Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL: mailto:scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université INPL

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 04/11/2010
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL
(Spécialité : Génie des Procédés et des Produits)

par

Ghislain Bergeot

Extension du concept "One-column" au lit mobile simulé réactif

Application à la séparation réactive des C_8 aromatiques

Directeur de thèse :	Michel BAILLY	Directeur de recherche (LRGP - Nancy)
Co-directeur de thèse :	Laurence MUHR	Maître de conférence (LRGP - Nancy)

Composition du jury :

Président du jury :	Christophe GOURDON	Professeur (LGC, Toulouse)
Rapporteurs :	Andreas SEIDEL-MORGENSTERN	Professeur (Institut Max Planck, Magdeburg)
	José Paulo Mota	Professeur (Universidade Nova de Lisboa)
Examinateurs :	Michel BAILLY	Directeur de recherche (LRGP, Nancy)
	Laurence MUHR	Maître de conférence (LRGP, Nancy)
	Damien LEINEKUGEL-LE-COCQ	Ingénieur (IFP Energies Nouvelles)
Membre invité :	Philibert LEFLAIVE	Ingénieur (IFP Energies Nouvelles)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée sur le site de IFP Energies Nouvelles à Solaize en collaboration avec le LRGP de Nancy. A ce titre, je tiens à remercier Madame Sophie Jullian, Monsieur Luc Nougier et Monsieur Jean-François Joly de m'avoir accueillis au sein de la direction Conception Modélisation Procédés, dans le département Réactions et Modélisation de Réacteurs. Je tiens aussi à remercier Monsieur Luc Wolff, initiateur de ce projet.

Merci à Monsieur Christophe Gourdon, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse d'avoir accepté de présider mon jury et d'avoir parfaitement orchestré ma soutenance. Merci aussi à que Messieurs Andreas Seidel-Morgenstern, professeur à la Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems de Magdeburg, et José Paulo Mota, professeur à la Universidade Nova de Lisboa, de m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'évaluer mes travaux de thèse en tant que rapporteurs.

Merci à Monsieur Michel Bailly et à Madame Laurence Muhr d'avoir accepter de diriger mes travaux de thèse depuis le Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés de Nancy. Merci pour tous les échanges constructifs que nous avons eus et pour l'intérêt et l'enthousiasme que vous avez porté à ce travail pendant ces quatre années. Je suis désolé de n'avoir pas pu passer plus de temps à Nancy afin que vous puissiez passer vos nerfs sur le petit doctorant... J'espère que vous aurez plus de chance avec vos prochains étudiants!

Je remercie tout particulièrement mon responsable de thèse, Damien Leinekugel-le-cocq, ingénieur à IFP Energies Nouvelles, qui a pleinement contribué à la réussite de cette thèse du premier au dernier jour. Ses explications précises, ses compétences, sa disponibilité mais aussi la liberté qu'il a su me donner m'ont aidées dans la réalisation de ce travail et dans mon évolution personnelle.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel IFP Energies Nouvelles ayant contribué à ce travail et plus particulièrement :

Patrick Mathieu qui s'est battu pour une réception rapide de l'unité au complet...

Pascal Etienne qui a accepté de replonger dans les odeurs de PDEB et de xylènes. Merci de m'avoir aidé à mettre en place des solutions et surtout à trouver des vannes Kammer et des déverseurs afin de pouvoir faire "tourner" l'unité.

Daniel Ogier qui a passé beaucoup de temps à programmer une unité pas vraiment simple (et oui, simuler un contre-courant simulé n'a rien d'évident...) et qui est intervenu à tout heure (ou presque) pour que l'unité puisse fonctionner au mieux.

Merci aussi à tous les techniciens du hall B de Émeraude Nord qui m'ont aidé un jour ou l'autre et qui ont supporté l'odeur "agréable" (dixit la fiche toxicologique Xylènes de l'IRNS) des xylènes.

Je voudrais aussi remercier Inês qui, durant son stage, a permis de faire "tourner" l'unité et les modèles en continu et avec brio jusqu'à la dernière minute.

Merci aux personnes du département Séparation qui m'ont permis d'effectuer les tests de perçage sur la BaLSX. Merci en particulier à Catherine Laroche qui m'a permis de mieux appréhender les solides adsorbants et qui m'a aidé à peaufiner ma présentation de soutenance.

Un grand merci à tous les collègues et amis qui m'ont accompagnés aux pauses déjeuner, café, autour d'un verre ou sur un terrain de sport : Christina, Nathalie, Caroline, Emmanuelle, Joana, Noémie, Karima, Ana, Simon, Gonçalo, Julien L., Nadège, Jörg, PA, JP, Éric, Dominique, Jean-Pierre, Serge, Christian, Jean-Louis, Fred; Marios, Maxime, Julien R., Mathieu et Maxime.

Une pensée particulière à ceux qui ont dû en plus partager mon bureau : Philippe, Javad, Pierre, Jean-Damien, Damien et Edgar.

Je voulais aussi remercier ma famille qui m'a soutenu pendant ces quelques 25 années d'école.

Je souhaite enfin remercier Christelle pour m'avoir supporté pendant ces quatre années difficiles et pour tout ce qui nous reste à vivre ensemble...

Résumé

La séparation des C_8 aromatiques par Lit Mobile Simulé (LMS) permet d'obtenir du paraxylène (PX) pur. Les autres composés du mélange sont recyclés dans un réacteur afin d'être isomérisés puis séparés à nouveau. La charge du LMS est composée à environ 75% par ce flux de recyclage. L'intégration de la réaction dans le LMS, réalisée en intercalant des réacteurs d'isomérisation entre les lits d'adsorbant de la zone 3 (procédé LMS Réactif, LMSR), doit permettre une réduction de ce flux de recyclage.

L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie d'étude des procédés de type Lit Mobile Simulé (LMS) et Lit Mobile Simulé Réactif (LMSR) basée sur :

- un outil expérimental simplifié : le pilote One-column réactif (OCR)
- des simulateurs One-column réactif ou non qui seront validés par les résultats expérimentaux du pilote
- des simulateurs LMS et LMSR permettant d'accéder aux résultats des procédés industriels.

Les simulations de One-column (OC) montrent une bonne sensibilité aux paramètres clés de la séparation des C_8 aromatiques (sélectivité PX/EB et diffusion intracristalline). Les résultats expérimentaux font ressortir des difficultés importantes à mettre en œuvre le OC expérimentalement. Plusieurs hypothèses sont exposées pour expliquer les résultats obtenus mais les difficultés rencontrées limitent, en l'état, l'utilisation du pilote pour l'étude de la séparation (réactive ou non) des C_8 aromatiques.

L'étude du LMSR effectuée par simulation montre l'importance du nombre et de l'emplacement des réacteurs ainsi que de l'intégration du LMSR dans la boucle de production de PX. L'usage du LMSR pour la production de PX permet une réduction importante du débit de recyclage.

Mots clés : lit mobile simulé (LMS), lit mobile simulé réactif (LMSR), paraxylène, one-column, isomérisation, xylènes, unité pilote, modélisation

Abstract

Today, pure paraxylene (PX) is mainly obtained from a mix of C_8 aromatics by a separation process based on adsorption: the Simulated Moving Bed (SMB). The other components of the blend are sent to an isomerisation reactor and are recycled to the SMB. 75% of the SMB feed flow rate come from this recycle flow. Coupling reaction and separation by inserting isomerisation reactors between the adsorption beds of the third zone (Simulated Moving Bed Reactor, SMBR) should allow a reduction of this recycling flow rate.

The main objective of this thesis is to develop a new methodology for studying SMB and SMBR processes based on:

- an simplify experimental tool : the One-column reactive (OCR) pilot unit
- simulators of the OCR which will be validated by the experimental results obtain on the pilot unit
- simulators of SMB and SMBR processes which give access to industrial processes results.

Simulation results show that OC system seem to be sensitive to key parameters of C_8 aromatics separation (PX/EB selectivity and micropore diffusivity). Results on the pilot unit highlight the difficulties to implement an experimental OC. Hypothesis are given to explain those results but, without modification, OCR pilot unit cannot be used to study xylene separation (with or without reaction).

SMBR study done by simulation shows the impact of the placement and the number of reactors. Integration of SMBR in the global PX production scheme is also essential. SMBR allows an important reduction of recycling flow rate (up to 50%).

Key words: simulated moving bed (SMB), simulated moving bed reactor (SMBR), paraxylene, one-column, isomerisation, xylene, pilot unit, modelling

Table des matières

Nomenclature xiii

Introduction générale 1

Partie 1 : Étude bibliographique 3

1 Les xylènes 5

1.1 Généralités 5
1.1.1 Historique 5
1.1.2 Utilisations 5
1.1.3 Propriétés physico-chimiques 7
1.2 Production des xylènes 7
1.2.1 Production des C_8 aromatiques 7
1.2.2 Procédés de séparation des xylènes 8
1.3 Isomérisation des xylènes 10
1.3.1 Équilibre thermodynamique 10
1.3.2 Présentation de la réaction 11
1.3.3 Mécanismes réactionnels 12
1.3.4 Isomérisation en phase liquide 13
1.4 Conclusion 15

2 Séparation par adsorption 17

2.1 Introduction 17
2.1.1 Les principaux solides adsorbants 17
2.1.2 Sélectivité 18
2.1.3 Forces d'adsorption au niveau moléculaire 18
2.2 Équilibres d'adsorption 19
2.2.1 Classification de Brunauer 19
2.2.2 Modèles monoconstituants des isothermes d'adsorption 20
2.2.3 Isothermes d'adsorption multiconstituants 21
2.2.4 Modèles adaptés à la phase liquide 22
2.3 Transfert de matière dans un solide poreux 22
2.3.1 Diffusion macro et mésoporeuse 22
2.3.2 Diffusion intracristalline 24
2.4 Modélisation d'une colonne d'adsorption 25

2.4.1 Bilan de matière en phase extragranulaire 25
2.4.2 Transfert de matière entre les phases intra et extragranulaire 26
2.4.3 Bilan matière en phase(s) intragranulaire(s) 26
2.5 Conclusion 30
3 Les procédés chromatographiques 31
3.1 Présentation des procédés chromatographiques 31
3.1.1 Principe 31
3.1.2 Procédés batch 31
3.2 Procédés chromatographiques continus 32
3.2.1 Contre-courant réel 32
3.2.2 Lit Mobile Simulé 34
3.2.3 Systèmes dérivés du LMS 40
3.3 Analogues du LMS à une colonne 40
3.3.1 One-column analog 40
3.3.2 Procédé single-column 42
3.4 Conclusion 44
4 Couplage Réaction/Séparation 45
4.1 Introduction 45
4.1.1 Principe 45
4.1.2 Avantages 46
4.1.3 Limitations 46
4.2 Réacteurs multifonctionnels 46
4.2.1 Distillation réactive 46
4.2.2 Autres couplages réaction/séparation 48
4.3 Chromatographie réactive batch 50
4.3.1 Procédés batch 50
4.4 Procédés chromatographiques réactifs continus 51
4.4.1 Le lit mobile vrai réactif (LMVR) 52
4.4.2 Le lit mobile simulé réactif (LMSR) 54
Conclusion 59
Partie 2 : Méthodes et outils d'étude du LMS et du LMSR 61

5 Un outil pilote simplifié pour l'étude du LMSR.....63

5.1 Le concept One-Column 63

5.2 Extension du concept One-column pour l'étude du LMSR..... 66

5.2.1 Concept de One-column réactif 66
5.2.2 Limitations 67

5.3 Conclusion..... 68

6 Outils pour l'étude du LMSR par simulation.....69

6.1 Modélisation et simulation d'une colonne d'adsorption 69

6.1.1 Modélisation..... 69
6.1.2 Simulation 70

6.2 Modélisation et simulation du système OC(R) 70

6.2.1 Modèle basé sur le concept OC..... 71
6.2.2 Modèle basé sur le concept SC 71

6.3 Modélisation des systèmes de type LMS(R)..... 72

6.3.1 Modélisation et simulation des LMS(R) par un LMV(R) analogue 72
6.3.2 Modélisation et simulation des LMS(R) par un modèle classique de LMS 72

Conclusion : Une nouvelle méthodologie d'étude des LMS(R) ...73

Partie 3 : Étude du procédé LMS par l'approche One-column.....75

7 Étude par simulation du système One-column.....77

7.1 Comparaison des différents systèmes par simulation 77

7.1.1 Comparaison LMS/OC..... 77

7.2 Sensibilité du système OC aux paramètres clés de la séparation du PX..... 82

7.2.1 Choix des paramètres et des configurations étudiés..... 82
7.2.2 Impact de la sélectivité PX/EB sur les performances des systèmes LMS et OC 84
7.2.3 Impact de la diffusivité microporeuse..... 85

7.3 Conclusion..... 86

8 Étude expérimentale sur l'unité OC.....87

8.1 Présentation des tests..... 87

8.1.1 Présentation de l'outil expérimental 87
8.1.2 Tamis, charges et désorbants utilisés 87
8.1.3 Démarrage de l'unité 88
8.1.4 Paramètres opératoires 88
8.1.5 Critères de performances 89
8.2 Comparaison des systèmes expérimentaux OC et LMS 89
8.2.1 Configurations et conditions opératoires 89
8.2.2 Résultats et interprétations 91
8.3 Impact des volumes non sélectifs inter lits d'adsorbant 93
8.3.1 Conditions opératoires utilisées 94
8.3.2 Résultats et interprétations 95
8.4 Effets du transfert intraparticulaire sur les performances de l'unité OC 97
8.4.1 Conditions opératoires utilisées 97
8.4.2 Résultats et interprétations 99
8.5 Hypothèse d'un comportement piston dans les bacs 101
8.5.1 Test DTS dans le bac de stockage 101
8.5.2 Conditions opératoires 104
8.6 Conclusions sur l'expérimentation 107
9 Modélisation de l'unité One-column 109
9.1 Modélisation de l'unité actuelle 109
9.1.1 Description du modèle modifié 109
9.1.2 Comparaison des simulations avec les résultats expérimentaux 111
9.1.3 Conclusion 121
9.2 Résultats de simulation d'une unité OC modifiée 122
9.2.1 Description du modèle modifié 122
9.2.2 Paramètres de simulation 123
9.2.3 Résultats de simulation 124
9.3 Conclusions 126
Partie 4: Étude du procédé LMSR pour la production de PX 127
10 Première approche du LMSR pour la production de PX 129
10.1 Procédé LMSR "idéal" 129
10.2 Comparaison LMSR/LMS 131

10.2.1 Paramètres de simulation 131
10.2.2 Réglage du LMS 132
10.2.3 Simulation en LMSR 133
10.3 Régions de fonctionnement d'un LMSR 134
10.3.1 Méthode d'étude des régions de fonctionnement 134
10.3.2 Paramètres de simulation 134
10.3.3 Résultats et interprétations 135
10.4 Test de la zéolithe BaLSX 138
10.4.1 Tests de perçage 138
10.4.2 Simulations 138
10.5 Conclusion 139
11 Optimisation du LMSR avec le nouvel adsorbant 141
11.1 Optimisation du nombre et de l'emplacement des réacteurs 141
11.1.1 Paramètres de simulation 141
11.1.2 Comparaison des cas réactifs et du cas non réactif 143
11.1.3 Comparaison des différentes configurations réactives 149
11.2 Optimisation du taux de désorbant 153
11.3 Comparaison des schémas complets de production de PX 154
11.4 Conclusion 156
Conclusion générale 159
Bibliographie 161
Annexes I
A Dispositif expérimental III
A.1 Zone de stockage externe IV
A.1.1. Récupération des effluents IV
A.1.2. Injection et prétraitement de la charge et du désorbant IV
A.2 Châssis intérieurs V
A.2.1. Injection de la charge et du désorbant V
A.2.2. Zone adsorbo-réactive et régulation de pression VI
A.2.3. Bacs de stockage et circulation dans la ligne principale IX
A.2.4. Soutirage de l'extrait et du raffinat X

A.2.5. Échantillonnage et analyses XI
A.2.6. Interface et automatisme XII
A.2.7. Fonctionnement de l'unité XII

B Modélisation et simulation des systèmes XV

B.1 Modélisation de la colonne d'adsorption XV
B.1.1. Hypothèses XVI
B.1.2. Équations de bilan XVII
B.1.3. Résolution du système algébro-différentiel XVII
B.2 Modélisation de la réaction XXI
B.3 Modélisation des procédés de séparation XXII
B.3.1. Modélisation des LMS et LMSR XXII

C Expérimentation sur banc de perçage XXVII

C.1 Généralités et objectifs des tests XXVII
C.2 Description du banc de perçage XXVII
C.2.1. Schéma de principe XXVII
C.2.2. Description XXVII
C.3 Protocole expérimental XXIX
C.3.1. Préparation de la charge XXIX
C.3.2. Préparation du tamis XXX
C.3.3. Perçage/déperçage XXX
C.3.4. Interprétation des résultats XXXI
C.4 Résultats expérimentaux des perçages/déperçages BaLSX à 200°C XXXII
C.4.1. Perçage PX/MX XXXII
C.4.2. Perçage MX/EB XXXIII

