lit en écoulement ruisselant qui consiste à un assemblage de particules sèches, à demi mouillées ou complètement mouillées. Le facteur d'efficacité global à l'échelle du réacteur peut être obtenu en combinant le facteur d'efficacité de chaque groupe de particules pondéré par une fraction de particules dans ce groupe, soit la relation suivante :

$$h_R = (1 - f)^2 \bar{h}_d + 2 \cdot (1 - f) \cdot f h_0 + f^2 \bar{h}_w$$

Pour une particule partiellement mouillée, le réactif liquide non volatil va diffuser à partir de la surface mouillée vers l'autre sèche pour réagir avec le gaz. Par conséquent, quoique la réaction soit d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène, la diffusion du liquide peut limiter la vitesse de la réaction.

La comparaison des conversions du *a*-methylstyrene dans le n-hexane prédites par le modèle et celles mesurées expérimentalement montre un très bon accord si les temps de séjour ne sont pas élevés.

Castellari a étudié l'hydrogénation de l' α - méthylstyrène en cumène dans un réacteur ruisselant à lit fixe à des faibles débits de la phase liquide. Dans ces conditions le mouillage n'est pas total avec l'existence de court circuit dans le catalyseur. La vitesse de la réaction se trouve dans la phase liquide ou la phase gazeuse.

Il ressort de cette étude que si l'étape limitante se trouve être la phase gazeuse, la cinétique observée dans ces conditions peut être plus élevée ou plus petite que celle obtenue pour que le réactif limitant se trouve dans la phase liquide ou la phase gazeuse.

Dans ce dernier cas la vitesse de la réaction augmente à cause de l'augmentation de la température qui entraîne avec elle la vaporisation du liquide suivie alors par la réaction gaz-solide. Un modèle monodirectionnel a été développé pour décrire la réaction entre le réactif liquide (α - méthylstyrène) et l'hydrogène (gaz) dans la zone mouillée et la réaction dans la phase gazeuse correspondant à la zone non mouillée du catalyseur.

Les résultats du modèle concordent avec les résultats expérimentaux.

Il est à noter aussi, plusieurs études relatives à l'hydrogénation de certains composés, tels que le α -méthylstyrène, le crotonaldéhyde, l'isopropanal et le styrène en présence de différents catalyseurs à base de palladium ou de nickel, ont été réalisées pour évaluer les coefficients de diffusion effective ainsi que le facteur d'efficacité.

Ainsi Zhu et Hoffman [173] ont étudié l'hydrogénation de l'hydroxy-3-propanol (HPA) en propanediol-1,3 (DP) sur un catalyseur Ni/SiO₂/Al₂O₃ vers 45°C et 80°C et à une pression variant entre 2,6 et 5,15 MPa.

A partir de la mesure du profil de concentration par rapport à HPA, DP et l'hydrogène à l'intérieur des particules, le facteur d'efficacité a été estimé à différentes températures et pression. Partant de ces résultats ils ont alors établi un modèle mathématique. Les coefficients de diffusion effective par rapport à HPA, DP et H₂ ont alors été estimés en minimisant une fonction effective F définie par :

$$F = \sum (h_{i_{\text{exp}}} - h_{i_{\text{mod}}})^T (h_{ie} - h_i)$$

Les résultats du modèle, confirmés par les résultats expérimentaux, montrent la faible influence de la pression contrairement à la température. Le coefficient de diffusion effective de l'hydrogène est sensiblement proportionnel à la température alors que ceux du HPA et DP diminuent avec l'augmentation de la température.

Complétant leur étude sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation du (HPA) en (DP) Zhu et Hoffman [174, 175, 176, 177] ont modélisé le comportement d'un trickle bed.

Zhu et Hoffman ont par ailleurs mis en œuvre cette même réaction dans un réacteur triphasique. A différents débits de fluide ils ont mesuré les concentrations par rapport à HPA, DP et l'hydrogène, ainsi que les températures le long d'un réacteur de diamètre 76 mm et de 522 mm de haut à des pressions variant de 2,6 à 8 MPa. Un modèle mathématique basé pour un écoulement piston dans le réacteur adiabatique a été développé en tenant compte du transfert thermique axial, du transfert thermique entre les phases, de la diffusion interparticulaire et de la désactivation du catalyseur à cause du mouillage partiel.

Les résultats de leur modèle concordent avec les résultats expérimentaux en apportant cependant une correction sur la cinétique de désactivation tenant compte du mouillage par un facteur ce qui met en évidence le rôle important joué par le mouillage sur les particules de catalyseur.

D'autres études de modélisation ont été faites lorsque le réactif limitant se trouve dans la phase liquide. La plupart de ces études concernent les réactions d'hydrotraitement à partir des différentes fractions d'huiles pétrolières, en particulier les réactions d'hydrodésulfuration des huiles lourdes ou résiduelles.

L'hydrodésulfuration des huiles résiduelles est habituellement réalisée à (350-400 °c) et à une pression d'environ 50 atm sur un catalyseur du type $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. La chimie de cette réaction est très complexe puisque plusieurs composés de structure chimique et de masse moléculaire différentes réagissent et apparaissent simultanément avec des vitesses différentes. Le transfert de matière et les effets hydrodynamiques ont une grande influence sur le comportement du réacteur tels que signalés par Henry et Gilbert [169], Mears [136], Shah et coll [170, 171], Iannibello et coll [172] et Froment et coll [178]

Al-Dahhan et Dudukovic [72] ont tenté de prédire la mouillabilité d'un catalyseur en fonction des conditions opératoires, et principalement à l'intérieur du réacteur triphasique ruisselant sous haute pression.

Ainsi à partir d'une analyse phénoménologique, un modèle a été développé pour relier l'efficacité de la mouillabilité à la pression des débits gazeux et liquides, et plus précisément à la chute de pression dans les deux phases.

La détermination du taux de mouillabilité à haute pression a été obtenue à partir d'une technique de traçage :

$$f = 1,104 \text{Re}_L^{1/3} \left[\frac{1 + \left(\frac{\Delta P}{Z} \right) r_L z}{Ga_L} \right]^{1/9}$$

Ainsi il ressort de cette étude les conclusions suivantes :

- § l'effet du débit gazeux est très prononcé à haute pression sur le taux de mouillabilité, sur la rétention liquide et la perte de pression
- § pour un débit de liquide fixé, à haute pression et haut débit de gaz la chute de pression augmente de manière significative alors que la rétention liquide chute considérablement.

Les autres grandeurs telles que les coefficients du transfert de matière et de chaleur, la distribution du liquide doivent être réévaluées par d'autres corrélations obtenues à haute pression.

Enfin Hoffman & Zhu [176] ont évalué l'effet de la forme géométrique du catalyseur et de sa mouillabilité sur le facteur d'efficacité global η .

Leung [182], en s'appuyant sur la réaction d'hydratation de l'isobutène à 50°C et à pression atmosphérique dans un réacteur ruisselant de laboratoire opérant sous trois alimentations largement différentes pour varier l'effet du transfert de matière et de l'efficacité de mouillage, a mesuré les vitesses de réaction, en même temps que le coefficient du transfert de matière liquide-solide k_{ls} , ainsi que l'efficacité de mouillage.

L'effet du mouillage sur la cinétique globale est quantifié à partir de la procédure additive de Tan et Smith [133] où la vitesse est alors exprimée par :

$$r_{eq} = f k h C_{iB,s} + (1 - f) k h C_{iB,L}^*$$

Les résultats du modèle développé, s'appuyant sur cette procédure tenant en compte la mouillabilité agréent (concordent) avec les résultats expérimentaux.

Chaudhari et coll [183] ont développé un modèle d'un réacteur triphasique en se basant sur la réaction d'hydrogénation du dinitrotoluène (DNT). Ils ont incorporé dans le modèle proposé, les effets du mouillage partiel du catalyseur et de la rétention liquide, ainsi que les résistances au transfert de matière intra et extra granulaire. Comme la réaction est fortement exothermique, le transfert thermique a aussi été pris en compte.

Une étude paramétrique basée sur les effets du mouillage, des vitesses du gaz et du liquide, de la taille des particules a été faite pour comparer les performances du réacteur aux résultats expérimentaux. Les prédictions du modèle corroborent assez bien les résultats expérimentaux dans un domaine assez large des conditions opératoires.

Il ressort de leur analyse que les performances du réacteur sont fortement influencées par l'efficacité de mouillage et du coefficient de transfert de matière gaz-solide beaucoup plus que celui entre le solide et le liquide.

D'autre part la résistance au transfert de matière intra granulaire par diffusion constitue la résistance majeure contrôlant le transfert.

II.2. Modélisation :

La modélisation consiste à l'établissement de relations mathématiques traduisant si possible tous les phénomènes qui se déroulent dans un réacteur ; régime d'écoulement, distribution du liquide, mouillabilité, transfert de matière au sein du liquide et du solide, mode d'écoulement des fluides, thermicité du système, efficacité du catalyseur.

1 – Le réactif limitant dans la phase gazeuse :

Comme proposé par Sicardi et coll [73], la phase liquide peut être divisée en fraction dynamique et autre statique. Quoique cette approche n'a pas été spécialement appliquée à l'évaluation de h_o , elle a été proposée dans la littérature pour la modélisation de la réaction.

A partir de cette analyse, un modèle général peut être formulé.

Le bilan de matière pour la phase gazeuse est exprimé par :

$$-\frac{U_g \cdot H}{R.T} \frac{dC^*}{dz} = R_G = R_g + R'_g{}^S + R'_g{}^d \quad (1)$$

Où les termes du coté droit représentent le transfert de matière au solide, et aux fractions liquides statique et dynamique.

Pour la fraction dynamique de la phase liquide, le bilan de matière est donné par :

$$-U_l \frac{dC_l^d}{dz} = R_l'^d + R_l^d + R_l^{dS} \quad (2)$$

Où les termes du coté droit représentent le transfert de matière à travers l'aire dynamique mouillée du gaz au liquide, du liquide dynamique au solide, et à travers l'interphase entre les aires mouillées dynamique et statique, respectivement.

Le bilan dans la zone statique est :

$$R_l'^S + R_l^{dS} = R_l^S \quad (3)$$

Donc, en supposant l'inexistence d'accumulation dans l'interphase gaz-liquide, la variation totale dans le nombre de mole est donc de :

$$r_v = - \left(\frac{U_g H}{RT} \frac{dC_g^*}{dz} + U_l \frac{dC_l^d}{dz} \right) = R_l^d + R_l^S + R_g \quad (4)$$

Les flux molaires sont considérés comme des valeurs moyennes puisque la concentration à la surface du grain ne peut pas être uniforme dans chaque zone. Dans le but de résoudre ces équations (1) et (2) il est nécessaire d'évaluer les différentes vitesses du transfert de matière à travers le réacteur.