Nomenclature

$a_s^{cristal}$	surface spécifique moyenne des cristaux d'adsorbants [m^{-1}]
a_s^{grain}	surface spécifique moyenne des grains d'adsorbants [m^{-1}]
A	constante semi-empirique utilisé pour l'expression des potentiels de Lennard-Jones
b	constante d'équilibre de Langmuir [m^3/kg]
b_i	constante d'équilibre de Langmuir du constituant i [m^3/kg]
B	constante semi-empirique utilisé pour l'expression des potentiels de Lennard-Jones
C	concentration d'adsorbat en phase fluide [kg/m^3]
C_i	concentration du constituant i dans la phase extragranulaire [kg/m^3]
C_i^0	concentration du constituant i en entrée de la colonne [kg/m^3]
C_i^{macro}	concentration du constituant i en phase macroporeuse [kg/m^3]
$\overline{C_i^{macro}}$	concentration moyenne du constituant i en phase macroporeuse [kg/m^3]
$C_{integ\ i}$	concentration moyennée en phase extragranulaire en sortie d'une colonne OC [kg/m^3]
C_t , C_{totale}	concentration totale en phase extragranulaire [kg/m^3]
C_t^m	concentration totale en phase macroporeuse [kg/m^3]
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale dans le lit d'adsorbant [m^2/s]
$D_{ax,i}$	coefficient de dispersion axiale du constituant i dans le lit d'adsorbant [m^2/s]
D_e	diffusivité effective en phase microporeuse [m^2/s]
$D_i^{cristal}$	coefficient de diffusion du constituant i dans le cristal microporeux [m^2/s]
D_i^{macro}	coefficient de diffusion du constituant i dans la phase macroporeuse [m^2/s]
D_K	diffusivité de Knudsen [m^2/s]
D_m	diffusivité moléculaire [m^2/s]
D_P	diffusivité de Poiseuil [m^2/s]
D_s	diffusivité de surface [m^2/s]
F_i	flux axial surfacique du constituant i [kg/m^2/s]
E_{ai}	énergie d'activation de la réaction *i* du schéma d'isomérisation des xylène [J/mol]
k_i	constante cinétique apparente de la réaction *i* du schéma d'isomérisation des xylène [s^{-1}]
k_i^{LDFm}	coefficient LDF de diffusion du constituant i dans les macropores [s^{-1}]

k_m	coefficient LDF de diffusion dans les macropores [s^{-1}]
k_i^{LDFc}	coefficient LDF de diffusion du constituant i dans les micropores [s^{-1}]
k_c	coefficient LDF de diffusion dans les micropores [s^{-1}]
k^f	coefficient de transfert de matière pour le modèle du film [m/s]
K^H	constante de Henry [-]
K_i^H	constante de Henry du constituant i [-]
L	longueur totale de la colonne [m]
$N_{colonne}$	nombre de colonne du LMS ou du LMSR
N_i^c	densité de flux massique en constituant i en phase microporeuse [$kg/m^2/s$]
$N_i^{cristal}$	densité de flux massique de i passant de la phase macroporeuse à la phase microporeuse [$kg/m^2/s$]
N_i^{grain}	densité de flux massique passant de la phase extragranulaire aux phases intragranulaires [$kg/m^2/s$]
N_i^m	densité de flux massique en constituant i en phase macroporeuse [$kg/m^2/s$]
N_i^{macro}	densité de flux massique de i passant de la phase macroporeuse à la phase extragranulaires [$kg/m^2/s$]
N_{RPAC}	nombre de réacteur utilisés dans le modèle de cascade de RPAC
Pe	nombre de Peclet [-]
P_i	pression partielle du constituant i [bar]
q	concentration en phase adsorbée [kg/m^3]
q_i	concentration en i en phase adsorbée [kg/m^3]
q_i^*	concentration en i en phase adsorbé en équilibre [kg/m^3]
q_i^m	concentration en i adsorbé en phase macroporeuse [kg/m^3]
$\overline{q_i}$	concentration moyenne en phase adsorbé [kg/m^3]
q_{sat}	concentration en phase adsorbé à saturation [kg/m^3]
$q_{sat,i}$	concentration en phase adsorbé en constituant i à saturation [kg/m^3]
Q_{LMV}	débit du fluide en lit mobile vrai [m^3/s]
Q_{LMS}	débit du fluide en lit mobile simulé [m^3/s]
Q_S	débit du solide en lit mobile vrai [m^3/s]
Q_j	débit du fluide dans le flux j [m^3/s]
R	constante des gaz parfaits [J/mol/K]
r_c	coordonnée radiale dans le cristal d'adsorbant [m]
R_c	rayon moyen des cristaux d'adsorbant [m]

r_g	coordonnée radiale dans le grain d'adsorbant [m]
R_g	rayon moyen des grains d'adsorbants [m]
S_c	section interne de la colonne d'adsorption [m^2]
t	temps [s]
t^*	temps de switch ou de commutation (temps entre deux commutations des entrées sorties) [s]
$T_{réaction}$	température de la réaction d'isomérisation [K]
u_s	vitesse interstitielle du solide [m/s]
v	vitesse interstitielle du fluide [m/s]
v_{LMS}	vitesse interstitielle du fluide dans le procédé LMS [m/s]
v_{LMV}	vitesse interstitielle du fluide dans le procédé LMV [m/s]
x_i	fraction massique du constituant i en phase extragranulaire [-]
x_i^j	fraction massique du constituant i dans la phase extragranulaire du flux j [-]
y_i	fraction massique du constituant i en phase extragranulaire [-]
z	abscisse de la colonne [m]

Lettres grecques

α_{ij}	sélectivité (facteur de séparation) entre le constituant i et le constituant j [-]
δ^c	coefficient d'autodiffusion [m^2/s]
δ_0^c	facteur pré-exponentiel du coefficient d'autodiffusion [m^2/s]
ε	fraction de vide du lit d'adsorbant [-]
ε_{grain}	macroporosité des grains d'adsorbant [-]
$\varepsilon_{reactor}$	fraction de vide du lit catalytique [-]
γ_i	débit réduit en zone i [-]
θ	taux de recouvrement de l'adsorbant [-]
ρ	masse volumique de l'adsorbant [kg/m^3]
$\rho_{catalyst}$	masse volumique du catalyseur [kg/m^3]

Abréviations

ACi	molécules aromatiques possédant i atomes de carbone
ACi+	molécules aromatiques possédant i atomes de carbone ou +
EB	éthylbenzène
LDF	linear driving forces
LMS	lit mobile simulé
LMSR	lit mobile simulé réactif

LMV	lit mobile vrai
LMVR	lit mobile vrai réactif
MX	métaxylène
OC	one-column
OX	orthoxylène
PDEB	paradiéthylbenzène
PROD	productivité
PUR	pureté
PX	paraxylène
SC	single-column
RDTPX	rendement en paraxylène
RDTXYL	rendement en xylène
RPAC	réacteur parfaitement agité continu
TD	taux de désorbant
TOL	toluène

Indices, exposants

D	relatif au flux de désorbant
F	relatif au flux de charge
R	relatif au flux de raffinat
X	relatif au flux d'extrait
Z1	relatif à la zone 1
Z2	relatif à la zone 2
Z3	relatif à la zone 3
Z4	relatif à la zone 4

Introduction générale

Dans un contexte énergétique et économique en pleine évolution, la réduction des coûts d'investissement et des coûts énergétiques représente un enjeu de taille. L'intensification des procédés permet d'apporter une solution innovante à ces problématiques. Le couplage d'opérations unitaires est une voie importante explorée dans le cadre de cette intensification. Les réacteurs multifonctionnels, qui couplent une réaction et une autre opération unitaire dans une seule unité, permettent généralement un gain en investissement et en énergie. Associer une opération de réaction et une opération de séparation permet de déplacer l'équilibre réactionnel et de séparer les produits de réaction dans une seule et même unité. Cette méthode permet de limiter, voire d'éliminer, d'éventuels flux de recyclage et/ou de diminuer la taille des unités.

La production de paraxylène (PX) paraît parfaitement adaptée à ce type de réacteur multifonctionnel. En effet, l'unité clé de ce procédé est une unité de séparation par adsorption en Lit Mobile Simulé (LMS) qui permet la récupération de PX pur d'un coté et des autres aromatiques en C8 (orthoxylène, métaxylène et éthylbenzène) de l'autre. Cette unité est, à cause de l'équilibre d'isomérisation défavorable au PX, principalement alimentée par un flux de recyclage provenant d'une unité d'isomérisation qui transforme les C8 aromatiques (MX, OX et EB) récupérés en sortie de ce même LMS (figure 1).

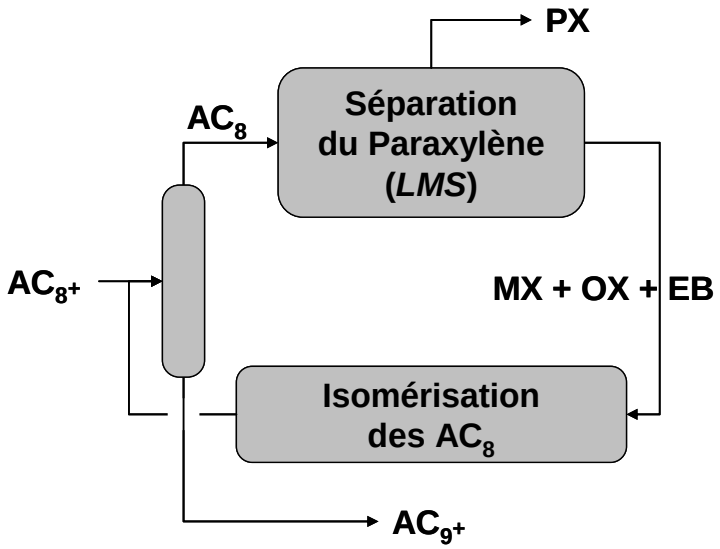


Figure 1 : Boucle de production de paraxylène

On peut penser qu'un réacteur multifonctionnel de type Lit Mobile Simulé Réactif (LMSR) permettrait de réduire la taille du réacteur d'isomérisation et de tous les éléments de la boucle de recyclage (pompes, distillations,…). Tout comme le LMS, le LMSR est un procédé chromatographique qui permet de séparer les constituants d'un mélange grâce à un contre-courant fluide/solide. Dans le cas des xylènes, la réaction est intégrée en intercalant des réacteurs entre les lits d'adsorbants [Minceva et al., 2008].

L'ajout de la réaction rend l'étude du système réactif encore un peu plus difficile qu'elle ne l'est déjà en séparation seule. En effet, cela signifie qu'il faut, en plus des 24 lits d'adsorbant habituellement utilisés, intégrer un certain nombre de réacteurs.

L'objectif de la thèse est donc de développer une méthodologie d'étude des systèmes LMSR appliquée à la production de PX. Cette méthodologie repose sur :

- une unité pilote originale : le One-column réactif, basée sur le concept One-column,
- un modèle de l'unité, permettant de valider les points expérimentaux obtenus
- un modèle complet de LMSR permettant de valider un système de type industriel.

La première partie, consacrée à l'étude bibliographique, permettra d'aborder le domaine d'application de la méthodologie, la production de PX, et d'appréhender l'ensemble des phénomènes et les technologies étudiés jusqu'à présent dans les procédés de type LMS et LMSR.

La deuxième partie est consacrée à la présentation de la méthodologie et des outils mis en place pour l'élaborer.

La méthodologie est ensuite appliquée au LMS sans réaction dans la troisième partie de la thèse. Une première étude, par simulation, est suivie de la partie expérimentale de la thèse. Les résultats expérimentaux sont appuyés par des résultats de simulation obtenus avec les différents simulateurs de LMS et de One-column.

Enfin, n'ayant pas eu le temps d'aborder le LMSR du point de vue expérimental, la quatrième partie sera constituée d'une étude par simulation du LMSR appliqué à la production de PX. Cette étude nous permettra d'aborder la conclusion sur l'avenir de la méthodologie pour l'étude du LMS et sur l'avenir du LMSR en tant que système de production de PX.

Partie 1 : Étude bibliographique

Les xylènes sont largement utilisés comme molécules de base en pétrochimie, en plasturgie mais aussi en tant que solvants. Ces dernières années, la consommation croissante de xylène est principalement due à l'explosion de la production de polyéthylène téréphtalate (PET) dont le principal intermédiaire réactionnel est le paraxylène (PX). La description des procédés de production des xylènes, effectuée dans le chapitre 1, met en avant le procédé clé de la production de PX: le Lit Mobile Simulé (LMS).

Nous allons donc nous attacher à décrire en détail ce procédé et les mécanismes y intervenant.

Le LMS est un procédé de séparation basé sur l'adsorption. Ce type de fractionnement repose sur la capacité d'un solide à retenir préférentiellement une molécule plutôt qu'une autre. Les phénomènes de bases expliquant ces différences d'affinités, et qui sont décrits en détail dans le deuxième chapitre de cette étude bibliographique, interviennent dans tous les procédés faisant intervenir un solide dont la surface spécifique est significative.

C'est notamment le cas des procédés chromatographiques. Les procédés discontinus, à l'origine de cette technique de séparation, sont principalement utilisés comme méthode analytique. Cependant, plusieurs industries exploitent des unités industrielles et le LMS et ses dérivés rencontrent un succès grandissant dans des domaines divers (agroalimentaire, pharmaceutique,…).

Le succès rencontré par les LMS et par des procédés multifonctionnels tels que la distillation réactive ont accéléré les études portant sur les LMSR. Les différentes méthodes d'intégration de la réaction au sein de procédés de séparation, et plus particulièrement au sein des LMS, constituent le dernier chapitre de cette étude bibliographique.

1 Les xylènes

1.1 Généralités

Le terme xylène désigne le diméthylbenzène qui est un dérivé du benzène. De formule C_8H_{10}, les xylènes se trouvent en général sous la forme d'un mélange de composés aromatiques dont le point d'ébullition est compris entre 135 et 145°C. Ce mélange est principalement constitué des trois isomères du diméthylbenzène (ortho, méta et paraxylène) et d'éthylbenzène :

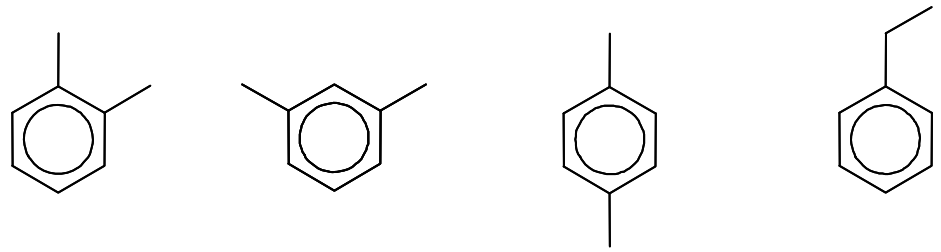


Figure 1-1 : Représentation des molécules d'orthoxylène (OX), de métaxylène (MX), de paraxylène (PX) et d'éthylbenzène (EB)

1.1.1 Historique

Les xylènes ont été découverts en 1850 dans des essences naturelles de bois par Cahours. Ils tirent leur dénomination du grec xylon qui signifie bois. De 1865 à 1877, les différents isomères du xylène ont été mis en évidence [Fabri et al., 2000].

Le charbon fut pendant longtemps la principale source de xylènes et de composés aromatiques en général. Les xylènes ont d'abord servi comme solvant dans l'industrie chimique et dans la parfumerie puis de matière première à l'industrie pharmaceutique. Cependant, la séparation des trois isomères étant difficilement réalisable à cause de leurs propriétés physico-chimiques trop proches, les niveaux de pureté et les quantités produites étaient trop faibles pour assurer le développement d'une chimie des xylènes.

L'apparition de l'industrie pétrolière de masse au début du 20ème siècle a permis le développement d'une chimie des C_8 aromatiques qui, dans les années soixante s'est fortement développée avec la généralisation du reformage catalytique dans les raffineries et l'apparition de nouvelles méthodes de séparation. L'industrie pétrochimique pouvait dès lors fournir une quantité suffisante de xylènes pour qu'une chimie basée sur ces composés se développe.

1.1.2 Utilisations

La forme simple de ces molécules de xylène en fait des substances de base de la pétrochimie, de la plasturgie et d'autres chimies plus spécialisées.

Xylène technique

Le xylène technique (ou commercial) est un mélange des quatre isomères aromatiques en C_8. Il est utilisé dans la fabrication de peintures, de colles, de vernis ou d'encres d'imprimeries, et en tant que solvant pour la synthèse d'insecticides, de produits pharmaceutiques et dans l'industrie du caoutchouc. Son utilisation dans les produits à usage courant tend à diminuer car la toxicité des xylènes pousse à leur substitution (peintures, encres et vernis) [Brignon et Sureau, 2006].

Paraxylène, orthoxylène, métaxylène et éthylbenzène

Les principales utilisations des différents constituants du xylène technique sont résumées sur la figure 1-2. L'isomère le plus utilisé est le PX [Brignon et Sureau, 2006]. Il sert principalement de molécule de base pour la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET) dont la consommation mondiale est importante.

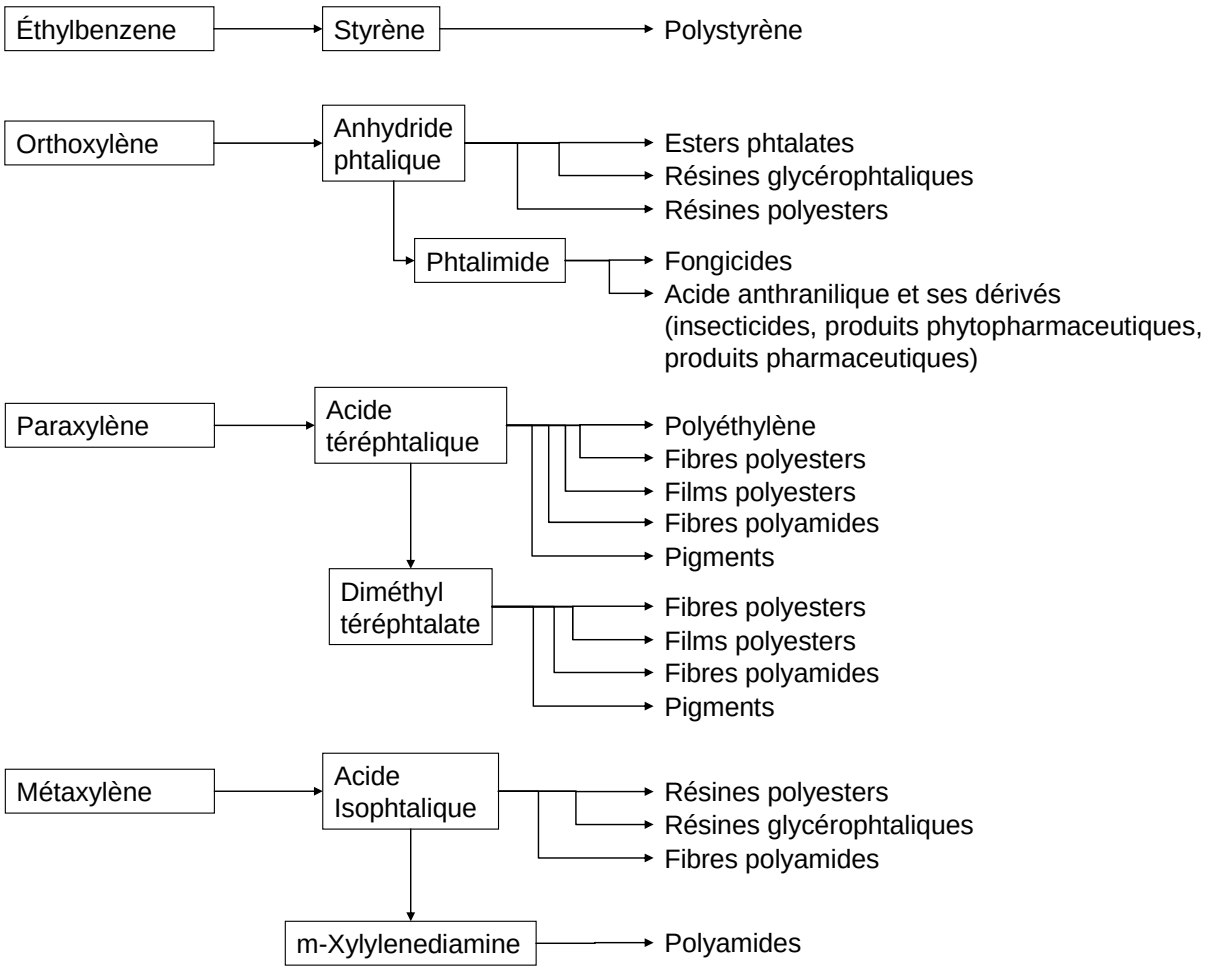


Figure 1-2 : Principales utilisations des isomères du xylène [Fabri et al., 2000]

1.1.3 Propriétés physico-chimiques

Le tableau 1-1 présente quelques données thermodynamiques des xylènes.

Tableau 1-1 : Données thermodynamiques des xylènes [Fabri et al., 2000]

		orthoxylène	métaxylène	paraxylène	éthylbenzène
Masse molaire		106,16	106,16	106,16	106,16
Température d'ébullition	°C	144,4	139,1	138,4	136,2
Point de fusion	°C	-25,182	-47,87	13,26	-95,00
Enthalpie de vaporisation (à 1 bar)	kJ/mol	36,89	36,45	36,00	36,05
Masse volumique (à 25°C)	g/cm3	0,8760	0,8599	0,8567	0,8624
Chaleur de fusion	kJ/mol	13,78	11,56	17,02	9,16

Les faibles écarts entre les différentes températures d'ébullition limitent l'usage de la séparation par distillation à l'OX dont la température d'ébullition est légèrement plus élevée.

Notons par contre l'écart significatif entre le point de fusion du PX et ceux des autres isomères. Cette propriété à longtemps été exploitée pour séparer le PX des autres isomères par cristallisation comme nous le verrons dans le paragraphe 1.2.2.

1.2 Production des xylènes

Nous allons détailler ici les procédés de production des xylènes et les méthodes de séparation utilisées pour produire les différents isomères qui revêtent une importance particulière. En effet, si la capacité de production mondiale annuelle de paraxylène augmente depuis trente ans de 5 à 6% par an, les autres isomères restent beaucoup moins utilisés. Or, c'est l'isomère le moins présent dans les différentes sources de xylènes, il doit donc être séparé pour être commercialisable.

1.2.1 Production des C_8 aromatiques

Les C_8 aromatiques (AC_8) sont, pour la plupart, produits à partir du traitement catalytique ou thermique de certaines coupes pétrolières.

La plus grande partie des C_8 aromatiques provient du reformage catalytique du naphta. Inventé pour produire des bases carburants à haut indice d'octane, il produit une quantité importante d'aromatiques dont la composition dépend de la charge, des conditions opératoires mais aussi du type de procédé utilisé [Fabri et al., 2000]. Certains procédés ont même été développés pour augmenter la part de composés aromatiques dans les produits issus du reformage (Procédé Aromizing de l'IFP [Fournier et Joly, 2001])

Les autres sources de xylènes, que sont la dismutation du toluène, les essences de pyrolyse (produits résiduels du vapocraquage), et le charbon sont beaucoup moins importantes (tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Répartition de la production mondiale de xylène en 1994. [Fabri et al., 2000]

Capacité de production globale	23.10^6 t
Reformage	83%
Dismutation	10%
Essence de pyrolyse	6%
Charbon	1%

1.2.2 Procédés de séparation des xylènes

Les C_8 aromatiques obtenus de ces différentes manières forment en général un mélange de xylènes (OX, MX et PX), d'EB, mais contiennent aussi du toluène, du benzène et des composés aromatiques plus lourds (Aromatiques en C_9 et plus, AC_{9+}). Il faut séparer ce mélange afin d'obtenir des composés aromatiques utilisables industriellement.

Procédé complet de traitement des aromatiques

Les essences aromatiques proviennent d'unités de reformage catalytique ou de vapocraqueurs. Pour des raisons logistiques, les complexes de traitements des aromatiques sont généralement intégrés directement dans les raffineries qui exploitent ce type d'unité.

Un schéma détaillé du traitement des aromatiques est présenté figure 1-3. La coupe aromatique permet de produire différents isomères du diéthylbenzène mais aussi du toluène et du benzène [Alario et al., 1997].

L'orthoxylène est parfois séparé par superfractionnement, en même temps que les aromatiques plus lourds (cf. figure 1-3). Si la production d'OX n'est pas désirée, il n'est pas séparé des autres AC_8 et sera isomérisé pour augmenter le rendement en paraxylène.

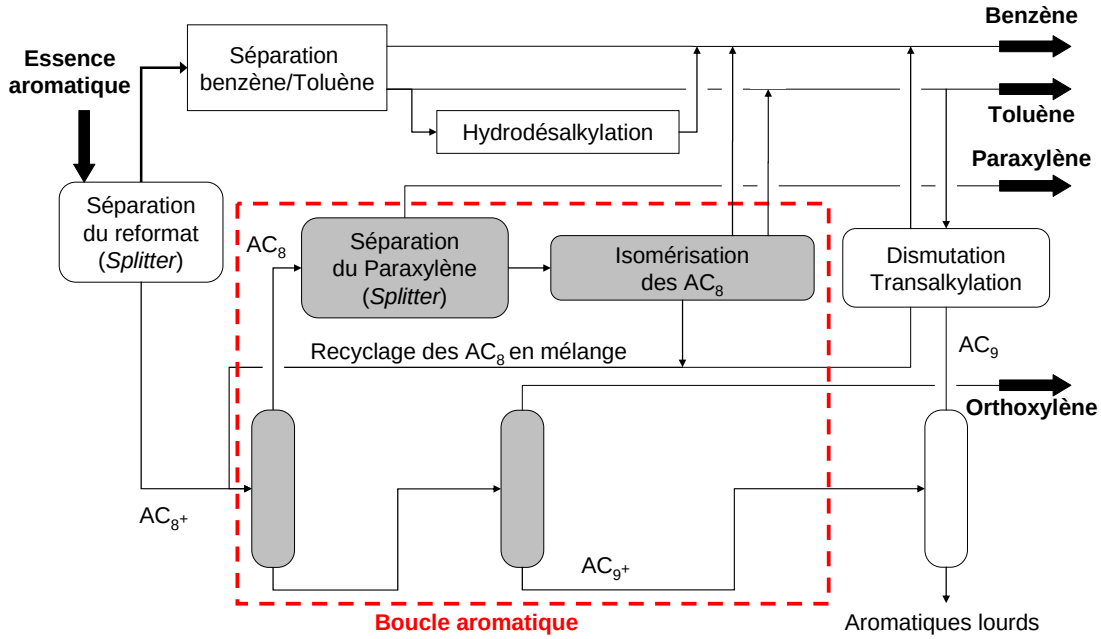


Figure 1-3 : Schéma de base des traitements des aromatiques d'après [Alario et al., 1997]

Production du paraxylène

La production de paraxylène est effectuée par deux unités principales: une unité de séparation, qui fournit le paraxylène pur, et une unité d'isomérisation, alimentée par l'unité de séparation, qui permet de convertir les autres isomères en paraxylène (figure 1-4). A ces deux unités, il faut ajouter plusieurs unités de traitement qui dépendent de la technique utilisée pour la séparation du paraxylène.

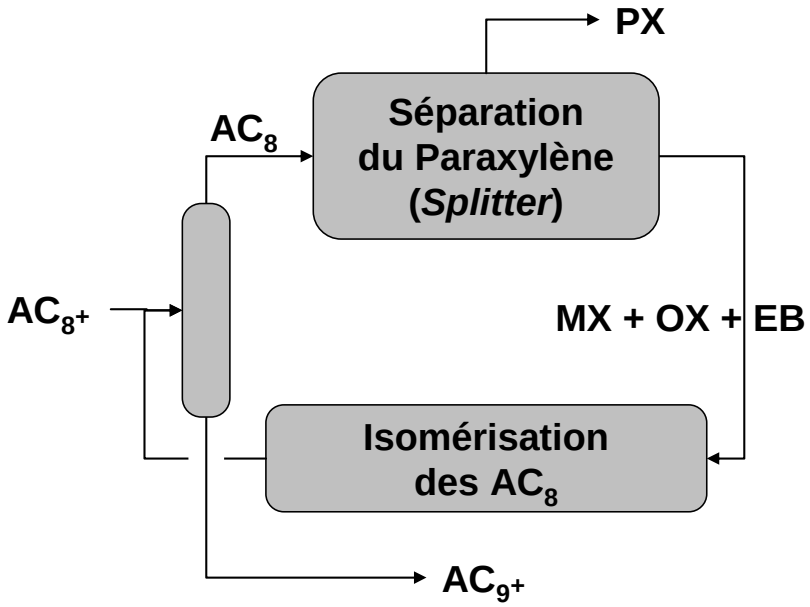


Figure 1-4 : Schéma simplifié de la boucle aromatique servant à la production de PX

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différentes techniques de séparation du PX. L'isomérisation est présentée en détail dans le paragraphe 1.3.

Séparation du paraxylène par cristallisation

La cristallisation a été la première technique industrielle utilisée pour séparer le paraxylène des autres isomères. On utilise les eutectiques que forment le paraxylène avec chacun des autres isomères [Alario et al., 1997]. Si la concentration en paraxylène dans le mélange se trouve au dessus de l'eutectique, il se forme, par refroidissement jusqu'à une température proche de l'eutectique, des cristaux de paraxylène qui peuvent ensuite être séparés par centrifugation ou filtration.

Tous les procédés de séparation des xylènes par cristallisation utilisent différentes étapes de séchage, cristallisation, refroidissement et distillation du solvant (toluène le plus souvent). Les différences entre procédés se font dans l'agencement de ces étapes, la manière de les réaliser techniquement (centrifugeuses, refroidissement par contact direct ou non,...) et les conditions opératoires utilisées. Une liste des procédés de cristallisation est disponible dans la littérature [Alario et al., 1997]. La cristallisation permet d'obtenir du PX pur à 99,9% mais le faible rendement par passe, qui n'excède pas 65%, induit un volume de recyclage important vers l'unité d'isomérisation [Fabri et al., 2000].

Séparation du paraxylène par adsorption

La plupart des unités récemment construites n'utilisent pas le procédé historique de séparation des xylènes par cristallisation. En effet, dès les années 70, un procédé d'adsorption continu a été commercialisé par UOP pour la séparation des xylènes (procédé Parex).

C'est un procédé chromatographique à contre-courant. Sur le même principe que la séparation chromatographique classique, il s'agit de retenir préférentiellement le paraxylène sur un solide. On utilise généralement comme adsorbant une zéolithe, et comme désorbant des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène ou le paradiéthylbenzène. Le procédé utilise des lits fixes et simule le contre courant fluide/solide par le déplacement des entrées et des sorties du système. Ce procédé, appelé Lit Mobile Simulé (LMS, ou Simulated Moving Bed en anglais) sera présenté plus en détail dans le paragraphe 2.5 de cette thèse.

Cette méthode permet une récupération du PX supérieure à 95% par passe [Fabri et al., 2000].

Aujourd'hui, deux technologies sont utilisées industriellement :

- Parex d'UOP [Broughton B.D. et Gerhold G.C., 1961]
- Eluxyl d'Axens [Ash et al., 1994].

Le procédé Parex est basé sur la technologie de vanne rotative du LMS Sorbex d'UOP. Le procédé Eluxyl simule le contre-courant dans une colonne verticale par un jeu de vannes "tout ou rien". Cette unité d'adsorption peut par ailleurs être couplée à une étape de cristallisation dans la version hybride d'Eluxyl [Hotier et al., 1995]. Enfin, notons le procédé Aromax développé par Toray Industries bien qu'il n'existe plus d'unité en fonctionnement pour la production de PX [Otani, 1973].

Les isomères restants sont envoyés vers l'unité d'isomérisation des xylènes afin d'être convertis en PX.

1.3 Isomérisation des xylènes

La composition d'un mélange de xylènes à l'équilibre est à peu près la suivante : 60% de métaxylène, 16% d'orthoxylène et 24% de paraxylène [Guisnet et al., 2000] (valeurs variant avec la température). Le plus utilisé est le paraxylène alors que le métaxylène n'est presque pas utilisé. L'isomérisation revêt donc une importance particulière dans les procédés de production de paraxylène afin d'obtenir un rendement global suffisant.

1.3.1 Équilibre thermodynamique

Une série d'articles assez récente donne des données complètes sur l'équilibre d'isomérisation des aromatiques en C_8 [Chirico et Steele, 1997; Chirico et al., 1997a; Chirico et al., 1997b; Chirico et al., 1997c; Chirico et al., 1997d]. En se basant sur le calcul des enthalpies libres et sur des mesures d'enthalpie effectuées par calorimétrie, les équilibres thermodynamiques d'isomérisation des C_8 aromatiques (avec ou sans éthylbenzène) ont été calculés. Les compositions calculées grâce aux mesures effectuées nous donnent une idée de l'influence de la température sur l'équilibre d'isomérisation (tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Composition à l'équilibre de l'isomérisation des xylènes avec ou sans éthylbenzène

Équilibre thermodynamique sans EB				Équilibre thermodynamique avec EB			
T (K)	MX	OX	PX	MX	OX	PX	EB
250	63,0	13,4	23,6	62,9	13,3	23,6	0,2
300	61,3	14,8	23,9	60,9	14,7	23,8	0,5
350	59,5	16,1	24,4	58,9	15,9	24,2	1,1
400	58,2	17,2	24,6	57,1	16,9	24,2	1,8
450	56,8	18,4	24,8	55,3	17,9	24,1	2,8
500	55,9	19,2	24,9	53,8	18,5	23,9	3,8
550	55,0	20,1	24,9	52,3	19,1	23,7	4,9

1.3.2 Présentation de la réaction

Procédés industriels (isomérisation en phase vapeur)

Tous les procédés industriels utilisent des lits fixes opérant en phase vapeur sous pression d'hydrogène[Alario et al., 1997]. Deux catégories de procédés peuvent être identifiées : ceux qui permettent d'isomériser les quatre isomères (EB inclus), et ceux qui isomérisent seulement les xylènes mais désalkylent l'EB (en benzène et en éthylène). Tous ces procédés permettent d'atteindre des approches à l'équilibre du paraxylène supérieures à 90% [Alario et al., 1997].

La composition exacte des catalyseurs industriels n'est connue dans aucun des procédés. Dans tous les cas ce sont des catalyseurs acides de type zéolithe. Pour isomériser l'éthylbenzène, il faut en général une certaine quantité de métal noble (du platine le plus souvent). Une liste de différents catalyseurs utilisés dans la littérature sur l'isomérisation des xylènes en phase vapeur est présentée dans le tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Liste de publications traitant de l'isomérisation sur catalyseurs solides

Réaction(s)	catalyseur	système expérimental	Référence
Isomérisation de l'éthylbenzène en xylène	Platine/Alumine (Pt/Al2O3)	lit fixe (micro-cat)	[Susu et Ako, 1985]
Isomérisation des xylènes et méthylation du toluène	zéolithe H-ZSM5	réacteur batch	[Beschmann et Riekert, 1993]
Isomérisation et dismutation du métaxylène	zéolithe β	lit fixe	[Perez-Pariente et al., 1991]
Isomérisation du métaxylène	Nickel/Mordenite (Ni-HM)	lit fixe	[Sreedharan et Bhatia, 1987]
Isomérisation d'un mélange de C_8 aromatiques (dont EB)	Platine/Mordenite (Pt-HM)	lit fixe	[Gonzalez et al., 1996]
Isomérisation des xylènes	zéolithe H-ZSM5	réacteur chromatographique	[Chang et al., 1992]
Transformation des xylènes (isomérisation et dismutation)	zéolithe USY	riser simulator	[Iliyas et Al-Khattaf, 2004b]
Réactions des xylènes	zéolithe ZSM5	riser simulator	[Al-Khattaf, 2007]
Isomérisation des xylènes	zéolithe ZSM5 modifiée (avec MgO et CaO)	réacteur chromatographique	[Li et Jun, 1996]

1.3.3 Mécanismes réactionnels

Deux mécanismes sont généralement admis pour expliquer la réaction d'isomérisation des xylènes. Guisnet et al. ont présenté un état de l'art de ces mécanismes [Guisnet et al., 2000]. Il existe deux principaux mécanismes et l'intervention de l'un ou l'autre dépend du catalyseur utilisé et des conditions opératoires. Le premier, monomoléculaire, est représenté figure 1-5. L'autre est bimoléculaire (figure 1-6).