Cela est obtenu à partir de la solution du bilan de matière à l'intérieur du grain avec des conditions aux limites asymétriques. Même si dans certains cas les équations analytiques peuvent être dérivées, la solution générale du problème n'est pas directe et nécessite l'utilisation de méthodes numériques souvent assez poussées.

La solution des équations du bilan pour le réacteur peut être simplifiée à travers l'introduction du concept du facteur d'efficacité. Pour des grains complètement mouillés, les solutions analytiques pour la conversion peuvent être obtenues (Goto et Smith [152]). Quand le grain est seulement partiellement mouillé à l'extérieur et suivant l'hypothèse de Ramachandran et Smith, où la zone mouillée est divisée en fractions statique et dynamique, le facteur d'efficacité peut être exprimé comme une moyenne pondérée. Ainsi pour une réaction d'ordre m la cinétique est exprimée par:

$$r_v = \{f \cdot g \cdot h_w^d + f(1-g)h_w^s + (1-f)h_d\}k \cdot (1-e_L) \cdot (C_g^*)^m \quad (5)$$

Et en termes du facteur d'efficacité interne :

$$r_v = \{f \cdot g \cdot h_w^d \cdot (C_{Sw}^d)^m + f(1-g)h_w^s \cdot (C_{Sw}^s)^m + (1-f)h_d \cdot (C_{sd}^*)^m\}k \cdot (1-e_L) \quad (6)$$

Les équations pour le facteur d'efficacité sont développées en utilisant la concentration volumique de la phase gazeuse comme référence. Cela implique que les profils de concentration dans les films gazeux et liquides sont en état stationnaire. Cela n'est pas le cas dans le réacteur, puisque les profils vont dépendre des conditions d'entrée et par conséquent les expressions obtenues pour le facteur d'efficacité ne peuvent pas être incorporées directement dans les équations du modèle sans introduisant une erreur. Néanmoins, l'idée de base est valable et peut être appliquée à la solution des équations du bilan dans le réacteur.

L'influence des conditions initiales sur le comportement du réacteur, considérant seulement un mouillage externe complet et uniforme, est analysée par Goto et Smith [152].

Par ailleurs Herskowitz [156] a étudié le cas du réacteur pour l'oxydation de l'anhydride sulfureux dans lequel les particules catalytiques sont partiellement mouillées. Le concept du facteur d'efficacité n'est pas utilisé, mais à la place, les équations différentielles pour les particules catalytiques sont résolues. Un effet important de l'efficacité de mouillage est trouvé.

Herskowitz [166] a aussi étudié l'hydrogénation du Xylose en utilisant un modèle similaire en considérant un mouillage partiel. L'influence de la vitesse d'écoulement du liquide sur la conversion est analysée et il est trouvé qu'elle affecte les coefficients du transfert de matière et le degré du mouillage externe. Dans ce cas, le taux de conversion du Xylose diminue avec la vitesse du liquide.

2- Le réactif limitant est dans la phase liquide :

Quand le réactif limitant est dans la phase liquide et supposé être non volatil, l'équation du bilan de matière va être écrite seulement pour cette phase, soit :

$$-U_l \cdot \frac{dC_l}{dz} = r_v \quad (7)$$

$$C_l = C_l^o \quad \text{à} \quad z = 0 \quad (8)$$

Un modèle qui tient en compte les résistances de la diffusion à l'interface et la diffusion intraparticule a été développé par Sylvester et Pitayagulsarn [179, 180], se basant sur le travail de Suzuki et Smith [181] dans les réacteurs biphasiques.

Aucun de ces modèles mentionnés précédemment n'a incorporé le concept de l'efficacité catalytique. Utilisant ce critère, l'équation (7) peut être intégrée pour une réaction d'ordre 1 pour donner :

$$\ln \frac{C_l^o}{C_l^e} = Da h_o \cdot \frac{z}{Z} \quad (9)$$

Où h_o est exprimé à partir de corrélations déjà citées. Rappelons que h_o est fonction du module de Thiele, de l'efficacité de mouillage, des coefficients du transfert de matière, de la vitesse du liquide.

Dans les équations mentionnées, seulement deux zones sont considérées par rapport à la surface externe, l'une sèche et l'autre mouillée. Donc, l'efficacité de mouillage externe peut représenter l'aire externe mouillée effective; l'aire restante, représentée par $(1 - f)$, peut inclure les aires externes sèches aussi bien que les aires statiques (stagnantes) ou non actives mouillées.

CONCLUSION DU CHAPITRE :

La modélisation des réacteurs triphasiques, quel que soit le régime hydrodynamique, est fort complexe car mettant en oeuvre plusieurs phénomènes à la fois et qui restent la plupart, difficilement modélisable ou tout simplement quantifiable. Parmi ces phénomènes on peut citer la mouillabilité des particules de catalyseur qui interfère, comme on l'a noté dans notre analyse bibliographique, sur les autres grandeurs intervenant dans le processus réactionnel et, a donc une influence sur les performances du réacteur. Le problème se complique si le système réactionnel est complexe, non isotherme, présence de constituants volatils. Les tentatives de modélisation sont cependant très nombreuses, certaines donnant de bons résultats mais le plus souvent pour des cas de fonctionnement extrêmes pour minimiser certains phénomènes et apporter ainsi des simplifications dans le modèle. Par ailleurs le traitement de ces modèles fait appel à des méthodes numériques parfois assez poussées.

Ceci nous amène à la conclusion suivante que les travaux réalisés à ce jour ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des 'trickle bed' mais beaucoup reste à faire.

CHAPITRE III

RESULTATS DE LA SIMULATION ET INTERPRETATIONS

Dans le but de simuler le comportement d'un réacteur catalytique ruisselant, nous avons considéré l'oxydation de l'éthanol comme support réactionnel.

I / CONDITIONS DE SIMULATION :

Afin de tester le modèle, on a considéré l'oxydation catalytique de l'éthanol en acide acétique dans une solution aqueuse saturée en oxygène dissout à la pression atmosphérique et une température de 70°C. La phase gazeuse est constituée d'oxygène pur. Le catalyseur est du platine supporté sur de l'alumine à 1% en poids. Les particules de catalyseur sont sphériques de 3 mm de diamètre et de masse volumique $1,8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ qui lors de leur préparation sont totalement hydrophiles. Elles peuvent être rendues totalement hydrophobes en les recouvrant superficiellement par une pellicule de téflon.

Le réacteur est constitué d'une colonne de 1 mètre de long et d'un diamètre de 4,1cm placé verticalement. La colonne est remplie de catalyseur.

Les courants alimentant le réacteur sont tous deux descendants et les débits massiques et la composition sont portés dans le Tableau I.

Débit massique gazeux G (kg/s.m ²)	0,01-0,05
Débit massique liquide L (kg/s.m ²)	0,25-1,25
Concentration en éthanol (mole/l)	0,025-0,125

Tableau I. Conditions opératoires.

II / MODELISATION :

En tenant compte des conditions opératoires, de la taille du réacteur et principalement de son diamètre ainsi que de la taille des particules de catalyseur des hypothèses simplificatrices sont faites afin de modéliser au mieux le réacteur. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Le système est isotherme.
- La dispersion axiale est négligeable dans les deux courants gazeux et liquide. Les deux écoulements sont supposés piston.
- Comme l'oxygène utilisé est pur et que la solution liquide en est saturée sa concentration est supposée alors constante.
- Comme la solubilité de l'oxygène dans l'eau est faible, la concentration en éthanol est alors dans la phase liquide est en excès par rapport à celle de l'oxygène. Ainsi à **chaque position axiale** on peut admettre que la concentration en éthanol est constante avec un équilibre entre les deux phases.
- Les particules présentent une mouillabilité interne totale.
- La résistance au transfert de matière entre le solide et le gaz est négligeable.

La cinétique de la réaction est selon Lemcoff [184] exprimée par :

$$(-r_{O_2}) = k_{eff} (C_e)_l^n C_{O_2} \quad \text{Avec : } k_{eff} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{kg.s.} (1 / \text{mole})^{0,5}$$

$$n = 0,5$$

La constante cinétique k_{eff} représente la constante de vitesse apparente et non intrinsèque, elle inclue ainsi directement le facteur d'efficacité. En tenant compte de l'ensemble de ces hypothèses le système d'équations traduisant le bilan de matière et à résoudre est le suivant :

$$-(u_l + u_g H_{O_2}) \cdot \frac{dC_{le}}{dz} = k_{eff} w (1-f) C_{le}^n C_{O_2-gs} + k_{eff} w f C_{le}^n C_{O_2-ls}$$

Comme déjà souligné dans notre analyse bibliographique la plupart des auteurs considèrent qu'en condition de mouillage partiel, la vitesse globale de réaction (r_T) est donnée par la somme des vitesses apparentes en zones irriguées (r_l) et en zones sèches (r_g), respectivement pondérées par f et $(1-f)$, d'où l'apparition des deux dans la partie réactionnelle du bilan de matière.

Avec :

$$C_{O_2-ls} = \frac{C_{gO_2}}{H_{O_2} \left[\left(\frac{1}{K_{gl}} + \frac{1}{k_{ls} a_{ls}} \right) wf C_{le}^n k_{eff} + 1 \right]}$$

$$K_{gl} = \left(\frac{1}{k_{lg} a_{gl}} + \frac{1}{k_{gl} a_{gl} H_{O_2}} \right)^{-1}$$

$$C_{O_2-gs} = \frac{C_{gO_2}}{H_{O_2}}$$

Avec : w est la masse du catalyseur par unité de volume du réacteur (kg/m^3).

Les paramètres nécessaires pour déterminer le taux de conversion sont estimés à partir des corrélations de Goto et Smith pour les coefficients de transfert de matière, de Mills et Dudukovic pour le mouillage. La constante de Henry est exprimée par :

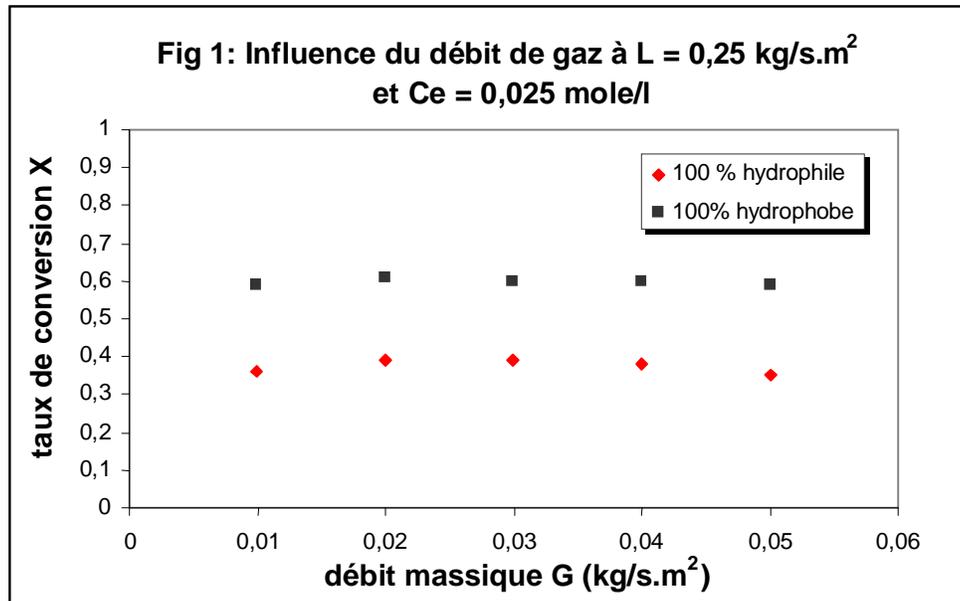
$$H_{O_2} = 1,275 \cdot 10^{-5} + 5,58 \cdot 10^{-8} T$$

III / RESULTATS ET INTERPRETATIONS :

Dans cette étude paramétrique on s'est intéressé à l'influence des débits du gaz (G) et du liquide (L), de la concentration en éthanol dans la phase liquide à l'entrée du réacteur et de la mouillabilité des particules de catalyseur sur les performances du réacteur.