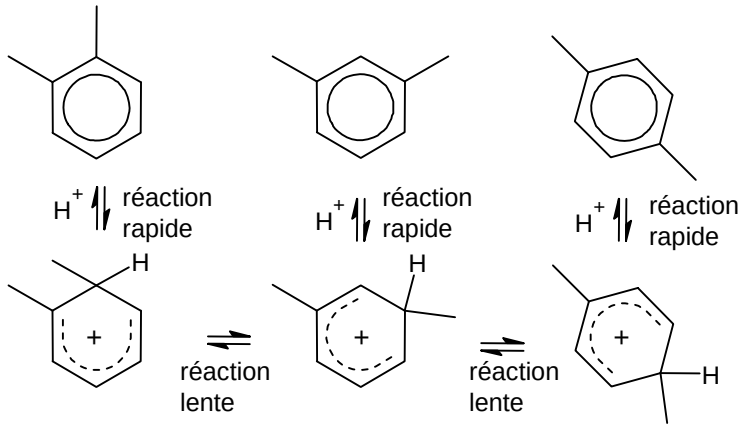


Figure 1-5 : Mécanisme monomoléculaire (ou intramoléculaire) d'après [Guisnet et al., 2000]

D'après les expérimentations publiées, ce mécanisme intervient principalement lors de l'utilisation d'un catalyseur à faible diamètre de pores. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce mécanisme, étant monomoléculaire, ne nécessite que peu d'espace. Les hautes températures semblent aussi favoriser ce mécanisme.

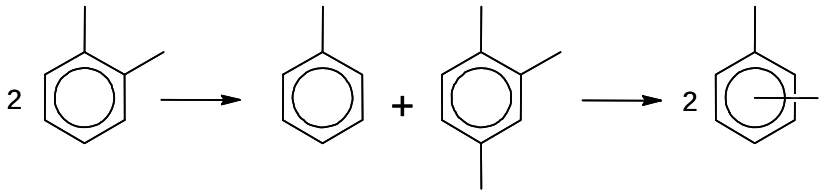


Figure 1-6 : Mécanisme bimoléculaire (ou intermoléculaire) d'après [Guisnet et al., 2000]

Le mécanisme bimoléculaire nécessite la rencontre de deux molécules, il faut donc une concentration suffisante dans les pores. Il débute par la dismutation du xylène en toluène et triméthylbenzène suivie de la recombinaison entre le triméthylbenzène et le toluène ou un xylène. Il intervient à des températures plus basses que le mécanisme monomoléculaire. De plus, il faut passer par des intermédiaires réactionnels relativement gros, comprenant deux cycles à 6 carbones, ce qui fait qu'il n'a pas lieu dans les zéolithes dont les pores sont trop étroits.

1.3.4 Isomérisation en phase liquide

L'isomérisation des xylènes en phase liquide a été beaucoup moins étudiée.

On peut trouver quelques études cinétiques mettant en œuvre des catalyses en phase homogène [Brown et Jungk, 1955; Allen et Yats, 1959] avec un hydracide (HF, HBr) ou un acide à base d'aluminium (tel que le bromure ou le chlorure d'aluminium).

La plupart des études sur la réaction en phase liquide sont effectuées avec des catalyseurs du même type que ceux utilisés en phase gaz (zéolithe ZSM-5 [Cappellazzo et al., 1991], catalyseur Pt/H-Mordenite [Sarma et Bhatia, 1987]). Pour que la réaction se déroule en phase liquide, les conditions opératoires sont ajustées (de 7 à 41 atm et généralement moins de 350°C).

Quelques brevets mettant en œuvre une telle réaction ont été déposés [Haag et Olson, 1974; Minkkinen et Alario, 1997]. Cependant, l'isomérisation de l'éthylbenzène est difficile en phase liquide [Minkkinen et Alario, 1997]. Il faut donc le séparer et l'isomériser à part (ou le purifier s'il peut être valorisé ailleurs). Comme la production d'EB est plus facile à partir de benzène et d'éthylène, l'EB est généralement isomérisé avec les xylènes dans un seul réacteur en phase vapeur.

Cinétique de l'isomérisation en phase liquide

De nombreux modèles cinétiques ont été développés pour modéliser l'isomérisation des xylènes. Les modèles développés pour l'isomérisation en phase liquide sont similaires à ceux utilisés en phase gaz.

Il existe plusieurs schémas réactionnels autour desquels s'articulent des variantes plus ou moins utilisées. Le schéma linéaire (figure 1-7), qui est le plus utilisé, sera présenté en premier. Les autres schémas utilisés seront ensuite donnés (figure 1-8).

Schémas réactionnels

L'utilisation de l'un ou l'autre schéma réactionnel dépend des conditions opératoires mais surtout du catalyseur utilisé.

Schéma linéaire



Figure 1-7 Schéma linéaire de l'isomérisation des xylènes d'après [Cappellazzo et al., 1991]

Ce schéma est le plus utilisé. On considère qu'il n'y que des migrations 1,2 des groupes méthyle. Ainsi, l'isomérisation de l'orthoxylène en paraxylène (et la réaction inverse) ne se fait que par l'intermédiaire du métaxylène. Ce modèle a surtout été utilisé pour les zéolithes à larges pores (Mordenite [Sarma et Bhatia, 1987; Sreedharan et Bhatia, 1987]) mais Cappellazo et al l'ont appliqué avec succès à une zéolithe avec une ouverture de pore plus restreinte [Cappellazzo et al., 1991].

Autres schémas

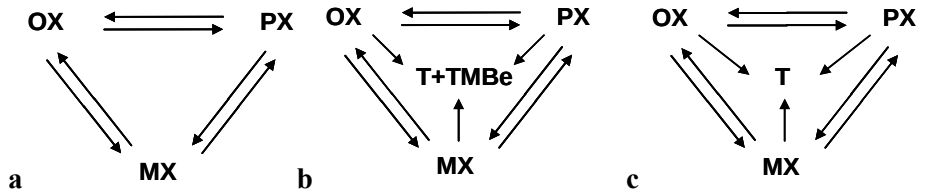


Figure 1-8 Schémas réactionnels alternatifs au schéma linéaire (d'après [Cappellazzo et al., 1991], [Iliyas et Al-Khattaf, 2004a] et [Chang et al., 1992])

Le schéma triangulaire (figure 1-8-a) prend en compte la réaction directe orthoxylène/paraxylène. Bien que peu probable en réalité, car ayant lieu par migration 1,3 d'un groupement méthyle, elle permet de prendre en compte simplement le passage de l'OX au PX par d'autres réactions. Ce modèle est plus approprié aux zéolithes possédant des pores de petite taille [Cappellazzo et al., 1991].

D'autres molécules ont été intégrées à ce schéma afin de se rapprocher de la réalité. L'intégration du toluène (figure 1-8-c, [Chang et al., 1992; Li et Jun, 1996]) et/ou des triméthylbenzènes (TMBe) (figure 1-8-b, [Iliyas et Al-Khattaf, 2004a; Araujo et al., 2006]) permet de tenir compte des réactions secondaires et de la production de certaines impuretés.

Modélisation cinétique

La plupart des publications traitant de l'isomérisation des xylènes utilisent un modèle cinétique simple du premier ordre [Sarma et Bhatia, 1987; Chang et al., 1992; Li et Jun, 1996; Al-Khattaf, 2007].

D'autres modèles cinétiques plus complets ont aussi été utilisés pour modéliser cette réaction :

- Langmuir-Hinshelwood [Cappellazzo et al., 1991; Minceva, 2004]
- méthode statistique [Gonzalez et al., 1996]
- Hougen-Watson [Sreedharan et Bhatia, 1987].

1.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'aborder le domaine d'application de cette thèse : la production de paraxylène. Dans une présentation générale donnant les utilisations et les méthodes de production des C_8 aromatiques, nous avons vu que l'emploi grandissant de C_8 aromatiques est surtout dû à l'utilisation de paraxylène pour la production de matières plastiques.

La réaction d'isomérisation que nous avons détaillée, et qui permet d'augmenter le rendement en PX des différentes sources d'aromatiques, est associée au niveau industriel à une étape de séparation qui est le plus souvent effectuée par un procédé d'adsorption dont le principe fait l'objet du prochain chapitre.

2 Séparation par adsorption

2.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) se fixent sur un solide (adsorbant). Observé dans la plupart des réactions catalysées par un solide, ce phénomène est aussi employé dans les procédés de séparation par adsorption.

En effet, la capacité d'un solide à fixer préférentiellement une molécule plus fortement qu'une autre peut amener à la séparation des différentes molécules constituant une phase fluide. Ce procédé de séparation peut permettre de séparer des molécules dont les paramètres physico-chimiques rendent difficiles leurs séparations par des procédés plus classiques tels que la distillation (points d'ébullition trop proches).

Le phénomène d'adsorption peut être lié à la création d'une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption. Ce phénomène, difficilement réversible, est peu adapté à la séparation de molécules pour laquelle on utilise l'adsorption physique.

L'adsorption physique, ou physisorption, met en jeu des énergies beaucoup moins importantes que l'adsorption chimique. C'est un phénomène réversible qui n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées. Elle est moins sélective que la chimisorption et n'est significative qu'à des températures relativement faibles. La plupart des procédés d'adsorption font intervenir l'adsorption physique [Ruthven, 1984]. C'est pourquoi, dans la suite de l'exposé, le terme adsorption sera utilisé lorsqu'il est question de physisorption.

2.1.1 Les principaux solides adsorbants

L'adsorption étant principalement un phénomène de surface, les adsorbants sont en général des solides poreux, possédant une surface spécifique importante. Les premiers adsorbants utilisés historiquement sont ceux qui existent à l'état naturel, tel que certains charbons actifs ou certaines zéolithes. A l'heure actuelle, de nombreux solides adsorbants sont utilisés depuis l'industrie pétrolière et pétrochimique, en passant par le traitement de l'eau et jusqu'à l'industrie pharmaceutique.

Voici une liste des principaux solides adsorbants [Ruthven, 1984] que l'on retrouve dans diverses applications :

- Gel de silice : de formule SiO_2-nH_2O, ils se caractérisent par une surface spécifique élevée, légèrement polaire et par une distribution de taille des pores unimodale qui peut être contrôlée par une bonne maîtrise des conditions de synthèse.
- Alumines : c'est une forme déshydratée d'oxyde d'aluminium. Caractérisées par une surface spécifique importante, elles possèdent aussi un caractère acido-basique et est plus polaire que les gels de silice.
- Charbons actifs : issus de la décomposition thermique de composés carbonés à hautes températures, ils sont constitués d'un arrangement aléatoire de microcristaux

de graphite. La distribution de leurs pores est trimodale (réseaux micro, méso et macroporeux) et dépend des conditions de fabrications.

– Tamis moléculaires carbonés : ces solides suivent des traitements particuliers et contrôlés permettant d'obtenir une distribution de taille des pores très fine. La sélectivité de ces tamis est très bonne mais se fait au détriment de la capacité (surface spécifique beaucoup plus faible que les charbons actifs).

– Zéolithes : aluminosilicates formées d'empilements de tétraèdre AlO_4 et SiO_4 reliés par leurs sommets. Présentes dans la nature, elles sont aujourd'hui synthétisées pour mieux contrôler la taille des pores. La taille des micropores est liée à la structure cristalline de la zéolithe et non à la méthode de préparation, ce qui confère aux zéolithes une grande spécificité et une distribution très fine de la taille des pores. De nombreux types de zéolithes peuvent ainsi être créés en faisant varier leur composition chimique.

2.1.2 Sélectivité

Le choix du solide adsorbant dépend des propriétés des molécules à séparer. Généralement, le critère utilisé pour faire ce choix est la sélectivité (ou facteur de séparation) :

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \tag{2-1}$$

avec y_i la fraction massique du constituant *i* en phase adsorbée et x_i la fraction massique du constituant i dans la phase fluide.

Cette sélectivité dépend des forces et des énergies mises en jeu lors de l'adsorption des différents constituants du mélange sur le solide adsorbant.

2.1.3 Forces d'adsorption au niveau moléculaire

La physisorption fait intervenir des forces du type van der Waals et des forces électrostatiques.

Les interactions de van der Waals fonctionnent selon un modèle attraction-répulsion et existent entre tous les couples adsorbants/adsorbats [Ruthven, 1984]. L'attraction entre une molécule A et une molécule B peut être représentée par une force proportionnelle à $1/r_{AB}^6$ où r_{AB} est la distance entre les centres des molécules. A cette force d'attraction s'oppose une force répulsive qui intervient pour des distances intermoléculaires plus faibles et peut s'exprimer en fonction de $1/r_{AB}^{12}$. Une extension de l'expression des potentiels de Lennard-Jones permet d'obtenir une équation générale du type :

$$\Phi = -\frac{A}{r_{AB}^6} + \frac{B}{r_{AB}^{12}} \tag{2-2}$$

où *A* et *B* sont des constantes semi empiriques positives.

Cette équation nous donne le diagramme énergétique de l'adsorption physique (figure 2-1) sur lequel on peut remarquer la distance $r_{AB}^{éq}$ à laquelle se trouvent deux molécules à l'équilibre et qui correspond à l'annulation de la dérivée de l'équation ((2-2)).

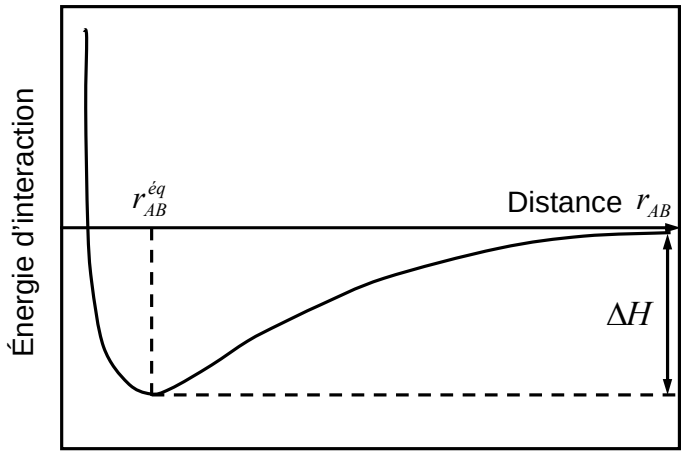


Figure 2-1 Diagramme énergétique de l'adsorption physique d'après [Ruthven, 1984]

Les forces électrostatiques sont généralement moins fortes que les interactions de van der Waals. Elles ne concernent que les adsorbants ioniques tels que les zéolithes. La présence d'ions peut engendrer la présence d'un champ électrique qui va être à l'origine de forces qui vont s'additionner aux interactions vues précédemment.

Le phénomène d'adsorption vu à l'échelle moléculaire tel qu'il est décrit dans ce paragraphe peut permettre de déduire un comportement général à une échelle plus grande.

Cependant, on utilise généralement des relations thermodynamiques analogues à celles utilisées pour un changement de phase afin de décrire les phénomènes d'adsorption au niveau du grain. On parle d'équilibre d'adsorption.

2.2 Équilibres d'adsorption

A l'échelle du grain, on considère que la quantité en phase adsorbée varie en fonction de la concentration de la phase fluide environnante : c'est l'équilibre d'adsorption. Généralement ces relations sont représentées à température constante sous forme d'isothermes d'adsorption.

De nombreuses méthodes permettent de déterminer expérimentalement les isothermes d'adsorption. Seidel-Morgenstern a répertorié récemment les plus utilisées [Seidel-Morgenstern, 2004].

2.2.1 Classification de Brunauer

Brunauer [Brunauer et al., 1940] a proposé une classification des différentes isothermes en cinq types représentés en figure 2-2.

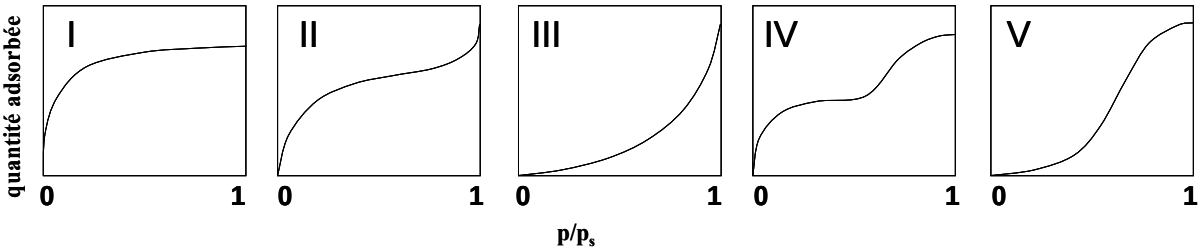


Figure 2-2 Isothermes de la classification de Brunauer d'après [Ruthven, 1984]

Les isothermes de type I sont caractéristiques des adsorptions monocouches telles que la chimisorption ou celles mettant en jeu des adsorbants possédant des micropores (type zéolithe) où la limite de saturation est rapidement atteinte et correspond au remplissage total des pores.

Le type II est caractéristique d'une adsorption multicouches ayant lieu dans un adsorbant possédant une large distribution de pores. Les autres couches de molécules se fixent sur la première par des interactions adsorbat/adsorbat.

Le type III est aussi une adsorption multicouche sur un adsorbant similaire mais dont les interactions entre molécules d'adsorbat sont plus intenses que les interactions adsorbant/adsorbat.

L'isotherme de type IV correspond à la formation de deux couches sur une surface plane ou sur les parois de pores dont la taille est beaucoup plus grande que les molécules adsorbées.

L'isotherme V est du même type que la IV mais dans le cas d'un système où les interactions sont moins fortes entre l'adsorbant et les molécules adsorbées qu'entre deux molécules d'adsorbats.

Différents modèles sont utilisés pour représenter les différents types d'isothermes. Deux cas principaux sont différenciables: les modèles monoconstituants et les modèles multiconstituants. Nous allons voir dans la suite les modèles les plus utilisés dans les deux cas.

2.2.2 Modèles monoconstituants des isothermes d'adsorption

Loi de Henry

Le modèle le plus simple est utilisable uniquement dans le domaine des faibles concentrations. Les interactions entre les différentes molécules de la phase fluide et les molécules adsorbées sont négligées. La relation d'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide est alors linéaire (équation (2-3)). Par analogie avec l'équilibre liquide/vapeur utilisé dans les systèmes gaz/liquide, on parle de loi de Henry.

$$q_i = K_i^H C_i \tag{2-3}$$

avec q_i la concentration en constituant i en phase adsorbée, C_i la concentration en constituant i en phase fluide, K_i^H la constante de Henry.

Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle simple permettant la représentation des isothermes d'adsorption monocouche. Initialement prévue pour représenter la chimisorption sur certains sites bien définis, elle correspond bien aux isothermes de type I définis par Brunauer [Brunauer et al., 1940]. Basée sur une approche cinétique de l'adsorption, elle possède cependant une signification thermodynamique [Ruthven, 1984].

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites localisés ;
- chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées sur des sites voisins.

Dans le cas d'une adsorption monoconstituant, l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption nous donne la forme classique de l'isotherme de Langmuir :

$$q = q_{sat} \frac{bC}{1 + bC} \tag{2-4}$$

avec b est constante de Langmuir.

On peut noter, qu'à faible concentration (bC<<1), l'expression de Langmuir tend vers la loi de Henry avec $K^H = q_{sat} b$ et qu'à forte concentration (bC>>1) le solide est saturé (tous les pores sont occupés, $q=q_{sat}$).

Autres isothermes

De nombreux autres modèles ont été développés et sont utilisés dans différents cas de figures. Parmi celles-ci, on peut noter certaines lois assez simples comme l'isotherme de Freundlich [Allen et al., 2004], dérivée de la loi de Henry, ou encore celles de Sips ou de Redlich-Peterson [Peterson et Redlich, 1962], dérivées de l'isotherme de Langmuir.

2.2.3 Isothermes d'adsorption multiconstituants

La plupart des isothermes multiconstituants sont des modèles monoconstituants étendus aux cas multi-constituant.

Isotherme de Langmuir généralisée

Cette isotherme est une extension de l'isotherme de Langmuir au cas multi-constituant. Les hypothèses valables en mono-constituant sont conservées. La différence principale est apportée par une compétitivité entre les espèces dans la cinétique d'adsorption. Cela nous donne l'équation générale suivante pour un système à *nc* constituants :

$$q_i = q_{sat,i} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j P_j} \tag{2-5}$$

avec b_i les constantes de Langmuir des constituants et P_i leurs pressions partielles.

Extension d'autres isothermes monoconstituants au cas multiconstituant

Sur le même principe d'extension que celui appliqué à l'isotherme de Langmuir, d'autres modèles multiconstituants ont vu le jour. L'isotherme de Langmuir-Freundlich a été étendue au cas multi-constituant et a été utilisée avec succès pour modéliser l'adsorption d'hydrocarbures sur différents types de zéolithes [Daems et al., 2006].

Certaines méthodes thermodynamiques permettent de déterminer les isothermes d'adsorption de mélanges à partir de données thermodynamiques des corps purs. Ces méthodes sont initialement basées sur l'hypothèse que la phase adsorbée forme une solution idéale (théorie IAS, Ideal Adsorbed Solution [Myers et Prausnitz, 1965]). Il est néanmoins possible de s'en affranchir en considérant des coefficient d'activité pour représenter une phase adsorbée non idéale [Tondeur et al., 2004].

2.2.4 Modèles adaptés à la phase liquide

Tous les modèles cités précédemment ont été développés pour des équilibres gaz/solide. Les systèmes liquide/solide ont été moins étudiés. Les modèles d'isothermes prévus pour les vapeurs sont généralement utilisés en considérant, à juste titre, que la phase adsorbée en équilibre avec un liquide se comporte comme elle le ferait avec une vapeur saturée. Cependant, ces modèles donnent de meilleurs résultats à faible concentration, ce qui n'est pas souvent le cas en phase liquide. C'est pourquoi certaines publications donnent des modèles spécifiques à la phase liquide. Terzyk et al. ont par exemple développé un modèle d'isotherme en phase liquide à partir du modèle de Toth [Terzyk et al., 2003]. D'autres auteurs se basent sur des méthodes statistiques [Ruthven, 1984], ou des méthodes thermodynamiques [Khan et al., 2000] pour modéliser les isothermes d'adsorption en phase liquide.

2.3 Transfert de matière dans un solide poreux

Si l'équilibre d'adsorption est important, il n'est pas le seul à intervenir lors du phénomène d'adsorption. Les solides utilisés étant tous poreux, il est impératif de prendre en compte les phénomènes de transferts de matière dans les pores. Selon le solide utilisé, différents phénomènes diffusifs, dus à la présence de macropores, de mésopores et de micropores dans certains adsorbants, doivent être considérés.

2.3.1 Diffusion macro et mésoporeuse

Plusieurs mécanismes de diffusion interviennent lorsque les molécules sont dans la phase fluide contenue dans les macropores (plus de 500 Å) ou les mésopores (de 20 à 500 Å).

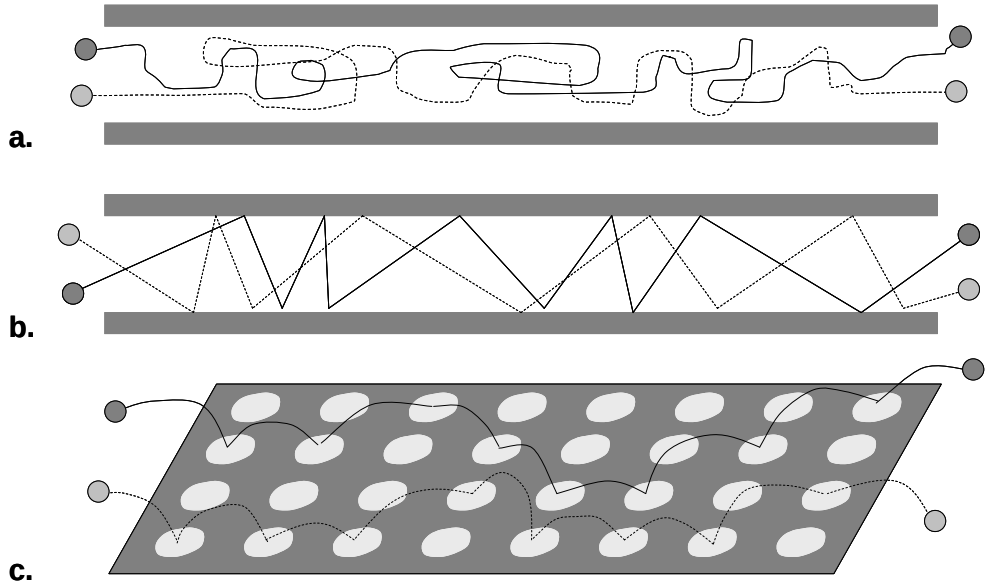


Figure 2-3: Schémas représentant les différents modèles de transfert de matière dans les macropores: a. Diffusion moléculaire, b. Diffusion de Knudsen, c. Diffusion de surface. D'après [Krishna, 1993]

Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est un phénomène qui intervient lorsque le diamètre des pores est supérieur au libre parcours moyen (à forte pression ou encore dans le cas d'une phase fluide liquide). Les collisions entre les molécules et les parois peuvent être négligées devant les collisions intermoléculaires. La diffusion est alors similaire à celle que l'on peut observer dans une phase fluide et se calcule comme une diffusivité moléculaire (D_m, p. 135 [Ruthven, 1984]).

Diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen intervient dans des systèmes où le diamètre des pores est plus petit (le libre parcours moyen est plus grand que le diamètre moyen des pores). Les chocs molécule/paroi sont plus fréquents et la diffusion dépend de la taille des pores et de la vitesse des molécules. La diffusivité de Knudsen peut être déduite de la théorie cinétique des gaz (D_K en $m^2.s^{-1}$, p. 136, [Ruthven, 1984]).

Écoulement de Poiseuille

L'existence d'une différence de pression entre les extrémités du pore entraîne l'apparition d'un flux laminaire. Formalisé à la manière d'une loi de Fick, ce courant fait apparaître une diffusivité effective D_P, fonction de la viscosité de la phase fluide, de la pression absolue et du rayon moyen des pores (p. 140, [Ruthven, 1984]).

Diffusion de surface (D_s)

Ce dernier mécanisme, au contraire des autres, a lieu à la surface du solide. Il traduit la mobilité des molécules physiquement adsorbées. Les molécules adsorbées diffusent à la surface du solide. Elles se déplacent d'un site d'adsorption stable (de faible énergie) à un autre. Ce mécanisme est considéré comme activé et dépend de la température selon une loi de type Arrhenius (p. 138, [Ruthven, 1984]).

Diffusion globale

Dans le cas où tous les types de diffusion ont lieu, on obtient la diffusivité effective globale (D_e) suivante :

$$D_e = \frac{1}{1/D_K + 1/D_m} + D_P + K^H \left(\frac{1-\varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right) D_s \tag{2-6}$$

avec ε_g la macroporosité des grains.

Cette expression considère la compétition des diffusions moléculaire et de Knudsen. Les autres diffusions agissent en parallèle entraînant leur additivité. Dans la plupart des cas, l'un ou l'autre de ces phénomènes diffusifs peut être négligé. Par exemple, lorsque les pores sont très petits, les diffusions moléculaires et de Poiseuille sont négligeables devant les autres phénomènes de diffusion.

2.3.2 Diffusion intracristalline

Les adsorbants tels que les zéolithes possèdent un réseau macroporeux de cristaux microporeux (solide bidisperse). La diffusion dans ces micropores s'apparente à la diffusion dans un solide, on parle de diffusion intracristalline [Kärger et Ruthven, 1991]. C'est un processus activé ressemblant à la diffusion de surface vu précédemment et pouvant être représenté par un coefficient dit d'autodiffusion (δ^c) suivant une loi de type Arrhenius :

$$\delta^c = \delta_0^c \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) \tag{2-7}$$

Cette expression s'explique par l'interaction importante qui existe entre la molécule adsorbée et le solide. La molécule a besoin d'une certaine quantité d'énergie (E_a) pour se mouvoir d'un site d'adsorption à l'autre.

Ce coefficient doit être pondéré par la concentration de molécules présentes en phase adsorbée. A forte concentration, certains canaux zéolithiques peuvent être bouchés et modifier la diffusion. Dans le cas d'une isotherme d'adsorption de type Langmuir monoconstituant, la relation suivante peut être démontrée :

$$D^{cristal} = \frac{\delta^c}{1-\theta} \tag{2-8}$$

avec θ le taux de recouvrement.

Pour les mélanges multiconstituants, un modèle de diffusion microporeuse plus complexe, par exemple de type Maxwell-Stefan, permet une modélisation plus complète de la diffusion [Krishna, 1990]. Cependant, son utilisation n'est justifiée que si elle apporte un gain vraiment significatif dans la représentation des résultats car sa résolution est coûteuse en temps de calcul.

2.4 Modélisation d'une colonne d'adsorption

Les colonnes d'adsorption sont la base de tous les procédés de séparation par adsorption. Il est donc primordial de modéliser correctement les phénomènes ayant lieu dans ces colonnes. La séparation des constituants d'un mélange à travers une colonne remplie de particules d'adsorbant fait intervenir plusieurs phénomènes qui peuvent être répartis en deux groupes : les phénomènes liés à l'hydrodynamique régissant l'écoulement d'une phase fluide (phase extragranulaire) dans un lit fixe et ceux relatifs à l'adsorbant (phases intragranulaires).

2.4.1 Bilan de matière en phase extragranulaire

La représentation la plus utilisée pour représenter une phase fluide entourant des grains de solide est le modèle piston avec dispersion axiale.

Expression du bilan

Le bilan de matière, effectué sur un constituant i dans une colonne remplie d'adsorbant donne :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\varepsilon_{grain} a_s^{grain} N_i^{grain} \tag{2-9}$$

avec C_i la concentration du constituant *i* dans la phase extragranulaire, *t* le temps, F_i le flux axial surfacique *i*, *z* l'abscisse dans la colonne, ε la fraction de vide du lit fixe, ε_{grain} la macroporosité des grains d'adsorbant, a_s^{grain} la surface spécifique moyenne des grains d'adsorbant et N_i^{grain} la densité de flux massique passant de la phase extragranulaire aux phases intragranulaires.

Ce bilan traduit l'écoulement d'un flux F_i échangeant un flux massique $a_s^{grain} N_i^{grain}$ avec la phase intragranulaire. Dans de nombreux cas, ce flux est soumis à une dispersion axiale.

Expression du flux

Il est généralement admis que le flux axial surfacique en piston simple (écoulement convectif seul) dans un lit fixe (équation (2-10)) est modifié par la présence de particules dans le lit qui provoquent des turbulences. Lorsqu'elles sont prises en compte, elles peuvent être modélisées par un terme dispersif de type loi de diffusion de Fick [Choong et al., 1998]. Le flux axial F_i dans le lit est alors donné par l'équation (2-11).

$$F_i = vC_i \tag{2-10}$$

$$F_i = vC_i - D_{ax,i}C_t \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (2\text{-}11)$$

avec v la vitesse interstitielle du fluide,
C_i la concentration en constituant i,
$D_{ax,i}$ le coefficient de dispersion axiale du constituant i,
C_t la concentration totale en phase extragranulaire,
x_i la fraction massique du constituant i et
z l'abscisse de la colonne.

Il existe des corrélations permettant de calculer le coefficient $D_{ax,i}$ du terme dispersif [Ruthven, 1984].

Conditions aux limites (CL)

Les CL généralement utilisées sont celles de Danckwerts. En entrée de colonne, la continuité du flux, avec de la dispersion seulement à l'intérieur du lit, donne :

$$vC_i^0 = vC_i\left(0^+,t\right) - D_{ax,i}C_t \frac{\partial x_i}{\partial z}\left(0^+,t\right) \quad (2\text{-}12)$$

En sortie du lit, le fluide n'est plus en contact avec l'adsorbant ce qui implique une variation nulle de la concentration, soit :

$$\frac{\partial x_i}{\partial z}\left(L^-,t\right) = 0 \quad (2\text{-}13)$$

2.4.2 Transfert de matière entre les phases intra et extragranulaire

Le transfert de matière entre la phase externe et la phase macroporeuse est généralement représenté par le "modèle du film". Ce phénomène diffusif permet de relier la concentration en phase fluide et la concentration à la surface des particules. L'intégralité du transfert de matière, qui a lieu dans un film de faible épaisseur entourant le grain, fait intervenir un coefficient de transfert k^f qui se calcule à partir du nombre de Sherwood (Sh) :

$$Sh = \frac{2k^f R_g}{D_m} \quad (2\text{-}14)$$

avec R_g le rayon moyen des grains d'adsorbants et D_m la diffusivité moléculaire.

Ce même nombre de Sherwood peut être calculé par des corrélations mettant en jeu les nombres de Reynolds et de Schmidt [Jolimaitre, 1999].

2.4.3 Bilan matière en phase(s) intragranulaire(s)

Le transfert de matière intragranulaire est considéré dans le cas d'un adsorbant bidisperse. Ce type d'adsorbant est celui utilisé aujourd'hui dans les procédés de séparation des C_8 aromatiques. Deux échelles doivent alors être considérées: une échelle macroporeuse (au niveau des grains de zéolithe) et une échelle microporeuse (au niveau des cristaux de zéolithe).

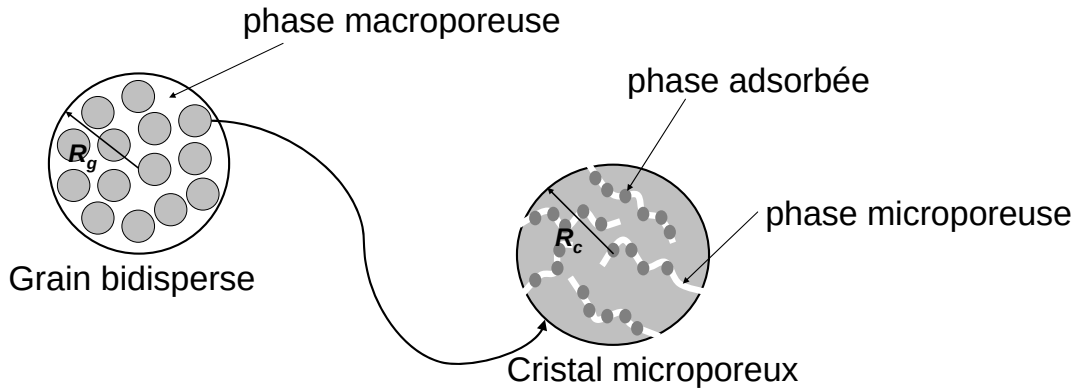


Figure 2-4: Représentation sphérique des phases intragranulaires d'un adsorbant bidisperse. D'après [Leinekugel-le-cocq, 2004a]

Pour modéliser ce système, une représentation sphérique est généralement utilisée à la fois pour la phase macroporeuse et pour la phase microporeuse (figure 2-4). Pour la phase microporeuse, on fait l'hypothèse de cristaux sphériques de zéolithe (de rayon R_c). Pour la phase macroporeuse, on considère un agglomérat sphérique de cristaux de zéolithe (grain d'adsorbant de rayon R_g).