III.1. Influence du débit massique du gaz G :

Compte tenu des informations recueillies dans la bibliographie, on a simulé d'abord le fonctionnement du réacteur pour un débit de liquide et une concentration modérée en réactif à l'entrée du réacteur fixés et un débit de la phase gazeuse variable afin de s'assurer de l'influence du débit de la phase gazeuse. L'opération a été faite à la fois pour des particules hydrophobes et hydrophiles. Les résultats de cette simulation et les conditions opératoires adoptées sont représentés sur la Figure.1



Nous notons que pour ces courbes, et quelque soit la mouillabilité du catalyseur, il y a une très faible variation du taux de conversion en fonction du débit gazeux ceci dans la gamme utilisée, qui correspond à un régime ruisselant. Ce résultat confirme les données bibliographiques sur l'influence du débit de la phase gazeuse.

Par ailleurs, on remarque que le taux de conversion obtenu est fonction du taux de mouillabilité des particules. Ainsi dans les mêmes conditions opératoires le taux de conversion est supérieur pour des particules hydrophobes que pour des particules hydrophiles. Ce résultat s'explique par le fait que dans le second cas plusieurs phénomènes interviennent avant la réaction chimique proprement dite au niveau de la particule, ce qui entraîne une résistance au transfert de matière plus importante. Alors que pour les particules hydrophobes la résistance est réduite au transfert de matière gaz-solide.

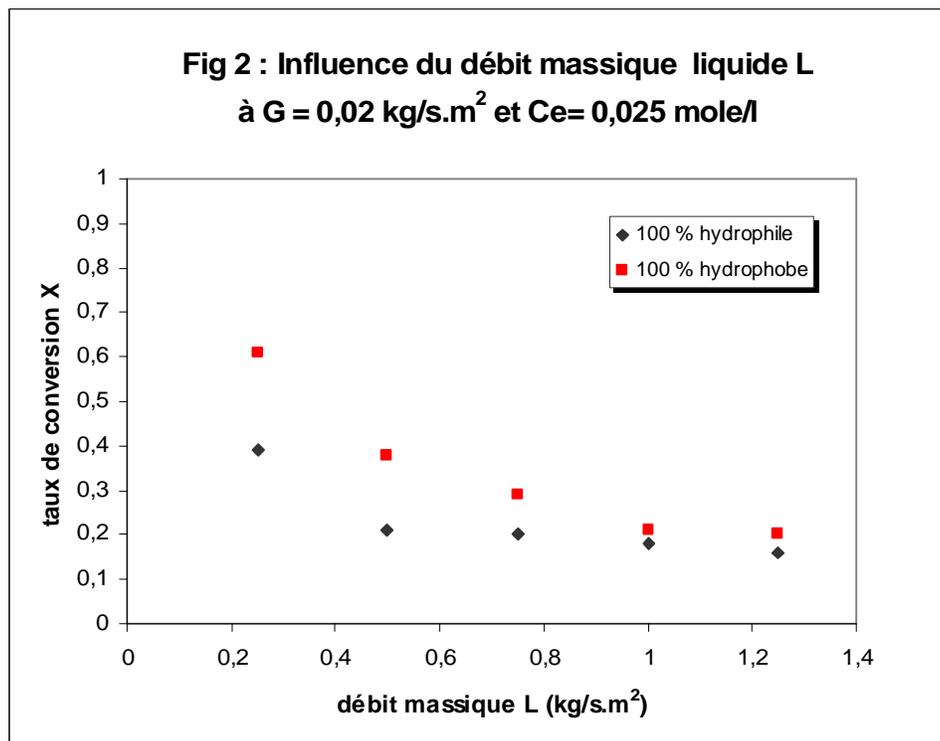
De ce fait pour l'ensemble des simulations suivantes, et compte tenu du résultat de la faible influence du débit de la phase gazeuse sur le taux de conversion, on a fixé celui-ci, à partir de la figure 1, à une valeur fixe égale à $G = 0,02 \text{ kg /s.m}^2$.

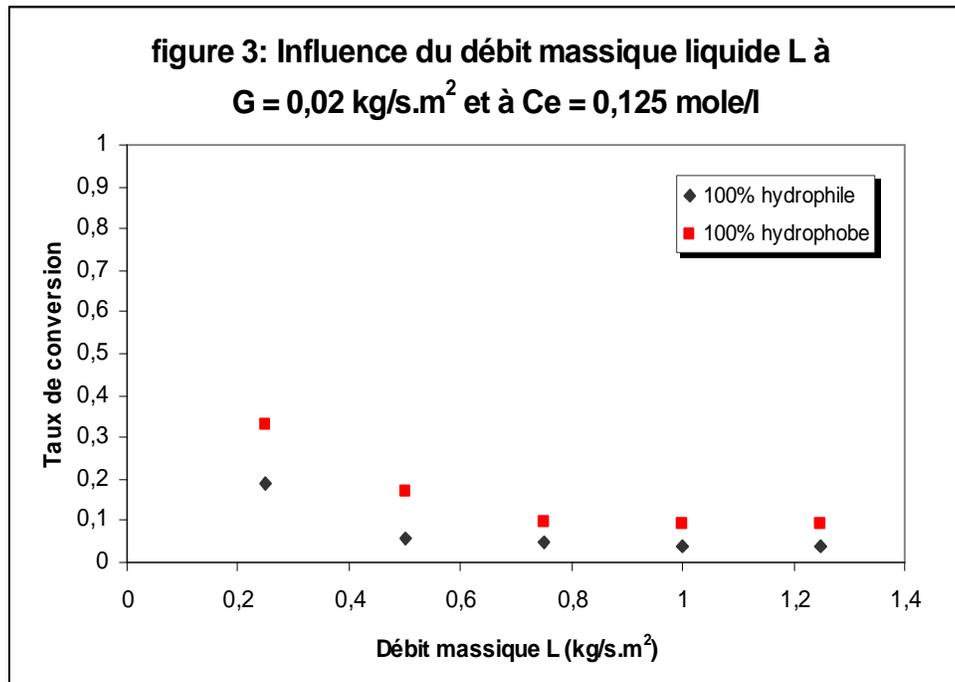
III.2. Influence du débit liquide massique L :

Dans cette partie on a étudié l'influence du débit massique liquide L sur les performances du réacteur pour deux concentrations à l'entrée différentes. L'influence de la mouillabilité est quant à elle étudiée en procédant à deux simulations l'une pour une mouillabilité totale, particules hydrophiles, et l'autre pour des particules hydrophobes. Les résultats de ces deux simulations sont portés sur les Figure.2 et Figure.3.

Dans les deux cas de figures on note que le taux de conversion diminue quand le débit massique L augmente entraînant ainsi la diminution du temps de séjour. De même on remarque que les performances sont meilleures avec des particules de catalyseur sèches, particules hydrophobes, que pour des particules totalement mouillées. En effet dans ce dernier cas la concentration en oxygène au niveau des particules est plus faible que dans le cas des particules sèches.

Par ailleurs, la comparaison des deux Figures 2 et 3 montre que la diminution du taux de conversion en fonction du débit massique est plus importante quand la concentration est faible ; ce dernier résultat est étudié plus en détails dans le paragraphe III.3.



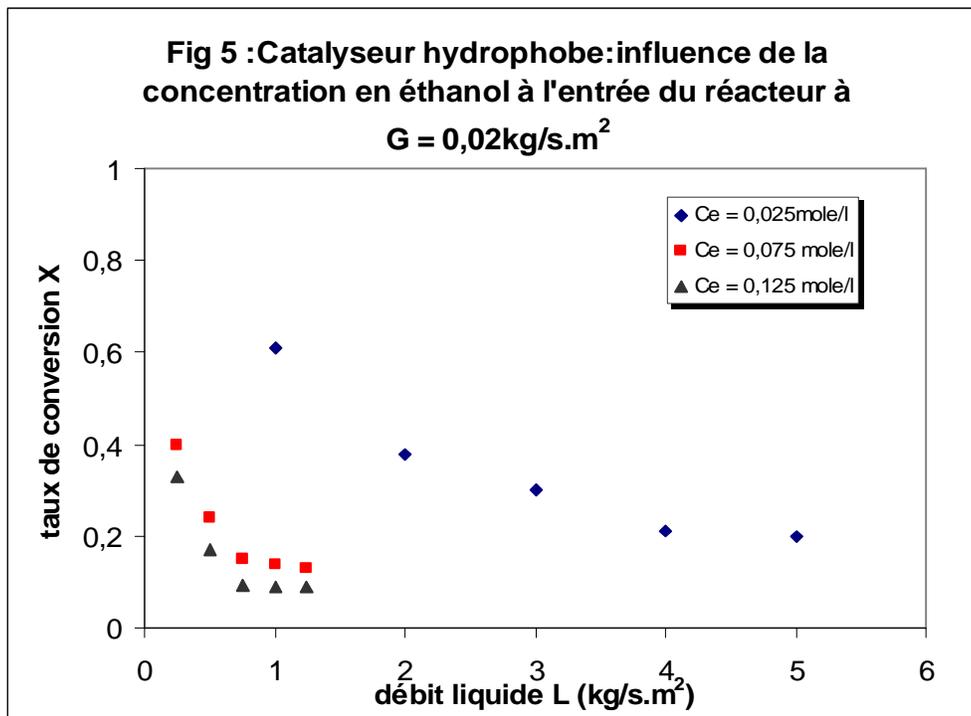
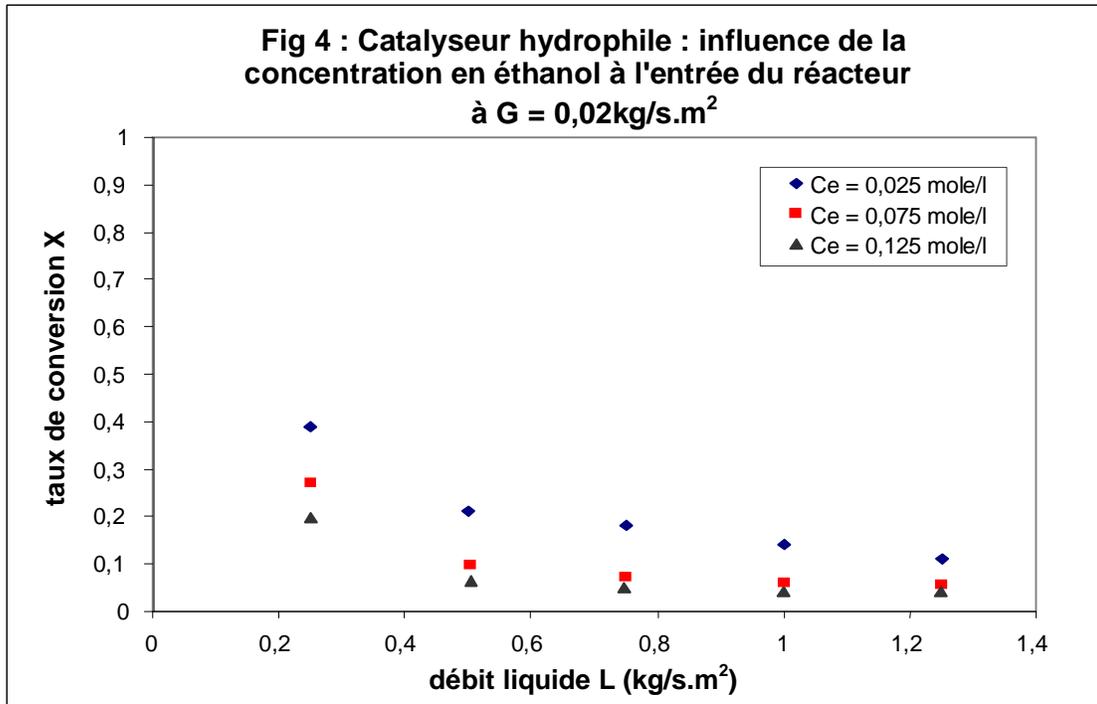