Bilan macroporeux

Bilan matière

Dans le cas général, le bilan de matière sur un constituant *i* dans le milieu macroporeux, en coordonnées sphériques, s'écrit [Ruckenstein et al., 1971] :

$$\underbrace{\left(1-\varepsilon_{grain}\right)\frac{\partial q_i^m}{\partial t}}_{\substack{\text{accumulation à}\\ \text{la surface des}\\ \text{macropores}}} + \underbrace{\varepsilon_{grain}\frac{\partial C_i^{macro}}{\partial t}}_{\substack{\text{accumulation}\\ \text{dans le volume}\\ \text{macroporeux}}} = \underbrace{-\varepsilon_{grain}\frac{1}{r_g^2}\frac{\partial\left(r_g^2 N_i^{macro}\right)}{\partial r_g}}_{\substack{\text{gradient du flux diffusionnel}\\ \text{à travers les macropores}}} \underbrace{-\left(1-\varepsilon_{grain}\right)a_s^c N_i^{cristal}}_{\substack{\text{flux échangé entre la}\\ \text{phase macroporeuse}\\ \text{et la phase microporeuse}}} \quad (2\text{-}15)$$

avec : ε_{grain} la macroporosité des grains d'adsorbant, q_i^m la concentration du constituant i adsorbée à la surface des macropores, t le temps, C_i^{macro} la concentration du constituant i dans la phase macroporeuse, r_g la coordonnée radiale dans le grain d'adsorbant, N_i^{macro} la densité de flux massique du constituant i dans le grain, a_s^c la surface spécifique des cristaux microporeux, $N_i^{cristal}$ la densité de flux massique échangé entre les phases micro et macroporeuse.

La quantité adsorbée sur les parois des macropores est généralement négligée devant la quantité totale présente en phase macroporeuse ce qui nous donne le bilan suivant :

$$\varepsilon_{grain}\frac{\partial C_i^{macro}}{\partial t} = -\varepsilon_{grain}\frac{1}{r_g^2}\frac{\partial\left(r_g^2 N_i^{macro}\right)}{\partial r_g} - \left(1-\varepsilon_{grain}\right)a_s^c N_i^{cristal} \quad (2\text{-}16)$$

Les conditions aux limites sont données ci-dessous :

$$N_i^{macro}\Big|_{r_g=0} = 0 \tag{2-17}$$

$$N_i^{macro}\Big|_{r_g=R_g} = -N_i^{grain} \tag{2-18}$$

où R_g est le diamètre moyen des grains d'adsorbants et N_i^{grain} la densité de flux massique à l'interface entre la phase extragranulaire et le grain.

La première condition provient de la symétrie sphérique du système macroporeux. La seconde est obtenue en considérant qu'il y a équilibre aux interfaces (la résistance au transfert à l'interface étant négligée).

Expression du flux dans les macropores

Si on considère que le flux dans les macropores est purement diffusif, le flux dans le grain peut s'exprimer par une relation de type Fick:

$$N_i^{macro} = -D_i^{macro}\frac{\partial\left(C_i^{macro}\right)}{\partial r_g} \tag{2-19}$$

avec D_i^{macro} une diffusivité effective résultant des différents phénomènes de diffusion décrits dans le paragraphe 2.3.1.

Cette représentation oblige à discrétiser le grain d'adsorbant pour résoudre le bilan macroporeux. Cela augmente considérablement la dimension du système à résoudre.

Afin de réduire la taille du système, sans négliger toutefois la résistance au transfert de matière dans les macropores, on utilise couramment le modèle dit de "Linear Driving Forces" (LDF) [Glueckauf, 1955].

On considère que le flux diffusif dans les macropores est proportionnel à la différence entre la concentration moyenne dans les macropores et la concentration dans la phase extragranulaire au voisinage du grain considéré.

Régulièrement utilisé dans la modélisation des phénomènes d'adsorption [Lode et al., 2001; Minceva, 2004; Leinekugel-le-cocq, 2004b] il donne :

$$-\frac{1}{r_g^2}\frac{\partial\left(r_g^2 N_i^{macro}\right)}{\partial r_g} = k_i^{LDFm}\left(C_i - \overline{C}_i^{macro}\right) = a_s^{grain} N_i^{grain} \tag{2-20}$$

avec k_i^{LDFm} le coefficient LDF de diffusion dans les macropores, a_s^{grain} la surface spécifique des grains et $\overline{C}_i^{macro}$ la concentration moyenne de *i* dans les macropores. Dans l'hypothèse d'une géométrie sphérique des grains, l'expression suivante peut être utilisée pour k_i^{LDFm} [Glueckauf, 1955] :

$$k_i^{LDFm} = 15\frac{D_i^{macro}}{R_g^2} \tag{2-21}$$

avec D_i^{macro} résultant des différents phénomènes de diffusion décrits dans le paragraphe 2.3.1.

En simplifiant ainsi la diffusion dans les macropores, le bilan de matière dans les macropores s'écrit:

$$\frac{\partial \overline{C}_i^{macro}}{\partial t} = a_s^{grain} N_i^{grain} - \frac{\left(1-\varepsilon_{grain}\right)}{\varepsilon_{grain}} a_s^c N_i^{cristal} \tag{2-22}$$

Le flux échangé entre la phase macroporeuse et la phase microporeuse est donné par le bilan microporeux.

Bilan microporeux

Bilan matière

Lorsque la taille des micropores est suffisamment faible par rapport à la taille des molécules, celles-ci ne peuvent échapper aux forces exercées par les parois. Les quantités non adsorbées en phase microporeuse sont donc généralement négligées.

Le bilan en phase microporeuse, si les quantités non adsorbées sont négligées et que l'on considère une diffusion de type loi de Fick pour le flux dans les micropores, s'écrit de la façon suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial t}}_{\substack{accumulation \\ dans\ les \\ micropores}} = \underbrace{-\frac{1}{r_c^2}\frac{\partial}{\partial r_c}\left(r_c^2 N_i^c\right)}_{\substack{flux\ traversant \\ les\ micropores}} \tag{2-23}$$

avec q_i la concentration de i dans les micropores, N_i^c la densité de flux massique de *i* dans la phase microporeuse et r_c la coordonnée radiale dans le cristal.

La condition limite à l'interface est définie en considérant la continuité des flux à l'interface des phases macro et microporeuses (équation (2-24)). Celle au centre du cristal est due à sa géométrie sphérique.

$$N_i^c\Big|_{r_c=0} = 0 \tag{2-24}$$

$$N_i^c\Big|_{r_c=R_c} = -N_i^{cristal} \tag{2-25}$$

Expression du flux dans les micropores

Tout comme dans la phase macroporeuse, on peut considérer que le flux est purement diffusif et l'exprimer par une relation de type Fick (équation (2-27)).

$$N_i^c = -D_i^c \frac{\partial q_i}{\partial r_c} \tag{2-26}$$

Cependant, pour simplifier le système, une approche LDF est utilisée dans de nombreuses publications.

Le gradient de concentration est considéré comme nul. Le transfert de matière dans les micropores est proportionnel à la différence entre la concentration moyenne dans les

micropores ($\overline{q_i}$) et la concentration d'une phase adsorbée à l'équilibre avec la phase fluide environnante (q_i^*). Le bilan microporeux peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial \overline{q_i}}{\partial t} = k_i^{LDFc}\left(q_i^* - \overline{q_i}\right) = a_s^{cristal} N_i^{cristal} \tag{2-27}$$

$$q_i^* = f_i\left(C_1^{macro}, C_2^{macro}, ..., C_{nc}^{macro}\right) \tag{2-28}$$

avec f_i l'équilibre d'adsorption.

L'expression de Glueckauf est également utilisable pour exprimer le coefficient LDF de la phase microporeuse (équation (2-29)).

$$k_i^{LDFc} = 15\frac{D_i^{cristal}}{R_c^2} \tag{2-29}$$

2.5 Conclusion

La description des différents phénomènes intervenant lors de la séparation par adsorption nous a permis d'appréhender les mécanismes mis en jeu. L'utilisation d'un modèle de colonne d'adsorption tel qu'il est décrit dans ce chapitre permet de simuler les procédés de séparation utilisant les différents types d'adsorbants mis en œuvre pour effectuer ces séparations. Les procédés chromatographiques, qui représentent une part importante de ces procédés, sont traités dans le prochain chapitre.

3 Les procédés chromatographiques

Dans le chapitre précédent, nous avons passé en revue les principaux phénomènes intervenant lors de la séparation par adsorption ainsi que les façons les plus répandues de les modéliser. Les procédés chromatographiques reposent sur l'ensemble de ces phénomènes pour séparer les constituants d'un mélange.

Après avoir présenté le principe de la chromatographie et les procédés chromatographiques batch qui en sont à l'origine, nous présenterons en détail les procédés chromatographiques continus. Ces procédés, apparus pour parer aux limitations liées à l'aspect transitoire de la chromatographie batch et aux coûts qu'elle engendre, ont permis l'essor de la chromatographie comme outil de production industrielle.

3.1 Présentation des procédés chromatographiques

3.1.1 Principe

La chromatographie permet la séparation des constituants d'un mélange présent dans une phase homogène (gaz ou liquide). Pour cela, ce mélange est entraîné à travers une phase stationnaire par un fluide (liquide ou gaz) : l'éluant. Les constituants du mélange sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire grâce à leurs affinités différentes avec l'éluant (polarité,...), avec la phase stationnaire (adsorption, polarité,...) ou grâce à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, température d'ébullition,...). Ils progressent ainsi à des vitesses différentes dans le système et se séparent.

Ce principe a été employé dès le début du 18ème siècle pour la purification de jus de betterave sur des composés carbonés. Il tire son nom des travaux de Tswett sur la séparation des pigments végétaux (du grec khrôma, couleur et graphein, écrire) [Ganetsos et Barker, 1993c].

3.1.2 Procédés batch

Les procédés batch utilisent les mêmes techniques que lors de l'apparition de la chromatographie. Une certaine quantité de mélange est introduite dans une colonne remplie de la phase stationnaire puis on élue pour séparer les différents constituants du mélange.

Chromatographie analytique

La CPG (Chromatographie en Phase Gaz), la CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance), la CCM (Chromatographie sur Couche Mince) sont des méthodes analytiques de type chromatographique. Elles sont utilisées pour analyser et quantifier (surtout dans le cas de la CPG et de la CLHP) les différents composés d'un mélange. Ces méthodes ne concernent que de petites quantités et ne permettent pas la récupération des différents constituants. En effet, les détecteurs utilisés détruisent généralement les constituants séparés.

Chromatographie préparative sur colonne

La chromatographie préparative, à la différence de la chromatographie analytique, permet de collecter les produits séparés, et cela, en quantités pouvant être importantes. Cette technique a d'abord été utilisée en laboratoire. Puis, le passage à l'échelle industrielle se faisant assez facilement, ces procédés ont connu un essor important lors de la seconde partie du 20ème siècle [Ganetsos et Barker, 1993b]. Les colonnes garnies utilisées ont des diamètres bien supérieurs à ceux des colonnes analytiques et peuvent fournir des quantités importantes de produits [Ganetsos et Barker, 1993b].

Ces procédés fonctionnent en batch et, même si l'utilisation de plusieurs colonnes en parallèle permet d'avoir une production continue [Ruthven, 1984], les consommations de désorbant et d'adsorbant restent généralement élevées. L'utilisation de procédés continus permet de réduire ces limitations de la chromatographie préparative.

3.2 Procédés chromatographiques continus

La chromatographie s'est imposée comme une technique efficace pour les systèmes difficiles à séparer, tels que les mélanges d'énantiomères ou de composés possédant des points d'ébullition très proches. Cependant, les quantités de solvant importantes utilisées et sa mise en œuvre discontinue en font un procédé coûteux qui n'est rentable que pour les produits à fortes valeurs ajoutées (parfumerie, pharmaceutique).

Afin d'élargir le champ d'utilisation de ces procédés, divers systèmes continus ont vu le jour. Ils sont tous basés sur une circulation à contre-courant de la phase fluide et de la phase solide. Cette circulation à contre-courant, qui peut être réelle (§ 3.2.1) ou simulée (§ 3.2.2), permet de maximiser la force motrice de séparation.

3.2.1 Contre-courant réel

Le Lit Mobile Vrai (LMV) réalise le contre-courant fluide/solide grâce à la circulation du lit d'adsorbant. Le premier LMV industriel, commercialisé en 1947 par la société Union Oil Company (procédé Hypersorption [Ruthven, 1984]), permettait de séparer l'éthylène d'un mélange CH_4/H_2 sur du charbon actif.

Des problèmes d'attrition de l'adsorbant, d'homogénéité de la vitesse de déplacement du solide (provoquant de gros problèmes de dispersion), et surtout son coût d'exploitation supérieur à la distillation cryogénique ont provoqué l'abandon de ce procédé [Ganetsos et Barker, 1993a]. D'autres firmes ont cependant utilisé des systèmes reposant sur le principe du LMV (répertoriés par Ganetsos et Barker [Ganetsos et Barker, 1993a]).

Principe

Pour expliquer le fonctionnement d'un LMV, considérons une charge fluide contenant deux constituants A et B à séparer. A est plus retenu que B par l'adsorbant. Le solide adsorbant circule de haut en bas à contre-courant de la phase fluide.

L'alimentation est introduite en milieu de la colonne. Beaucoup de A et un peu de B s'adsorbent sur le solide et sont entraînés vers le bas de la colonne par l'adsorbant. A contre-

courant, la phase fluide venant du bas de la colonne entraîne en majorité B contenu dans l'alimentation et un peu de A non adsorbé vers le haut de la colonne. Dans le même temps, la phase fluide désorbe le B qui s'est fixé sur le solide.

Ainsi, la phase solide s'enrichit en A au fur et à mesure qu'elle descend le long de la colonne alors que la phase fluide s'enrichit en B en remontant dans la colonne (figure 3-1). Une partie de la phase fluide est soutirée en haut de la colonne, c'est le raffinat qui est composé de désorbant et de B (qui seront séparés ultérieurement par distillation). Le reste de la phase fluide, de même composition, part dans la zone située au dessus du raffinat (zone 4). Cette zone permet de récupérer du désorbant pur en tête de colonne en adsorbant le B sur l'adsorbant frais introduit en tête de colonne.

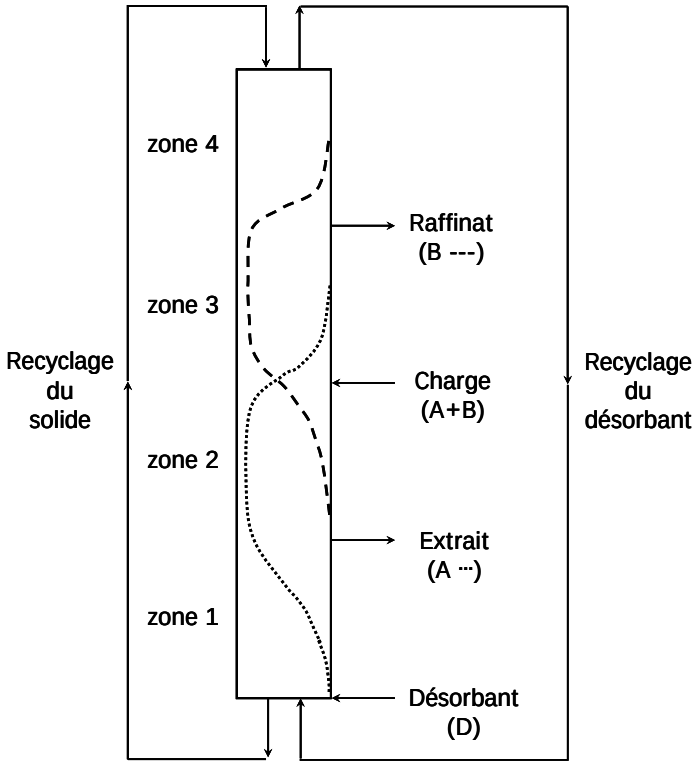


Figure 3-1 – Schéma du procédé LMV et les profils de concentration rencontrés le long de l'adsorbeur lors d'une séparation de deux composés A et B

Dans le bas de la colonne (zone 1 sur la figure 3-1), un débit important de désorbant pur permet de faire passer le A de la phase solide à la phase fluide. Une partie de cette phase fluide riche en A, qualifiée d'extrait, est alors soutirée. L'adsorbant pur obtenu en pied de colonne est recyclé en tête de colonne.

On peut ainsi séparer un lit mobile vrai en 4 zones dont les débits d'élutions sont différents et qui ont les actions suivantes :

- zone 1 : désorption de A et purification de l'adsorbant
- zone 2 : désorption de B et adsorption de A
- zone 3 : adsorption de A et désorption de B
- zone 4 : adsorption de B et purification du désorbant

Les profils de concentrations dans la colonne (figure 3-1) sont stationnaires, ce qui permet de soutirer en continu des produits aux spécifications stables.

Ce procédé et ses principes ont été largement expliqués dans plusieurs publications ([Ruthven et Ching, 1989], [Hotier et Balannec, 1991], [Juza et al., 2000]).

Limitations

Bien que le LMV ait été utilisé avec succès dans quelques cas industriels comme nous l'avons vu au début de ce paragraphe et qu'il ait été beaucoup étudié (cf. [Ganetsos et Barker, 1993a]), ce système présente de nombreux problèmes relevés par Ganetsos et Barker :

- difficulté d'effectuer la circulation du solide et d'en contrôler la vitesse
- transfert de matière peu efficace dû à un mauvais arrangement du solide
- attrition et entraînement de l'adsorbant, ce qui oblige à en consommer des quantités non négligeables,
- faible vitesse de la phase fluide (limitée par la vitesse minimale de fluidisation).