III.3. Influence de la concentration à l'entrée :

Toujours à débit massique de gaz G constant, le comportement du réacteur a été simulé en faisant varier à la fois le débit massique de la phase liquide L et sa concentration en éthanol à l'entrée du réacteur, quand celui-ci est totalement rempli d'abord par des particules hydrophiles puis par des particules hydrophobes. Les résultats de cet ensemble de simulation sont représentés sur les Figure 4 et Figure 5.

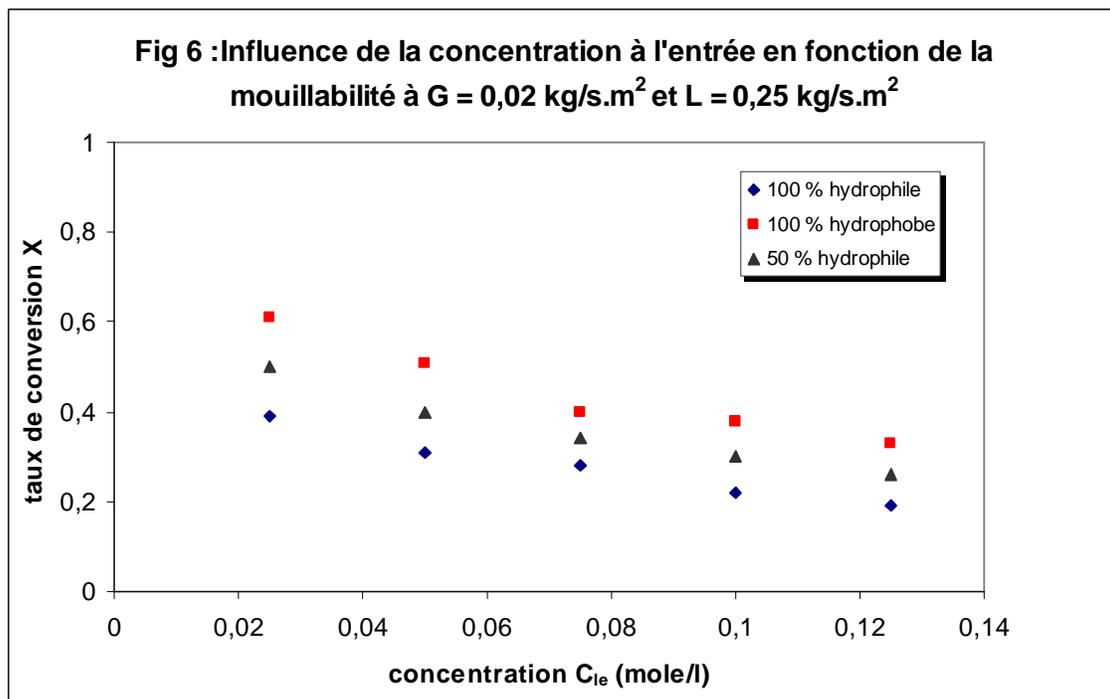
L'analyse des deux figures montre que les tendances de comportement déjà signalées se retrouvent à ce niveau, à savoir :

- § les performances du réacteur correspondantes aux particules hydrophobes sont meilleures que celles des particules hydrophiles.
- § le taux de conversion diminue quand le débit massique augmente.
- § le taux de conversion diminue quand la concentration en éthanol à l'alimentation augmente, à débits fixes des deux phases liquide et gazeuse, en d'autres termes lorsque l'excès en l'éthanol par rapport à l'oxygène dissous augmente.



III.4. Influence de la concentration à l'entrée et du taux de mouillage :

Dans la figure suivante est reportée l'évolution du taux de conversion en fonction de la concentration en éthanol à l'entrée du réacteur pour trois états du catalyseur. Un premier état où toute la masse de catalyseur est hydrophile, un second état où toute la masse de catalyseur est hydrophobe et enfin un dernier état où on a un mélange à 50% en masse des deux catégories de catalyseur. Les résultats de cette simulation sont représentés sur la figure 6. Ainsi comme au niveau du paragraphe précédent on note que pour la même classe de catalyseur le taux de conversion diminue avec l'augmentation de la concentration à l'entrée du réacteur et que d'autre part plus la mouillabilité est importante plus le taux de conversion diminue car la résistance de transfert de matière devient plus importante et que l'excès en l'éthanol par rapport à l'oxygène dissous augmente.



CONCLUSION :

A travers cette étude paramétrique il ressort que les performances d'un réacteur triphasique ruisselant sont directement liées avant tout au taux de mouillabilité du catalyseur car ce phénomène introduit une résistance au transfert de matière par rapport aux particules non mouillées ou partiellement mouillées. Par ailleurs le débit de la phase gazeuse a une influence assez faible sur le taux de conversion, dans le cas où le régime reste ruisselant. Quant à la concentration à l'entrée du réacteur et au débit massique de la phase liquide leurs influences sont importantes et la variation du taux de conversion est inverse à l'évolution de ces deux grandeurs. Cependant ce travail ne touche qu'une mince partie du travail à faire pour modéliser un réacteur triphasique en y incluant, par exemple, les phénomènes de diffusion au sein des particules, la mouillabilité partielle, le transfert thermique. Tous ces phénomènes rassemblés font des réacteurs triphasiques parmi ceux les plus difficiles à modéliser.

ORGANIGRAMME DE L'ALGORITHME DE CALCUL

Conditions opératoires T° , P

Calcul des paramètres physiques :

$$G = G_m / A$$

$$u_g = G \cdot r_g$$

$$L = L_m / A$$

$$u_l = L \cdot r_l$$

$$H_{O_2} = 1,275 \cdot 10^{-5} + 5,58 \cdot 10^{-8} \cdot T^\circ$$

**Calcul des coefficients de transfert de matière,
taux de mouillabilité et de la rétention :**

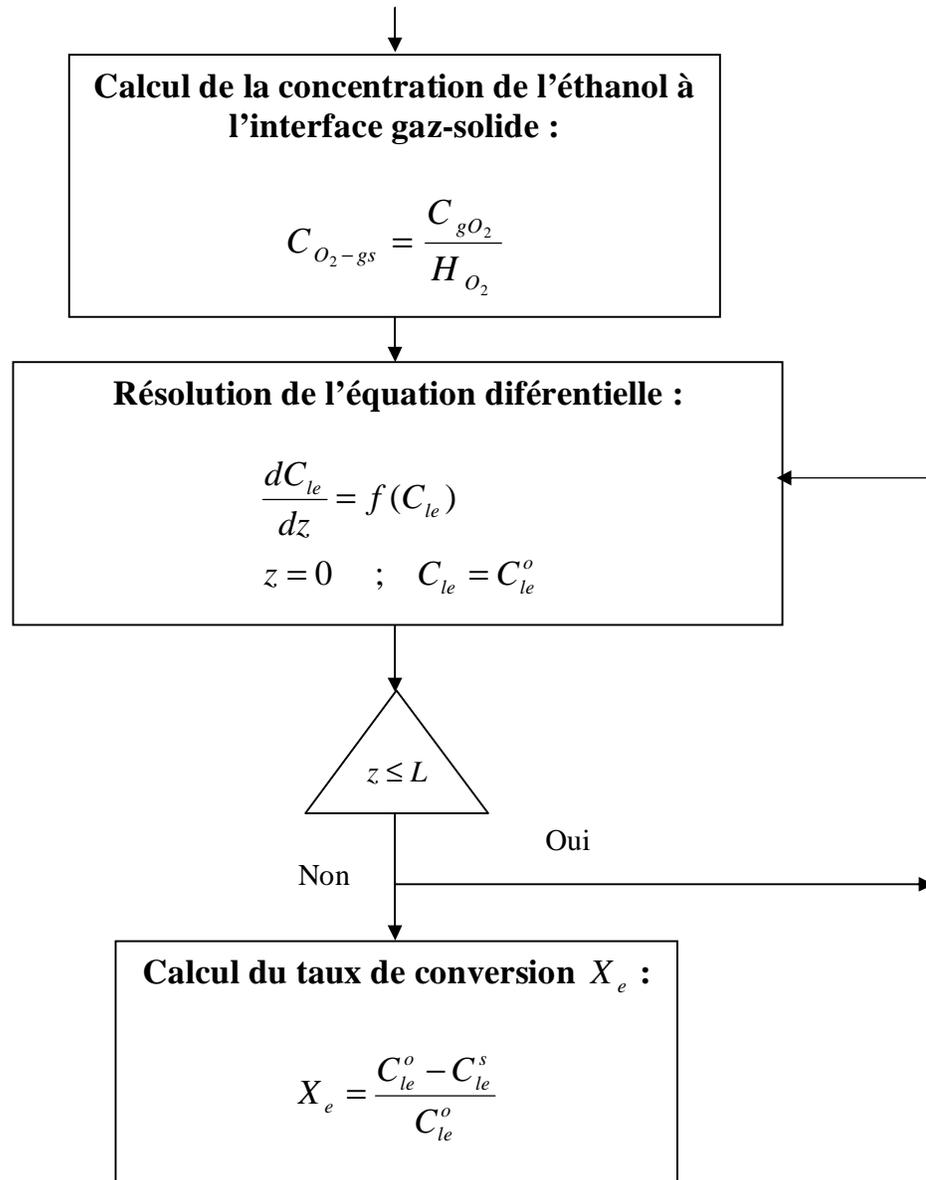
$$f = 0,992 \cdot u_l^{0,146} \cdot d_p^{-0,067}$$

$$\frac{k_S a_P}{D} = a_S \left(\frac{r_L u_l}{m_L} \right)^{n_S} \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{1/3}$$

$$\frac{e_l}{e_B} = \frac{0,66 c^{0,81}}{1 + 0,66 c^{0,81}} \quad \text{pour} \quad 0,1 < c < 80$$

$$\frac{k_L e_B}{D} = a_L \left(\frac{r_L u_l}{m_L} \right)^n \left(\frac{m_L}{r_L D} \right)^{1/2}$$
$$K_{gl} = \left[\frac{1}{k_{lg} a_{lg}} + \frac{1}{k_{gl} a_{gl} H_{O_2}} \right]^{-1}$$