Ces problèmes sont difficilement solubles à l'échelle industrielle. C'est pourquoi de nouveaux systèmes, basés sur des lits fixes d'adsorbants, ont été envisagés. La solution la plus répandue, inventée par UOP en 1961 [Broughton B.D. et Gerhold G.C., 1961] et commercialisée au début des années 70, consiste à simuler le contre-courant par la commutation des points d'alimentation et de soutirage : c'est le lit mobile simulé.

3.2.2 Lit Mobile Simulé

Principe

Le lit mobile simulé fonctionne sur le même principe que le lit mobile vrai : le contre-courant liquide/solide enrichit la phase solide en composé le plus retenu et la phase fluide en composé le moins retenu. La différence se fait dans la technologie utilisée pour mettre en œuvre le contre-courant.

Le LMS est constitué de plusieurs lits fixes interconnectés, ce qui résout la plupart des problèmes liés au LMV. Le contre-courant est simulé par une commutation périodique des vannes dans le sens de circulation de la phase fluide (figure 3-2). La durée entre les permutations est appelée temps de commutation.

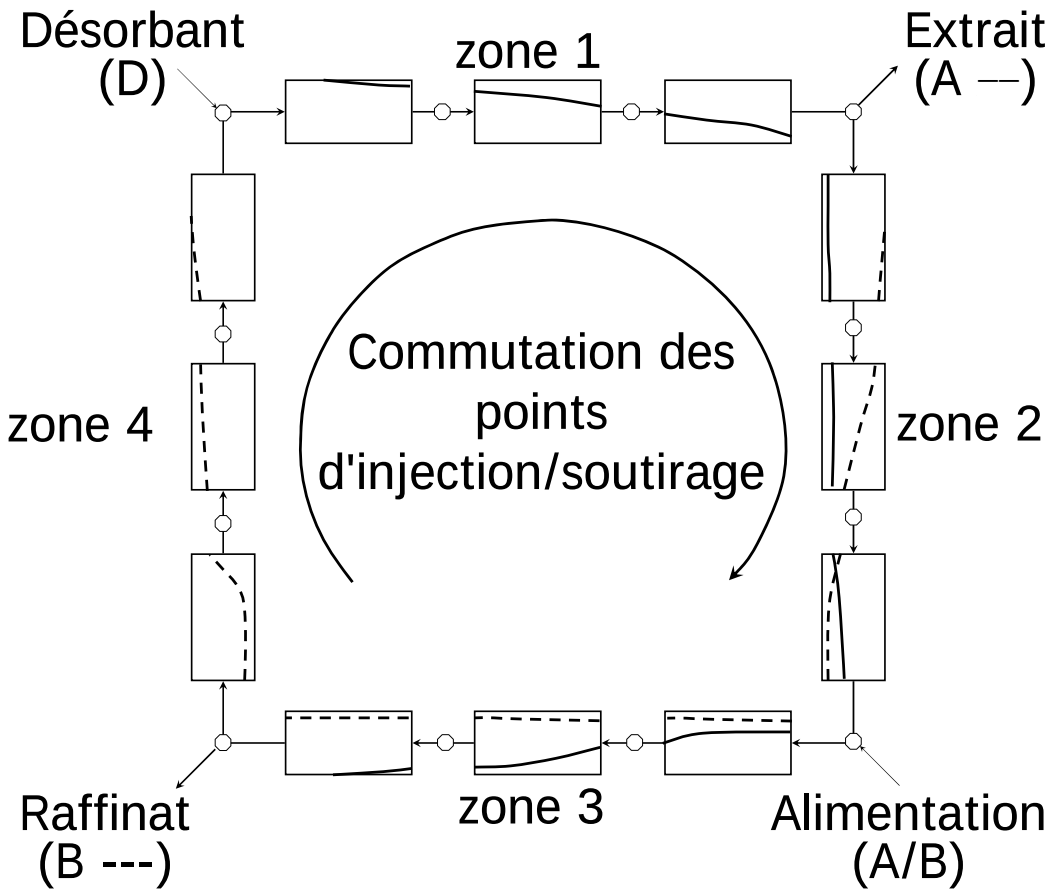


Figure 3-2 Schéma du LMS pour la séparation du PX

Le principe est absolument identique à celui du LMV. On retrouve les quatre zones décrites dans le chapitre précédent. Chaque zone est composée d'un ou plusieurs lits (3 par zone sur la figure 3-2) et plus le nombre de lits est important, plus on se rapproche du lit mobile vrai. Les profils de concentrations ne sont plus stationnaires mais changent de manière cyclique. Les différents fronts se translatent dans les lits. Le système est en permanence en régime transitoire. Cependant, au bout d'un certain temps, un régime périodique est atteint, ce qui permet de soutirer des produits aux spécifications en continu.

Mise en œuvre technologique

Depuis l'apparition du lit mobile simulé, différentes technologies ont été développées. Pour la production de masse, comme la séparation du paraxylène, le système utilisé est constitué d'un ou deux adsorbeurs séparés en plusieurs lits.

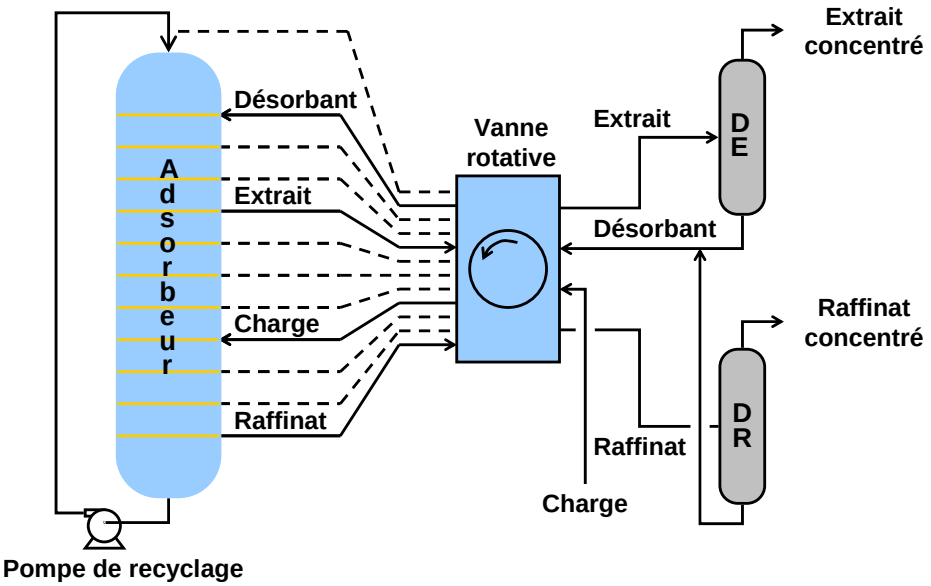


Figure 3-3 Schéma du procédé UOP à vanne rotative (procédé Sorbex) incluant les distillations d'extrait (DE) et de raffinat (DR). D'après [UOP LLC, 2006]

UOP a développé un adsorbeur dont la commutation des points d'injections/soutirages est effectuée grâce à une vanne rotative (figure 3-3). Axens commercialise un procédé qui utilise un jeu de vannes tout ou rien pour effectuer cette même commutation entre les sections de son adsorbeur. Aromax utilise un jeu de vannes similaire mais sur un adsorbeur horizontal dont la liaison entre les compartiments complètement séparés est effectuée par un réseau externe.

Pour les plus petites unités, on utilise généralement plusieurs colonnes séparées, reliées entre elles par un réseau de vannes et de lignes (figure 3-4). Ce système est utilisé avec succès dans l'industrie pharmaceutique [Juza et al., 2000] où la production de produits à haut excès énantiomérique est capitale. Le LMS tend, dans ce secteur, à remplacer la synthèse énantiosélective car il est souvent plus rapide d'optimiser la séparation par LMS que de créer une voie de synthèse énantiosélective [Juza et al., 2000].

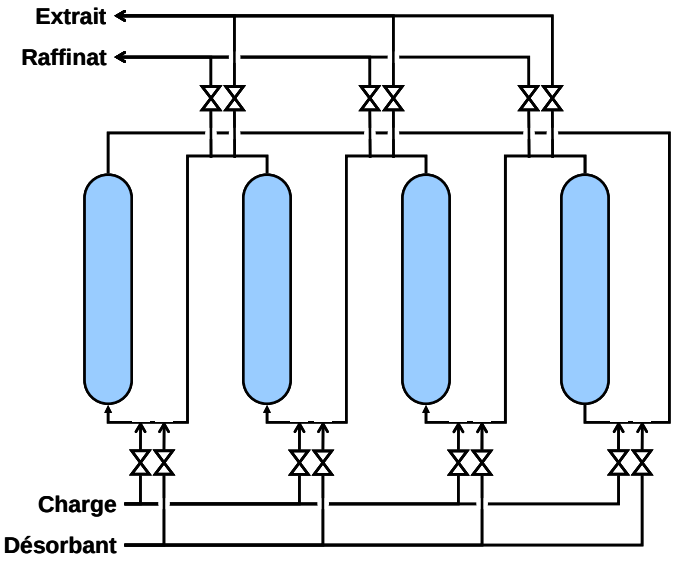


Figure 3-4 Schéma d'une unité de Lit Mobile Simulé multicolonnes

Les unités pilotes, qui servent à identifier les paramètres de fonctionnement d'unités industrielles, sont aussi généralement de ce type. Les résultats de ces pilotes permettent de valider les paramètres qui vont être utilisés dans des simulateurs afin de régler le procédé.

Modélisation et simulation des LMS

L'optimisation du LMS est un point important de ce procédé. En effet, les débits de chaque zone doivent être parfaitement réglés pour atteindre les spécifications attendues sur les produits. Pour mettre rapidement en œuvre une séparation par LMS, il est primordial de disposer d'un modèle performant permettant d'optimiser son fonctionnement. Il existe deux approches pour la simulation d'un lit mobile simulé : la modélisation du système LMV analogue ou la modélisation du système cyclique.

LMV analogue

Cette méthode de modélisation s'appuie sur l'analogie entre le LMS et le LMV. Elle introduit une vitesse interstitielle et un débit de la phase solide qui sont tous les deux considérés comme idéaux. La vitesse du fluide est elle aussi modifiée afin de prendre en compte la quantité de phase extragranulaire se déplaçant avec la phase solide lors de la commutation des points d'injection/soutirage. Les équivalences utilisées pour passer du LMS au LMV sont présentées dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 Équivalences des vitesses et des débits entre le LMS(R) et LMV(R) équivalent

		LMS(R)	LMV(R)
phase liquide	vitesse interstitielle	v_{LMS}	$v_{LMV} \equiv v_{LMS} - u_s$
	débit volumique	$Q_{LMS} \equiv v_{LMS} A \varepsilon$	$Q_{LMV} \equiv Q_{LMS} - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} Q_s$
phase solide	vitesse interstitielle	0	$u_s \equiv \frac{L}{t*}$
	débit volumique	0	$Q_s \equiv u_s S_c (1-\varepsilon)$

On revient ainsi à un LMV qui possède un réel état permanent. Cette méthode a l'avantage de demander des temps de calculs réduits. Elle donne une bonne estimation des débits à utiliser dans chaque zone du LMS et permet une étude qualitative du procédé LMS. On obtient une bonne prédiction des performances du LMS [Minceva, 2004] ainsi que des profils proches des profils moyens d'un LMS [Ruthven et Ching, 1989].

Cependant, l'aspect transitoire du procédé LMS n'est pas du tout pris en compte. Ce type de modèle ne traduit donc pas correctement ce qui se passe réellement dans le procédé.

Modèle cyclique de LMS

Ce modèle reprend le fonctionnement cyclique d'un LMS. Plusieurs lits d'adsorption sont reliés entre eux par des bilans sur les nœuds de chaque section. Les points d'injections et de soutirages sont commutés comme dans le procédé réel.

Cette méthode permet d'utiliser tous les paramètres d'une unité de LMS, notamment la longueur et le nombre de lits, et d'en observer le régime transitoire. Si une modélisation fine est nécessaire, il est recommandé d'utiliser cette méthode de modélisation [Schmidt-Traub et Strube, 1996]. Cette approche permet entre autre d'élaborer des stratégies de contrôle et de démarrage.

Choix du modèle

Le choix entre ces deux modèles dépend de l'utilisation que l'on veut en faire. Si on désire simplement évaluer approximativement les performances d'un LMS, et ainsi tester différentes idées rapidement, l'équivalent LMV va calculer le régime permanent plus rapidement [Schmidt-Traub et Strube, 1996].

Si le LMS possède beaucoup de lits réels et que le temps de commutation est assez faible, sa modélisation par un LMV va être bonne [Pais et al., 1998; Lode et al., 2003]. Cependant, l'aspect transitoire et périodique n'est pas pris en compte, ce qui ne permet pas une simulation précise du procédé.

Pour une optimisation précise ou un contrôle du procédé, le modèle rigoureux, plus précis, est mieux adapté. De plus, le temps de calcul, qui est l'avantage principal du modèle LMV, tend à se réduire pour le modèle LMS grâce à l'augmentation des puissances de calcul.

Éléments de réglages des systèmes LMS et LMV

La recherche de réglages en LMS se fait habituellement à l'aide de modèles LMV analogues. La méthode développée par Storti et al. repose sur un modèle LMV basé sur la théorie de l'équilibre [Storti et al., 1995]. La théorie de l'équilibre permet de calculer les vitesses des fronts et la composition des paliers dans le LMV [Rhee et al., 1971]. A partir de ces résultats, il est possible d'obtenir les contraintes nécessaires (débits de zones et débit solide) à une séparation complète du mélange par LMV. Des zones pour lesquelles la séparation est parfaite (produits purs dans l'extrait et dans le raffinat) peuvent être déterminées rapidement.

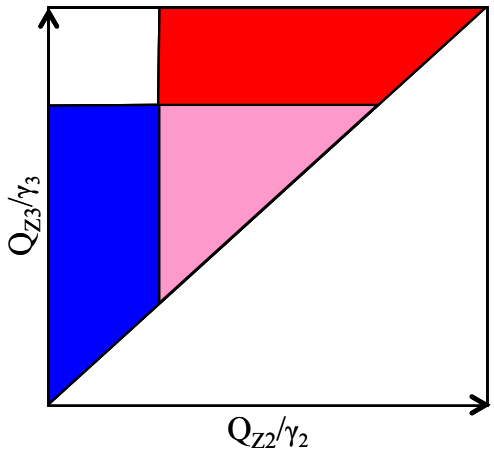


Figure 3-5 Exemple de représentation des zones de fonctionnement d'un LMV avec des isothermes linéaires (en rouge : extrait pur, en bleu : raffinat pur, en rose : séparation complète, extrait et raffinat purs)

Les résultats donnent un triangle dans une représentation Q_{Z2}/Q_{Z3} (figure 3-5) ou, plus couramment, dans une représentation utilisant des débits réduits γ_2/γ_3 (ratios des vitesses interstitielles en phase fluide des zones 2 et 3 sur la vitesse interstitielle du solide théorique ou réelle: équation (3-1)).

$$\gamma_j = \frac{v_j}{u_s} \tag{3-1}$$

Une méthodologie similaire a été développée par Rodrigues et al. (1999). Cette méthode, dite des volumes de séparation, reprend le même principe de zones de fonctionnement (pureté et rendement dans un repère zone 2/zone 3) mais en prenant en compte les phénomènes de transferts et en y ajoutant une dimension supplémentaire. L'influence des débits de zone 1 (ou de zone 4) est étudiée. Les résultats, appelés volumes de séparation, sont présentés sous la forme de graphiques tridimensionnels $\gamma_2/\gamma_3/\gamma_1$ ou $\gamma_2/\gamma_3/\gamma_4$ [Azevedo et Rodrigues, 1999] (figure 3-6 a. et b.).

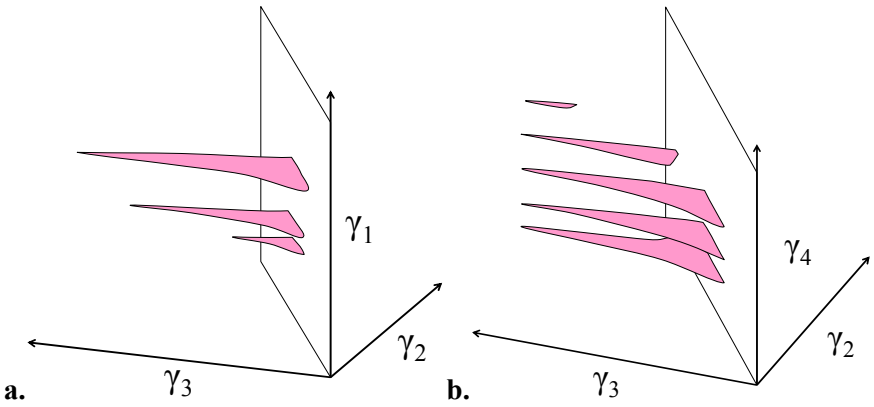


Figure 3-6 Volumes de séparations pour un système LMS. D'après [Minceva et Rodrigues, 2005]

En fonction de critères prédéfinis (tels que le taux de solvant, le débit de charge,…), ces méthodes permettent de déterminer les conditions de fonctionnement pour les différents systèmes de type LMS.

3.2.3 Systèmes dérivés du LMS

Différents systèmes multicolonnes, tous basés sur un contre-courant simulé, sont apparus dans le sillage du LMS. Ils sont généralement développés pour pouvoir mettre en œuvre des séparations dans des unités plus compactes, comportant moins de lits, et pour des applications à plus faibles tonnages comme la chimie fine ou la pharmaceutique. Tous reposent sur le même principe: augmenter les degrés de liberté du LMS.