Organigramme de l'algorithme de calcul



*Références
Bibliographiques*

Bibliographie

- [1] **SATO, Y., HIROSE, T., TAKAHASHI, F., TODA, M., ET HASHIGUCHI, Y**
Pattern and pulsation properties of cocurrent gas-liquid downflow in packed beds
J. Chem. Eng. (Japon), 6(4), 315 (1973).
- [2] **CHARPENTIER, J. C., ET FAVIER, M.**
Some liquid holdup experimental data in trickle bed reactors for foaming and non foaming hydrocarbons
AICHE J., 21, 1213-1218 (1975).
- [3] **MORSI, B. I., MIDOUX, N., ET CHARPENTIER, J. C**
Flow Pattern and Some Holdup Data in Trickle-bed Reactors for Foaming-non Foaming and Viscous Organic Liquids
AICHE J., 24, 357 (1978).
- [4] **SHAH, Y, T**
Gas-Liquid-Solid Reactor Design
McGraw-Hill, New York, (1979).
- [5] **GIANETTO, A., BALDI, G., SPECCHIA, B., ET SICARDI, S**
Hydrodynamics and solid-liquid Contacting effectiveness in Trickle-Bed Reactors
AICHE J., 24(6), 1087 (1978).
- [6] **TALMOR, E**
Two Phase Downflow Through Catalyst Beds : Part 1, Flow Maps
AICHE J., 23(6), 868 (1977).
- [7] **CHOU, T. S., WORLEY, F. L., ET LUSS, D**
Transition to Pulsed Flow in Mixed-Phase Cocurrent Downflow Through a Fixed Bed
Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev., 16, 424 (1977).
- [8] **CLEMENT, L. D., ET HALFACRE, G.**
Liquid Composition and Flow Regime Effects in Gas-Liquid Downflow in Packed Beds
AICHE 72nd Annual Meeting, Eng. J., 18, 151 (1979).
- [9] **WAMMES, W. J. A., MIDDELKAMP, J., HUISMAN, W. J., DEBAAS, C. M., WESTERTERP, K. R**
Hydrodynamics in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle Bed at Elevated Pressures
AICHE J., Vol. 37, pp 1849-1862, (1991a).

- [10] **LESPINASSE, B.**
Recherches sur le Fonctionnement des Colonnes à Garnissage pour l'Absorption Gaz-Liquide
Deuxième Partie : Etude du Cheminement du Liquide à Travers le Garnissage d'une Colonne
d'Absorption Gaz-Liquide
Rev. Inst. Fr. Pet., vol. XVII, n° 11, pp 21-40, (1962).
- [11] **CHARPENTIER, J. C., PROST, C., VAN SWAAIJ, W., LE GOFF, P.**
Etude de la Rétention du Liquide dans une Colonne à Garnissage Arrosée à Co-courant et à
Contre courant de Gaz-Liquide. Représentation de sa texture par un Modèle à films, Filets et
Gouttes
Chimie et Industrie – Génie chimique, Vol 99, n°6, pp 803-826, (1968a).
- [12] **CHARPENTIER, J. C., PROST, C., LE GOFF, P.**
Ecoulement Ruisselant de Liquide dans une Colonne à Garnissage. Détermination des vitesses
et des débits relatifs des films, des filets et des gouttes
Chimie et Industrie – Génie chimique, Vol 100, n°5, pp 653-665, (1968b).
- [13] **WAMMES, W. J. A., MECHEISEN, S. J., WESTERTERP, K. R.**
The Transition Between Trickle Flow and Pulse Flow in a Co-current Gas-Liquid Trickle-Bed
Reactor at Elevated Pressures
Chem. Eng. Sci., Vol. 45, pp 3149-3158, (1990).
- [14] **LARACHI, F., LAURENT, A., WILD, G., MIDOUX, N.**
Effet de la Pression sur la transition ruisselant pulsé dans les Réacteurs Catalytiques à Lit Fixe
arrosé
Can. J. Chem. Eng., Vol. 71, pp319-321, (1993).
- [15] **LOCKHART, R. W., MARTINELLI, R. C.**
Proposed Correlation of Data for Isothermal Two-Phase, Two component Flow in Pipes
Chem. Eng. Progress., Vol 45, pp 39-48, (1949).
- [16] **CHARPENTIER (J.C.), C. PROST, P. LE GOFF**
Chute de pression pour des écoulements à co-courant dans des colonnes à garnissage arrosé :
comparaison avec le garnissage noyé.
Chem. Eng. Sci., Vol. 24, pp 1777-1794, (1969).
- [17] **RAO, V. G., ANANTH, M. S., VARMA, Y. B. G.**
Hydrodynamics of Two Phases Cocurrent Downflow Through Packed Beds
AIChE J, Vol. 29, pp 467-483, (1983).
- [18] **MIDOUX, N., FAVIER, M., CHARPENTIER., J. C.**
Flow Pattern, Pressure Loss and Holdup Liquid Data in Gas-Liquid Downflow Packed Beds
With Foaming and Non Foaming Hydrocarbons
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 9, pp 350-356, (1976).
- [19] **ERGUN (1952)**
- [20] **TURPIN, J. L., HUNTINGTON, R. L.**
Prediction of Pressure Drop for Two-Phase, Two-component Concurrent Flow in Packed Beds
AIChE J, Vol. 13, pp 1196-1202, (1967).

- [21] **SPECCHIA, V., BALDI, G.**
Pressure Drop and Liquid Holdup for two Phase Concurrent Flow in packed beds
Chem. Eng. Sci, Vol. 32, pp 515-523, (1977).
- [22] **SAI, P. S. T., VARMA, Y. B. G.**
Pressure Drop in Gas-liquid Downflow through Packed Beds
AIChE J, Vol. 33, pp 2027-2036, (1987).
- [23] **SWEENEY, D. E.**
A Correlation for Pressure Drop in Two-phase Cocurrent Flow in Packed Beds
AIChE J, Vol. 13, pp 663-669, (1967).
- [24] **HOLUB, R. A., DUDUKOVIC, R. P., RAMACHANDRAN, P. A**
A Phenomenological Model for Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Gas-liquid Trickle Flow
Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp 2343-2348, (1992).
- [25] **HOLUB, R. A., DUDUKOVIC, R. P., RAMACHANDRAN, P. A**
Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Gas-liquid Trickle Flow
AIChE J, Vol. 39, pp 302-321, (1993).
- [26] **ATTOU, A., BOYER, C., FERSCHNEIDER, G.**
Modelling of The Hydrodynamics of The Cocurrent Gas-liquid Trickle Flow through a Trickle bed Reactor
Chem. Eng. Sci., Vol. 54, n°6, pp 785-802, (1999).
- [27] **LARACHI, F.**
Les Réacteurs Triphasiques à Lit Fixe 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 Doctorat de l'INP de Lorraine, (1991).
- [28] **AL-DAHMAN, M. H., DUDUKOVIC, M.P., LARACHI, F., LAURENT, A.**
High-pressure Trickle-bed Reactors : a review
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 3292-3314, (1997).
- [29] **ELLMAN, M. J., MIDOUX, N., LAURENT, A., CHARPENTIER, J. C.**
A New Improved Pressure Drop Correlation for Trickle-bed Reactors
Chem. Eng. Sci., Vol. 43, pp 2201-2206, (1988).
- [30] **YANG, X. L., 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., Vol. 47, pp 1323-1325, (1992).
- [31] **SPECCHIA, V., SICARDI, S., GIANETTO, A.**
Absorption in Packed towers with concurrent Upward Flow
AIChE J, Vol. 20, n°4, pp 646-652, (1974).
- [32] **KAN, GREENFIELD**
Multiple Hydrodynamic States in cocurrent Two-phase Downflow Through Packed Beds
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17, 482, (1978).

- [33] **LEVEC, J., SAEZ, A. E., CARBONELL, R. G.**
The Hydrodynamics of Trickle Flow in Packed Beds. II: Experimental observations
AIChE Journal, Vol. 32, pp 369-380, (1986).
- [34] **LAZZARONI, C. L., KESELMAN, H. R., FIGOLI, N. S.**
Trickle-Bed Reactors. Multiplicity of Hydrodynamic States. Relation Between the Pressure Drop and the Liquid Holdup
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, pp 119-121, (1989).
- [35] **LARKINS, R. P., WHITE, R. R., ET JEFFREY., D. W.**
Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds
AIChE J., 7(2), 231-239, (1961).
- [36] **MORSI, B. I., MIDOUX, N., LAURENT, A., ET CHARPENTIER, J. C.**
Hydrodynamics and Interfacial Areas in Downward cocurrent Gas-liquid Flow Through Fixed Beds. Influence of the liquid
Int. Chem. Eng. 22, 142, (1982).
- [37] **ABBOTT, M. D., MOORE, G. R., ET RALPH, J. L.**
Paper S-5, 7th ABG Conference.
- [38] **SATO, Y., HIROSE, T., TAKAHASHI, F., ET TODA, M.**
Pressure Loss and Liquid Holdup in Packed Bed Reactor with cocurrent Gas-liquid and Downflow in Packed Beds
J. Chem. Eng. (Japon), 6(4), 315, (1973).
- [39] **HUTTON, B. E. T., ET LEUNG, L. S.**
Concurrent Gas-liquid Flow in Packed Columns
Chem. Eng. Sci., 29, 1681, (1974).
- [40] **REYNIER, J. P., ET CHARPENTIER, J. C.**
Holdup Prediction in Packed Columns for cocurrent Gas-liquid Downflow
Chem, Eng. Sci., 26, 1781, (1971).
- [41] **CLEMENT, L. D., ET SCHMIDT, P. C.**
Two-phase Pressure Drop and Dynamic Liquid Holdup in cocurrent Downflow in Packed Beds
Paper Presented at 69th Annual AIChE Meeting, Chicago, IL, (1976).
- [42] **MATSUURA, A., AKEHATA, T., ET SHIRAI, T.**
Flow Patter of cocurrent Gas-liquid Downflow in Packed Beds
Kagaka Kogaka Ronbunshu, 5, 167, (1979).
- [43] **KAN, K. M., ET GREENFIELD, P. F.**
Multiple Hydrodynamic States in cocurrent two-phase Downflow Through Packed Beds
Ind, Eng, Chem, Proc, Des, Dev., 17, 482, (1978).
- [44] **KAN, K. M., ET GREENFIELD, P. F.**
Pressure Drop and Holdup in tow-phase cocurrent Trickle Flows Through Beds of Small Particles
Ind, Eng, Chem, Proc, Des, Dev., 18, 760, (1979).

- [45] **ORTIZ-ARROYO, A., LARACHI, F., ILIUTA, I.**
Method for inferring contact angle and for Correlating Static Liquid Holdup in Packed Bed
Chem, Eng, Sci., Vol. 58, pp 2835-3855, (2003).
- [46] **YANG, X. L., EUZEN, J. P., WILD, G.**
Etude de la Perte de Pression dans les Réacteurs à Lit Fixe avec Ecoulement à co-courrant
ascendant de Gaz et de Liquide
Entropie, Vol. 150, pp 17-28, (1989).
- [47] **BOYER, C., FANGET, B.**
Measurement of Liquid Flow Distribution in Trickle Bed Reactor of Large Diameter with a new
gamma-ray Tomographic System
Chem, Eng, Sci., Vol. 57, pp 1079-1089, (2002).
- [48] **ELLMAN, M. J., MIDOUX, N., WILD, G., LAURENT, A., CHARPENTIER, J. C.**
A New Improved Liquid Holdup Correlation for Trickle-bed Reactors
Chem. Eng. Sci., Vol. 45 (7), pp 1677-1684, (1990).
- [49] **MILLS, P. L., DUDUKOVIC, M. P.**
Evaluation of Liquid-solid Contacting in Trickle Bed Reactors by Tracer methods
AICHE J, Vol. 27, n°6, pp 893-904, (1981).
- [50] **MARCANDELLI, C. ET COLL (2000)**
Oil & Gas Science and Technology, Revue de l'IFP., Vol. 55, n°04, p. 407-415, (2000).
- [51] **TOYE, D.**
Etude de l'écoulement ruisselant dans les lits fixes par tomographie à rayons X
Thèse de Doctorat, Université de Liège, (1997).
- [52] **KUNDU, A., SAROHA, A. K., NIGAM, K. D. P.**
Liquid Distribution Studies in Trickle Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., Vol. 56, pp 5963-5967, (2001).
- [53] **BORREMANS, D., RODE, S., WILD, G.**
Liquid Flow Distribution and Particle-fluid Heat Transfer in Trickle Bed Reactors: The
influence of periodic operation
Chem. Eng. Process., Vol. 43, pp 1403-1410, (2004).
- [54] **HERSKOWITZ, M., SMITH, J. M.**
Trickle Bed Reactors : A review
AICHE J, Vol. 29, n°1, pp 1-18, (1983b).
- [55] **HERSKOWITZ, M., SMITH, J. M.**
Liquid Distribution in Trickle Bed Reactors
AICHE J, Vol. 24, n°3, pp 439-454, (1978).
- [56] **SPECCHIA, V., ROSSINI, A., ET BALDI, G.**
Distribution and Radial Spread of Liquid in two-phase concurrent Flows in a Packed Bed
Ing. Chim. Ital., 10, 171, (1974).
- [57] **SYLVESTER, N. D., ET PITAYAGULSARN, P.**
Radial Liquid Distribution in concurrent two-phase Downflow in Packed Beds
Can. J. Chem. Eng., 53, 599, (1975).

- [58] **NG, K. M., CHU, C. F.**
Trickle Bed Reactors
Chem. Eng. Progress., Vol. 83, pp 115-122, (1987).
- [59] **MARCANDELLI, C.**
Hydrodynamique, Transfert de chaleur particule-fluide et distribution des phases dans les réacteurs à lit fixe à écoulement co-courant descendant de gaz et de liquide
Thèse de Doctorat de l'INP Lorraine, (1999).
- [60] **AL-DAHAN, M. H., WU, Y., DUDUKOVIC, M.P.**
Reproducible technique for Packing Laboratory-scale Trickle Bed Reactors with a mixture of catalyst and fines
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp 741-747, (1995a).
- [61] **RAVINDRA, P. V., RAO, D. P., RAO, M. S.**
Liquid Flow Texture in Trickle Bed Reactors : An experimental study
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 5133-5145, (1997).
- [62] **VAN DER MERWE, W., NICOL, W.**
Characterization of Multiple Flow Morphologies within the Trickle Flow Regime
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, pp 9446-9450, (2005).
- [63] **NIGAM, K. D. P., ILIUTA, I., LARACHI, F.**
Liquid Back-mixing and Mass Transfer Effects in Trickle Bed Reactors Filled with Porous catalyst particles
Chem. Eng. Process., Vol. 41, pp 365-371, (2002).
- [64] **HUPPERT, H. E.**
Flow and Instability of a viscous current Down a slope
Nature, Vol. 300, pp 427-729, (1982).
- [65] **SCHWARTZ, L. W.**
Viscous Flow Down an inclined Plane : Instability and finger formation
Phys. Fluids A., Vol. 1, pp 443, (1989).
- [66] **MOYLE, D. T., CHEN, M. S., HOMSY, G. M.**
Nonlinear Rivulet Dynamic During Unstable Wetting Flow
Int. J. Multiphase Flow, Vol. 25, pp 1243, (1999).
- [67] **BANKOFF, S. G.**
Stability of Liquid Down Heated Inclined Plate
Int. J. Heat Transfer, Vol. 14, pp 377-385, (1971).
- [68] **WILSON, S. D. R.**
The Stability of a Dry Patch on a Wetted Wall
Int. J. Heat Transfer, Vol. 17, pp 1607-1615, (1974).
- [69] **PODGORSKI, T.**
Ruissellement en conditions de mouillage partiel
Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2000).

- [70] **COLOMBO, A. J., BALDI, G., SICARDI, S.**
Solid-liquid Contacting Effectiveness in Trickle Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., Vol.31, pp 1101-1108, (1976).
- [71] **BURGHARDT, A., KOLODZIEJ, A., JAROSZYNSKI, M.**
Experimental Studies of Liquid – solid Wetting Efficiency in Trickle Bed cocurrent Reactors
Chem. Eng. Process., Vol. 28, pp 35-49, (1990).
- [72] **AL-DAHMAN, M. H., WU, Y., DUDUKOVIC., M. P.**
Catalyst Wetting Efficiency in Trickle Bed Reactors at High Pressure
Chem. Eng. Sci., Vol, 50, n° 15, pp. 2377-2389, (1995b).
- [73] **SICARDI, S., BALDI, G., GIANNETTO, A., SPECCHIA, V.**
Catalyst Areas Wetted by Flowing and semi Stagnant Liquid in Trickle Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., Vol. 35, pp 67-73, (1980).
- [74] **AL-DAHMAN, M. H., DUDUKOVIC, M.P.**
Catalyst Wetting Efficiency in Trickle Bed Reactors at High Pressure
Chem. Eng. Sci., Vol. 50, n°15, pp 2377-2389, (1995b).
- [75] **SATTERFIELD, C. N.**
Trickle Bed Reactors
AIChE J, Vol. 21, pp209-228, (1975).
- [76] **MATA, A. R., SMITH, J. M.**
Oxidation of Sulfur Dioxide in a Trickle Bed Reactor
The Chemical Engineering Journal, n°22, pp 229-235, (1981).
- [77] **HERSKOWITZ, M., MOSSERI, S.**
Global Rates of Reaction in Trickle Bed Reactor : Effect of Gas and Liquid Flow Rates
Ind. Eng. Chem. Fundam., n°22, pp 4-6, (1983a).
- [78] **SEDRIS, W., KENNEY, C. N.**
Partial Wetting in Trickle Bed Reactor : The reduction of Crotonaldehyde over a Palladium Catalyst
Chem. Eng. Sci., Vol. 28, pp 559-568, (1973).
- [79] **RUECKER, C. M., AKGERMAN, A.**
Determination of Wetting Efficiencies for Trickle Bed Reactor at High Temperatures and Pressures
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, pp 164-166, (1987).
- [80] **HUANG, T. C., KANG, B. C.**
Naphthalene Hydrogenation over Pt/Al₂O₃ Catalyst in Trickle Bed Reactor
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp 2349-2357, (1995).
- [81] **LLANO, J. J., ROSAL, R., SASTRE, H., DIEZ, F. V.**
Determination of Wetting Efficiency in Trickle Bed Reactor by a Reaction Method
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 2616-2625, (1997).
- [82] **PIRONTI, F., MIZRAHI, D., ACOSTA, A., GONZALEZ-MENDIZABAL, D.**
Liquid-solid Wetting Factor in Trickle Bed Reactors : Its Determination by a Physical Method
Chem. Eng. Sci., Vol. 54, pp 3793-3800, (1999).

- [83] **GONZALEZ-MENDIZABAL, D., PIRONTI, F.**
Trickle Bed Wetting Factor from Pressure Drop and Liquid Holdup Measurements
Chem. Eng. Comm., Vol. 189, pp 1653-1670, (2002).
- [84] **KUNDU, A., NIGAM, K. D. P., VERMA, R. P.**
Catalyst Wetting Characteristics in Trickle Bed Reactors
AIChE J., Vol. 49, n°9, (2003).
- [85] **ILIUTA, I., LARACHI, F.**
The Generalized Slit Model : Pressure Gradient, Liquid Holdup and Wetting Efficiency in Gas-liquid Trickle Flow
Chem. Eng. Sci., Vol. 54, pp 5039-5045, (1999).
- [86] **SEDERMAN, A.J., GLADDEN, L. F.**
Magnetic Resonance Visualisation of single and Two phase Flow in Porous Media Magnetic resonance imaging, Vol. 19, pp 339-342,(2001b).
- [87] **SEDERMAN, A.J., ALEXANDER, P., GLADDEN, L. F.**
Structure of Packed Beds Probed by Magnetic Resonance imaging
Powder Technology, Vol. 117, pp 255-269, (2001).
- [88] **BOYER, C., KOUDIL, A., CHEN, P., DUDUKOVIC, M. P.**
Study of Liquid Spreading from a Point Source in a Trickle Bed via Gamma-ray Tomography and CFD Simulation
Chem. Eng. Sci., Vol. 60, pp 6279-6288, (2005).
- [89] **SEDERMAN (2000).**
- [90] **LARACHI (F.), L. BELFARES, B.P.A. GRANDJEAN**
Prediction of Liquid-solid Efficiency in Trickle Flow Reactors
Int. Comm. Heat Mass Transfer., Vol. 28, n°5, pp 595-603, (2001).
- [91] **CRINE, M., MARCHOT, P.**
Les écoulements gaz-liquide à co-courant vers le bas en lit granulaire fixe. Première partie : Description des structures d'écoulement du liquide
Entropie, Vol. 102, pp 28-36, (1981a).
- [92] **CRINE, M., MARCHOT, P.**
Les écoulements Gaz-liquide à co-courant vers le bas en Lit Granulaire Fixe. Deuxième partie : Modèle Stochastique de l'écoulement du Liquide
Entropie, Vol. 102, pp 37-43, (1981b).
- [93] **CRINE, M., SCHLITZ, M., VANDEVENNE, L.**
A Partial Wetting Model for Aerobic Trickling Filters
Chem. Eng. J., Vol. 46, pp b59-b68, (1991).
- [94] **LAKOTA (A.), J. LEVEC**
Solid-liquid mass transfert in packed beds with cocurrent downward two – phase flow
AIChE Journal, Vol. 36, n°9, pp 1444 – 1448, 1990

- [95] **SHAH, Y. T., and SHARMA, M. M.**
Gas-liquid-solid Reactor Design
Chemical Reaction Engineering Handbook (Eds. J. Carberry and A. Varma), Marcel Dekker,
New York, (1984)
- [96] **FUKUSHIMA, S., and KUSADA, K.**
Interfacial Area and Boundary of Hydrodynamic Flow Region in Packed Column with cocurrent
Downward Flow
J. Chem. Eng. Japan, 10, 461, (1977).
- [97] **FUKUSHIMA, S., and KUSADA, K.**
Liquid-phase Volumetric and Mass Transfer Coefficient and Boundary of Hydrodynamic Flow
Region in Packed Column with cocurrent Downward Flow
J. Chem. Eng. Japan, 10, 468, (1977).
- [98] **MORSI, B. I., MIDOUX, N., LAURENT, A., and CHARPENTIER, J. C.**
Interfacial Area in Trickle Bed Reactors : Comparison between Ionic and Organic Liquids and
between Raschig rings and Small Diameter Particle
Chem. Eng. Sci., 35, 1467, (1980).
- [99] **MAHAJANI, V. V., and SHARMA, M. M.**
Effective Interfacial Area and Liquid Side Mass Transfer Coefficient in Trickle Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., 34, 1425, (1979).
- [100] **SEIRAFI, H. A., and SMITH, J. M.**
Mass Transfer and Adsorption in Liquid Full and Trickle Beds
AIChE J., 36, 711, (1980).
- [101] **TUREK, F., and LANGE, R.**
Mass Transfer in Trickle Bed Reactors at Low Reynolds Number
Chem. Eng. Sci., 36, 569, (1981).
- [102] **PATWARDHAN, V. S.**
Private Communications.
- [103] **SATTERFIELD (M.W.), M. VAN EEK, G. BLISS**
Liquid-solid mass transfer in packed beds with downward concurrent gas-liquid flow
AIChE Journal, Vol. 24, n°4, p 709-717, (1978).
- [104] **GOTO (S.), J. LEVEC, J. SMITH**
Mass transfer in packed beds with two-phase flow
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 14, n°4, (1975b).
- [105] **SHAH (Y.T.)**
Gas-liquid-solid reactor design
Mc Graw Hill, 1979
- [106] **SHAH, Y. T., SINGH, C. P. P., and JOSHI, J. B.**
Gas-liquid-solid Reactor Design
Chemical Process Design, 277, (1981).

- [107] **SPECCHIA, V., BALDI, G., GIANETTO, A**
Solid-liquid Mass Transfer in concurrent Two-phase Flow through packed beds
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 17, n°3, pp 362-367, (1978).
- [108] **CHOU (T.), F. WORLEY Jr., D. LUSS**
Local Particle-liquid Mass Transfer Fluctuations in Mixed-phase cocurrent Downflow
Through a Fixed bed in the Pulsing Regime
Ind. End. Chem. Fundam., Vol. 18, n°3, pp 279-283, (1979).
- [109] **BURGHARDT, A., BARTELMUS, G., JAROSZYNSKI, M., KOLODZIEJ, A.**
Hydrodynamics and Mass Transfer in a Three-phase Fixed-bed Reactor with cocurrent
Gas-liquid Downflow
The Chem. Eng. Journal, n°58, pp 83-99, (1995).
- [110] **HIGHFILL, W., AL-DAHMAN, M.**
Liquid-solid Mass Transfer Coefficient in High Pressure Trickle bed Reactors
Chem. Eng. Res. and Des., Vol. 79, pp 631-640, (2001).
- [111] **GOTO, S., and SMITH, J. M.**
Trickle Bed Reactor Performance, Part I : Holdup and Mass Transfer Effects
AICHE J., 21, 706, (1975).
- [112] **HERSKOWITZ, M., CARBONNEL, R. B., and SMITH, J. M.**
Effectiveness Factors and Mass Transfer in Trickle Bed Reactors
AICHE J., 25, 272, (1979).
- [113] **YOSHIKAWA, M., IWAI, K., GOTO, S., and TESHIMA, H.**
Liquid-solid Mass Transfer in Gas-liquid cocurrent Flows Through Beds of Small Particles
J. Chem. Eng. Japan, 14, 444, (1981).
- [114] **CHARPENTIER, J. C.**
Recent Progress in Two-phase Gas-liquid Mass Transfer in Packed Beds
Chem. Eng. J., 11, 161, (1976).
- [115] **GLADDEN, L. F., LIM, M. H. M., MANTLE, M. D., A.J. SEDERMAN, A. J., STITT,
E. H**
Application of RMI in Chemical Reaction Engineering: Applications to Trickle Bed Reactors
and Structured Supports
Catalysis in Multiphase Reactors, 4th International Symposium, Berlin, (2002).
- [116] **WAMMES, W. J. A., WESTERTERP, K. R.**
The influence of Pressure on the Liquid hold-up in a cocurrent Gas-liquid Trickle-bed
Reactor Operating at Low gas velocities
Chem. Eng. Sci., Vol. 46, pp 409-417, (1991b).
- [117] **LARACHI (F.), A. LAURENT, N. MIDOUX, G. WILD**
Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase
pressure drop and liquid saturation
Chem. Eng. Sci., Vol. 46, pp 1233-1246, (1991a).

- [118] **LARACHI (F.), A. LAURENT, G. WILD, N. MIDOUX**
Some experimental liquid saturation results in Fixed-bed Reactors Operated under elevated Pressure in cocurrent Upflow and Downflow of the gas and the liquid
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, pp 2404-2410, (1991b).
- [119] **ALICILAR, A., BICER, A., MURATHAN, A.**
The Relation between Wetting Efficiency and Liquid holdup in Packed Columns
Chem. Eng. Comm., Vol. 128, pp 95-107, (1994).
- [120] **FU, M. S., TAN, C. S.**
Liquid holdup and axial dispersion in Trickle-bed Reactors
Chem. Eng. Sci., Vol. 51, pp 5357-5361, (1996).
- [121] **EL-HISNAWI, A. A., DUDUKOVIC, M. P., MILLS, P. L.**
Trickle-bed reactors: dynamic tracer tests, reaction studies, and modelling of reactor performance
ACS Symp. Ser., Vol. 196, pp 421-440, (1982).
- [122] **RING, Z. E., MISSEN, R. W.**
Trickle-bed reactors: Tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure
Can. J. Chem. Eng., Vol. 69, (1991).
- [123] **SCHWARTZ, J. G., WEGER, E., DUDUKOVIC, M. P.**
A New tracer method for determination of Liquid-solid contacting efficiency in Trickle bed Reactors.
AIChE Journal, Vol. 22, n°5, pp 874-904, (1976).
- [124] **GOTO, S., SMITH, J.**
Trickle-bed reactor performance
AIChE Journal, Vol. 21, n°4, p 706-713, (1975a).
- [125] **LEMAY, Y., PINEAULT, G., RUETHER, J.**
Particle-liquid mass transfer in a three-phase fixed bed reactor with cocurrent downflow in a pulsing flow
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 14, n°3, (1975).
- [126] **VAN KREVELEN, D.W., KREKELS, J. T. C.**
Rate of Dissolution of Solid Substances. Part I. Rate of Mass Transfer in Granular Beds (Physical Dissolution)
Recueils Des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 67, pp 512, (1948).
- [127] **REISS, L. P.**
Cocurrent Gas-liquid contacting in Packed columns
I & EC Process. Des. Dev., 6, 486, (1967).
- [128] **RAMACHANDRAN, P. A., and SMITH, J. M**
Effectiveness Factors in Trickle-Bed Reactors
AIChE Journal., 25, 538, (1979).

- [129] **DUDUKOVIC, M. P., MILLS, P. L.**
ACS Symp. Ser. No. 65, 387, (1978).
- [130] **MILLS, P. L., DUDUKOVIC, M. P.**
Analysis of Catalyst Effectiveness in Trickle-Bed Reactors Processing Volatil or nonvolatil reactants
Chem. Eng. Sci., Vol. 35, 2267, (1980).
- [131] **HERSKOWITZ, M.**
Wetting efficiency in Trickle-Bed Reactors. The overall Effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst Particles
Chem. Eng. Sci., 36, 1665, (1981).
- [132] **GOTO, S., LAKOTA, L., and LAVEC, J.**
Effectiveness Factors of nth order Kinetics in Trickle-Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., 36, 157, (1981).
- [133] **TAN, C. S., and SMITH, J. M.**
Catalyst Particle Effectiveness with Unsymmetrical Boundary Conditions
Chem. Eng. Sci., 35, 1601, (1980).
- [134] **BISCHOFF, K. B.**
AIChE Journal., 11, 351, (1965).
- [135] **GONZO, E. E., and Gottifredi, J. C.**
Catal. Rev. Sci. Eng., 25, 119, (1983).
- [136] **MEARS, D. E.**
Adv. Chem. Ser., 133, 218, (1974).
- [137] **DUDUKOVIC, M. P.**
Catalyst Effectiveness Factor and Contacting Efficiency in Trickle-Bed Reactors
AIChE Journal, 23, 940, (1977).
- [138] **MILLS, P. L., and DUDUKOVIC, M. P.**
A dual-series Solution for the effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst in Trickle-Bed Reactors
Ind. Eng. Chem. Fund., 18, 139, (1979).
- [139] **MILLS, P. L., ERK, E. F., EVANS, J., and DUDUKOVIC, M. P.**
Some Comments on Models for Evaluation of Catalyst Effectiveness Factors in Trickle-Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., 36, 947, (1981).
- [140] **SAKORNWIMON, W., and SYLVESTER, N. D.**
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, 16, (1982).
- [141] **LU, P. Z., Han-Yu, F., and SMITH, J. M.**
AIChE Journal., 30, 818, (1984).

- [142] **RING, Z. E., MISSEN, R. W.**
Can. J. Chem. Eng., 64(1), 117, (1986).
- [143] **CAPRA, V., SICARDI, S., GIANETTO, A., and SMITH, J. M.**
Effect of Liquid Wetting on Catalyst Effectiveness in Trickle-Bed Reactors
Can. J. Chem. Eng., 60, 282, (1982).
- [144] **YENTEKAKIS, I. V., and VAYENAS, C. G.**
Chem. Eng. Sci., 42, 1323, (1987).
- [145] **RONY, P. R.**
Chem. Eng. Sci., 23, 1021, (1968).
- [146] **RONY, P. R.**
J. Catal., 14, 142, (1969).
- [147] **MARTINEZ, O. M., BARRETO, G. F., and LEMCOFF, N. O.**
Effectiveness Factor of a Catalyst Pellet in a Trickle-Bed Reactor
Chem. Eng. Sci., 36, 901, (1981).
- [148] **LEE, H. M., and SMITH, J. M.**
Trickel-Bed Reactors : Criteria of negligible transport effects and of partial wetting
Chem. Eng. Sci., 37, 223, (1982).
- [149] **HERSKOWITZ, M.**
Effect of Wetting Efficiency in Selectivity in a Trickle-Bed Reactors
Chem. Eng. Sci., 36, 1099, (1981).
- [150] **HOFMANN, H. P.**
Multiphase Catalytic Packed-Bed Reactions
Catal. Rev. Sci. Eng., 17, 21, (1978).
- [151] **GOTO, S., LEVEC, J., and SMITH, J. M.**
Trickle-Bed Oxidation Reactors
Catal. Rev. Sci. Eng., 15, 187, (1977).
- [152] **GOTO, S., and SMITH, J. M.**
Analysis of Three-phase Reactors
AIChE Journal., 24, 294, (1978).
- [153] **GOTO, S., and SMITH, J. M.**
Performance of Trickle-Bed and Slurry Reactors
AIChE Journal., 24, 286, (1978).
- [154] **MEARS, D. E.**
The Role of Axial Dispersion in Trickle-flow Laboratory Reactors
Chem. Eng. Sci., 25, 1361, (1971).
- [155] **SHAH, Y. T., and PARASKOS, J. A.**
Criteria for Axial Dispersion Effects in an Adiabatic Trickle-Bed Reactor
Chem. Eng. Sci., 30, 1169, (1975).

- [156] **HERSKOWITZ, M.**
Wetting efficiency in Trickle-Bed Reactors. Its Effects on The Reactor Performance
Chem. Eng. Sci., 22, 167, (1981).
- [157] **HANIKA, J., VYCHODIL, P., and RUZICKA, V.**
A Cell Model of The Isothermal Trickle-Bed Reactor
Coll. Czech. Chem. Commun., 43, 2111, (1978).
- [158] **STANEK, V., HANIKA, J., HIAVACEK, V., and TRNKA, O.**
The Effect of Liquid Flow Distribution on The Behaviour of a Trickle-Bed Reactor
Chem. Eng. Sci., 36, 1045, (1981).
- [159] **HANIKA, J., SPORKA, K., RUZICKA, V., and HRSTKA, J.**
Measurement of Axial Temperature Profiles in an Adiabatic Trickle-Bed Reactor
Chem. Eng. J., 12, 193, (1976).
- [160] **KOMIYAMA, H., and SMITH, J. M.**
AIChE Journal., 21, 664, (1975).
- [161] **HARTMAN, M., and COUGHLIN, R. W.**
Chem. Eng. Sci., 27, 867, (1972).
- [162] **BERRUTI, F., HUDGINS, R. R., RHODES, E., and SICARDI, S.**
Can. J. Chem. Eng., 62, 644, (1984).
- [163] **BABCOCK, B. D., MEJDELL, G. T., and HOUGEN, O. A.**
AIChE Journal., 3, 366, (1957).
- [164] **SATTERFIELD, C. N., MA, Y. H., and SHERWOOD, T. K.**
Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 28, 22, (1968).
- [165] **GERMAIN, A. H., LEFEBVRE, A. G., and L'HOMME, G. A.**
Chemical Reaction Engineering II, Adv. Chem. Ser., 133, p. 164, (1974).
- [166] **HERSKOWITZ, M.**
Chem. Eng. Sci., 40, 1309, (1985).
- [167] **MILLS, P. L., and DUDUKOVIC, M. P.**
ACS Symp. Ser., 237, 37, (1984).
- [168] **BEAUDRY, E. G., DUDUKOVIC, M. P., and MILLS, P. L.**
AIChE Journal., 33, 1435, (1987).
- [169] **HENRY, H. C., and GILBERT, J. B.**
Scale Up of Pilot Plant Data for Catalytic Hydroprocessing
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 328, (1973).
- [170] **PARASKOS, J. A., FRAYER, J. A., and SHAH, Y. T.**
The Effect of Holdup Incomplete Catalyst Wetting and Backmixing during Hydroprocessing
in Trickle-Bed Reactors
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14, 315, (1975).

- [171] **MANTAGNA, A. A., SHAH, Y. T., and PARASKOS, J. A.**
Effect of Catalyst Particle Size on Performance of Trickle-Bed Reactors
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 16, 152, (1977).
- [172] **IANNIBELLO, A., MARENGO, S., BURGIO, G., BALDI, G., and SICARDI, S**
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 531, (1985).
- [173] **ZHU, X., VALERIUS, G., HOFMANN, H**
Effective Kinetics of 3-Hydroxypropanal Hydrogenation over Ni/SiO₂/Al₂O₃ Catalyst
Chem. Eng. Process., 35, pp 495-501, (1996).
- [174] **VALERIUS, G., ZHU, X., HOFMANN, H**
Modelling of a Trickle-Bed Reactor
I. Extended Definitions and new Approximations
Chem. Eng. Process., 35, pp 1-9, (1996).
- [175] **VALERIUS, G., ZHU, X., HOFMANN, H., ARNTZ, D., HAAS, T.**
Modelling of a Trickle-Bed Reactor
II. The Hydrogenation of 3-Hydroxypropanal to 1,3 - Propanediol
Chem. Eng. Process., 35, pp 11-19, (1996).
- [176] **ZHU, X., HOFMANN, H**
Effect of Wetting Geometry on overall Effectiveness Factors in Trickle Beds
Chem. Eng. Sci., Vol. 52, n°24, pp 4511-4524, (1997).
- [177] **ZHU, X., HOFMANN, H**
Hydrogenation of 3-Hydroxypropanal in Trickle Beds – Experimental and Modelling
Chem. Eng. Technol. 20, pp 131-137, (1997).
- [178] **FROMENT, G. F., DEPAUW, G. A., and VANRYSELBERGHE, V**
Kinetic Modelling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions
Ind. Eng. Chem. Res., 33, 2975, (1994).
- [179] **SYLVESTER, N. D., ET PITAYAGULSARN, P.**
AIChE Journal., 19, 640, (1973).
- [180] **SYLVESTER, N. D., ET PITAYAGULSARN, P.**
Can. J. Chem. Eng., 52, 539, (1974).
- [181] **SUSUKI, M., and SMITH, J. M.**
AIChE Journal., 16, 882, (1970).
- [182] **LEUNG, P. C., RECASENS, F., and SMITH, J. M.**
Hydration of Isobutene in a Trickle-Bed Reactor : Wetting Efficiency and Mass Transfer
AIChE Journal., Vol. 33, n°6, pp 996-1007, (1987).
- [183] **Rajashekharam M.V.; Jaganathan R.; Chaudhari R.V.**
Chem. Eng Sci., Vol. 53, n°4, pp. 787-805, (1998).
- [184] **LEMCOFF, N. O., CUKIERMAN, A. I., and MARTINEZ, O. M.E**
Effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst Particles : Evaluation and Application to the
Modelling of Trickle-Bed Reactors.
Catalysis Reviews. Science and Engineering., 30(3), 393-456, (1988).

RESUME

On présente une simulation pour un réacteur triphasique ruisselant à lit fixe. Ils sont largement utilisés en industrie.

Le but de cette étude est d'obtenir des informations sur la mouillabilité en utilisant des catalyseurs hydrophobes ou des catalyseurs hydrophiles. L'oxydation de l'éthanol est choisie comme support réactionnel.

L'effet de l'efficacité de mouillage a été analysé en utilisant la procédure additive de Tan et Smith. La procédure inclut des corrélations pour estimer la rétention, les coefficients de transfert de matière, et les solubilités du gaz.

Différentes conditions d'alimentation ont été utilisées (L, G, C_f , mouillage) pour tester la performance du réacteur.

Les résultats ont montré que la mouillabilité du catalyseur a influé sur les performances du réacteur et est le paramètre important.

Mots clés : Réacteur triphasique ruisselant, modélisation, réaction d'oxydation de l'éthanol, mouillabilité.

ملخص

نحن نعرض طريقة لحساب و دراسة المفاعل " تريكل باد ". هذا النوع من المفاعلات ذو استعمال واسع في المجال الصناعي.

كان الهدف من هذه الدراسة هو الحصول على معلومات فيما يخص قابلية التبلل باستعمال مادة حافزة كارهة للماء أو مادة حافزة محبة للماء. انتقيت أكسدة الإيثانول كتفاعل للنموذج.

لقد تم تحليل تأثير فعالية التبلل باستعمال طريقة الإضافة لتام و سميث. تتضمن الطريقة علاقات لحساب ثابت حجز الماء، معاملات انتقال المادة و ذوبانية الغاز.

لاختبار أداء المفاعل، استعملت شروط مختلفة عند مدخل هذا الأخير (كمية المادة السائلة، كمية المادة الغازية، تركيز الإيثانول الابتدائي و البل).

أبدت النتائج أن قابلية تبلل المادة الحافزة تأثر على أداء المفاعل و أنها المعامل المهم.

الكلمات المفتاحية : مفاعل تريكل باد ، تشكيل ، أكسدة الإيثانول ، قابلية التبلل .

ABSTRACT

We present a simulation for trickle bed reactor. They are widely used in industry. The aim of the investigation was to obtain information about the wetting by using hydrophobic catalyst or hydrophobic catalyst. Ethanol oxidation is selected as a model reaction. The effect of wetting efficiency was analysed using additive procedure of Tan and Smith. The procedure includes correlations to estimate holdup, mass transfer coefficients, and gas solubilities. Different feed conditions were used (L , G , C_f , wetting) to test the performance of reactor.

The results showed that the catalyst wettability influenced the performances of reactor and is the important parameter.

Keywords : Trickle bed, modelling, ethanol oxidation, wettability.