Ainsi, le système Varicol permet de déplacer de manière asynchrone un ou plusieurs points d'injection/soutirage. La taille des zones n'est plus fixée en permanence, permettant des zones équivalentes à des portions de colonnes [Adam et al., 2000]. Le système Powerfeed repose sur une variation du débit de fluide en cours d'étape. Ces variations de débits peuvent être effectuées sur un ou plusieurs points d'alimentations ou de soutirages [Zhang et al., 2003]. Dans le procédé Modicon, la concentration de l'alimentation peut varier pendant une étape. Breveté par Schramm et al. en 2002, plusieurs publications parues depuis montrent de bons résultats avec des variations de concentrations simples de l'alimentation [Schramm et al., 2003a; Schramm et al., 2003b]. Le procédé M3C, breveté par Bailly et al. (2004), consiste à ajouter une étape de concentration de l'extrait et/ou du raffinat pour augmenter la productivité du système. Au lieu de seulement diviser l'extrait en une partie récupérée et une autre réinjectée dans le lit suivant, on en soutire une partie, on la concentre puis tout ou partie de ce flux concentré est réinjecté dans la colonne suivante [Bailly et al., 2004].

Tous ces systèmes permettent de réduire le nombre de lits d'adsorbant. Récemment, plusieurs systèmes permettant d'effectuer une séparation de type LMS en utilisant une seule colonne sont même apparus.

3.3 Analogues du LMS à une colonne

Ce paragraphe traite de différents procédés qui permettent d'appliquer le principe du LMS à des systèmes n'utilisant qu'un seul lit d'adsorbant. Ces systèmes prennent moins de place, sont moins onéreux mais sont en général moins performants et présentent le désavantage important d'être discontinus.

3.3.1 One-column analog

Principe

Cet analogue au LMS n'est constitué que d'un lit d'adsorbant. Il a été développé par Abunasser durant sa thèse, effectuée à l'université de Purdue. Les informations sur ce concept peuvent être trouvées dans les publications suivantes :

- [Abunasser et al., 2003]
- [Abunasser et Wankat, 2004]
- [Abunasser, 2005]
- [Abunasser et Wankat, 2006]

Le One-column est composé d'une seule colonne d'adsorption et de plusieurs bacs de récupération.

L'unique colonne se comporte comme si elle était intégrée à un cycle de LMS. Les interactions avec les autres colonnes sont prises en compte en récupérant les effluents de la colonne dans des bacs de stockage et en les réinjectant périodiquement. Le principe est représenté figure 3-7.

Ce système permet de réaliser une séparation à la manière d'un lit mobile simulé mais avec une seule colonne d'adsorbant.

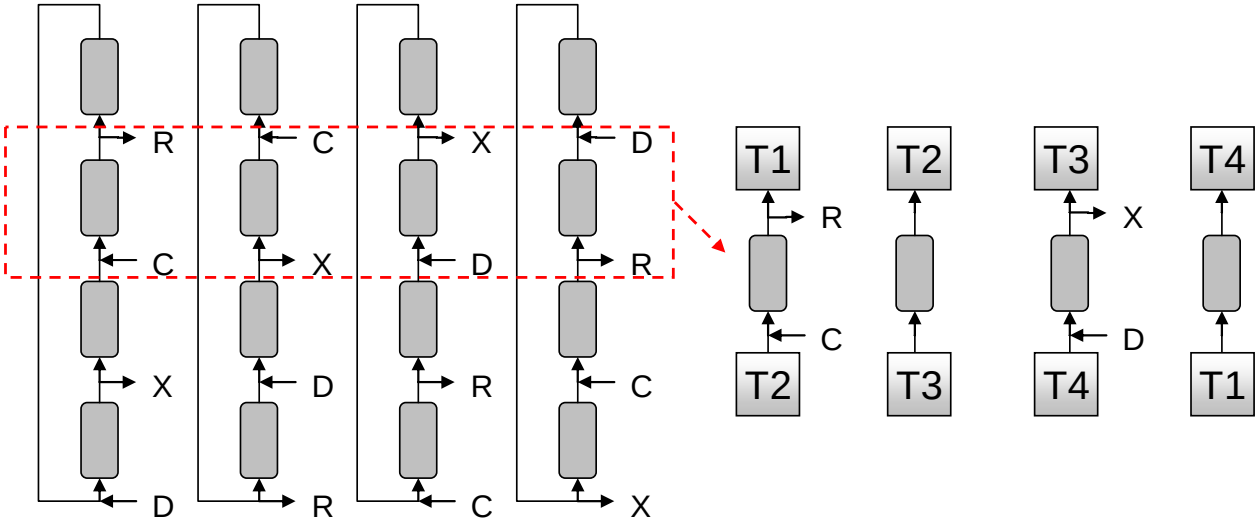


Figure 3-7 Principe du procédé One-column d'après [Abunasser et al., 2003]

Performances

Le One-column a été appliqué à différents systèmes linéaires (DextranT6/fructose, [Abunasser et al., 2003; Abunasser et Wankat, 2004]) et non linéaires (énantiomères du binaphthol, [Abunasser et al., 2003; Abunasser et Wankat, 2004]).

Dans les deux cas, la pureté et le rendement obtenus sont dégradés par rapport à un LMS. Ce phénomène est attribué au phénomène de mélange qui a lieu dans les bacs. En effet, les profils de concentrations ne sont pas conservés. Une concentration constante, résultant du mélange de l'effluent récupéré, est injectée dans la colonne, ce qui donne des profils de concentration plus dispersifs, avec des points d'inflexions (figure 3-8). Pour limiter ce phénomène, Abunasser et al proposent de multiplier le nombre de bacs pour discrétiser de manière plus fine les profils de concentrations des flux de recyclage [Abunasser et al., 2003; Abunasser et Wankat, 2004; Abunasser, 2005]. Les performances obtenues alors sont plus proches de celles d'un LMS.

La pureté et le rendement d'un LMS peuvent aussi être approchés avec ce système en augmentant le débit de solvant ou en utilisant des bacs permettant de conserver les profils de concentrations (bacs piston qui limitent la dispersion).

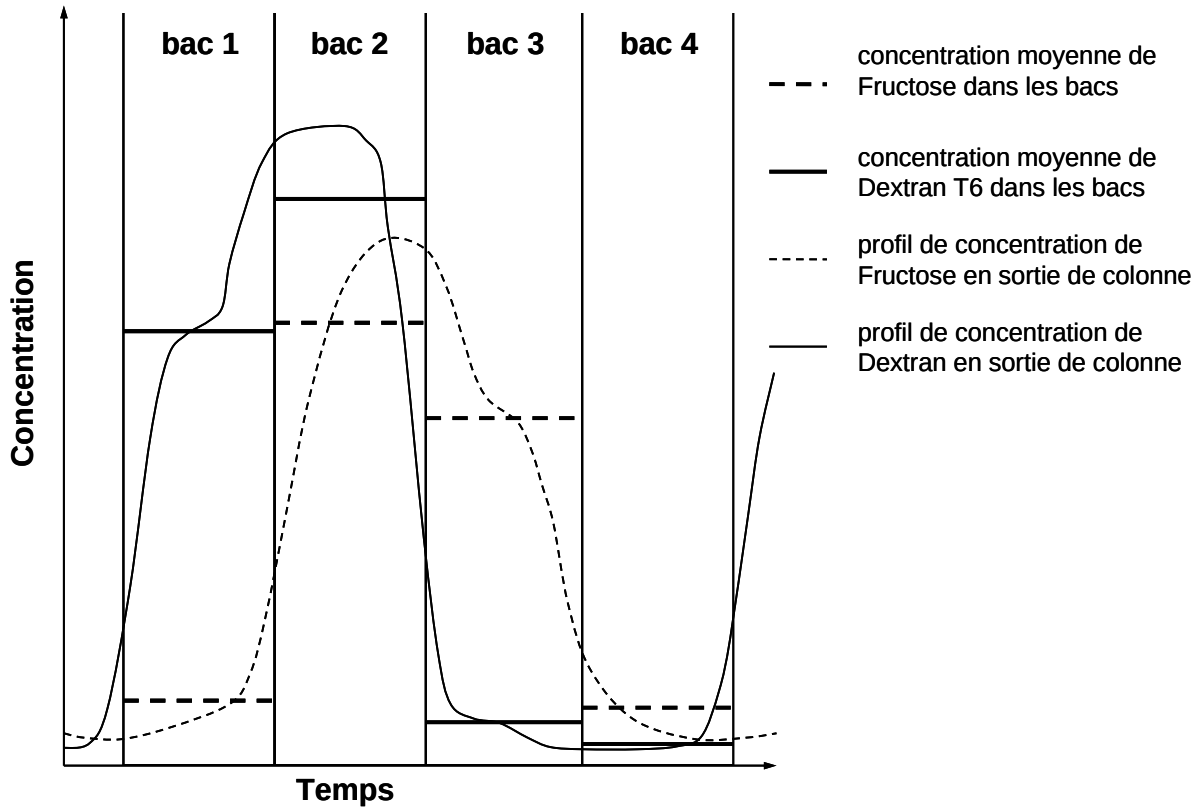


Figure 3-8 Profils de concentrations obtenus avec le système One-column d'après [Abunasser et al., 2003]

Applications et limitations

Ce système a été imaginé afin de mettre en œuvre des séparations à des coûts inférieurs à ceux d'un LMS. L'unique colonne permet d'utiliser moins d'adsorbant et de changer de production plus facilement. Le système est beaucoup moins complexe (un seul jeu de vannes d'injections/soutirages) et prend beaucoup moins de place (une seule colonne au lieu de quatre minimum pour un LMS). Ce système est très flexible et permet l'utilisation de nombreuses configurations LMS (Varicol, LMS 3 zones, …).

Cependant, ce système perd l'avantage de la continuité du système LMS. L'injection n'est pas effectuée en continu, il faudra donc plus de temps pour traiter une même quantité de charge. Si ce point peut être gênant dans le cadre d'une utilisation en production, il ne pose aucun problème dans le cadre d'une utilisation du OC pour l'étude d'un procédé LMS.

3.3.2 Procédé single-column

Le procédé single-column est un procédé proche du LMS et ne mettant en œuvre, tout comme le One-column d'Abunasser, qu'une seule colonne. Tout comme pour le système One-column, la sortie de la colonne est échantillonnée et réinjectée périodiquement pour recréer le fonctionnement cyclique du LMS. Deux systèmes différents sont utilisés pour effectuer le recyclage des effluents.

Single-column utilisant un bac piston

Le premier système ressemble beaucoup au One-column d'Abunasser [Mota et Araùjo, 2005]. Le LMS est recréé avec une seule colonne et un recyclage périodique des effluents. La différenciation se fait dans le stockage des effluents. Des bacs ont été utilisés par Abunasser et al [Abunasser et al., 2003; Abunasser et Wankat, 2004; Abunasser, 2005; Abunasser et Wankat, 2006] alors qu'un unique bac non dispersif à volume variable est utilisé dans le système single-column (figure 3-9).

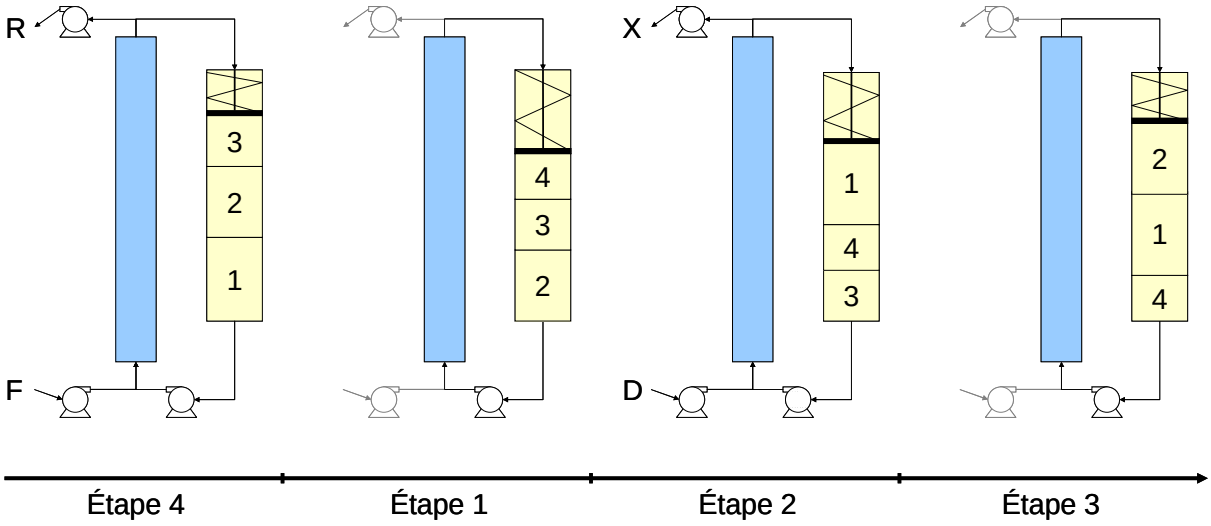


Figure 3-9 Étapes utilisées pour simuler un LMS 4 zones par un procédé Single-column d'après [Mota et Araùjo, 2005]

Le piston variable permet de gérer les débits variables utilisés dans un LMS tout en conservant les profils de concentration. Les performances de ce système sont théoriquement identiques à celles d'un LMS, mais sa mise en œuvre compliquée (due à ce piston à volume variable) a poussé ses inventeurs à partir sur un autre concept de Single-column. Il est, de plus, limité à un petit nombre de lits en raison de la taille du bac de recyclage, ce qui lui confère une flexibilité restreinte.

Single-column avec recréation des effluents

Ce système est basé sur une colonne d'adsorption dont les concentrations en sortie sont mesurées en temps réel. Les profils de concentrations sont recueillis puis reproduits à partir des constituants purs à l'aide de pompes HPLC au cycle suivant (figure 3-10). Le système de commande enregistre les profils de concentrations, ce qui permet d'atteindre le régime périodique.

Cette méthode permet l'étude du procédé LMS mais pas la production de constituants purs car, la charge étant recréée à partir des composés purs, la séparation n'est pas réellement effectuée.

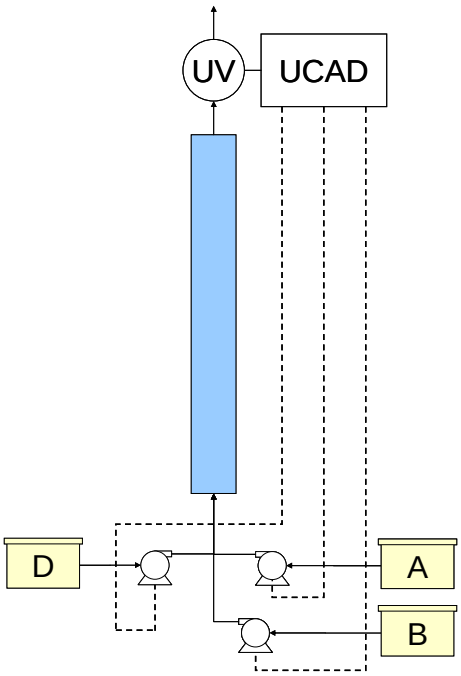


Figure 3-10 Schéma du système Single-column pour la séparation de deux constituants. Les principaux éléments y sont visibles : la colonne, les pompes HPLC, le détecteur UV et l'unité de commande et d'acquisition des données qui gère le système. D'après [Rodrigues et al., 2007]

Le procédé n'est cependant pas réalisable avec tous les systèmes car il nécessite une analyse rapide du flux de sortie de la colonne qui n'est pas toujours disponible. De plus, si la pureté demandée est élevée, le système analytique et le système d'injection doivent être précis pour pouvoir analyser et recréer finement le profil en sortie de colonne et obtenir des données permettant l'étude du procédé LMS.

3.4 Conclusion

Nous avons pu voir dans ce chapitre que les procédés chromatographiques, bien connus pour leurs utilisations dans le domaine analytique, ont aussi des applications en production, notamment avec des procédés continus de type LMS. Différents systèmes, s'éloignant légèrement du concept originel basé sur le LMV, ont participé au succès grandissant rencontré par ces procédés en les rendant moins coûteux et plus flexibles.

Nous allons voir dans le prochain chapitre un autre procédé dérivé du LMS: le Lit Mobile Simulé Réactif. A l'image de ce qui se fait avec d'autres procédés de séparation, qui seront présentés dans ce même chapitre, le LMSR intègre la conversion des produits à leur séparation par LMS dans une seule unité.

4 Couplage Réaction/Séparation

L'intensification est un axe de développement majeur dans le domaine des procédés. Une des voies d'intensification explorée est l'intégration de plusieurs opérations unitaires dans une seule unité. Les réacteurs multifonctionnels intègrent une réaction et une opération unitaire, la plupart du temps une séparation, dans une seule unité. L'intégration de la réaction à l'intérieur de l'unité de séparation permet d'avoir des procédés plus compacts et plus économiques, tant au niveau de l'investissement que du coût d'exploitation.

Après avoir détaillé le principe et les caractéristiques de ces procédés hybrides, nous verrons différents types de réacteurs multifonctionnels, puis, plus en détail, les réacteurs chromatographiques dont le lit mobile simulé réactif (LMSR) qui couple un LMS et une réaction.

4.1 Introduction

Le couplage réaction/séparation et les réacteurs multifonctionnels utilisés pour le mettre en œuvre sont largement détaillés dans le livre Reactive Separation Processes [Kulprathipanja, 2001].

4.1.1 Principe

Le principe du couplage réaction/séparation est présenté dans la figure 4-1. Généralement, après leur conversion dans un réacteur, les produits sont séparés des réactifs résiduels. Ces réactifs non convertis sont alors renvoyés en entrée de réacteur et les produits sont récupérés à la sortie de l'unité de séparation. Le volume de recyclage, qui est dépendant des performances de conversion et de séparation des unités, peut parfois représenter une partie importante du débit traité par le réacteur.

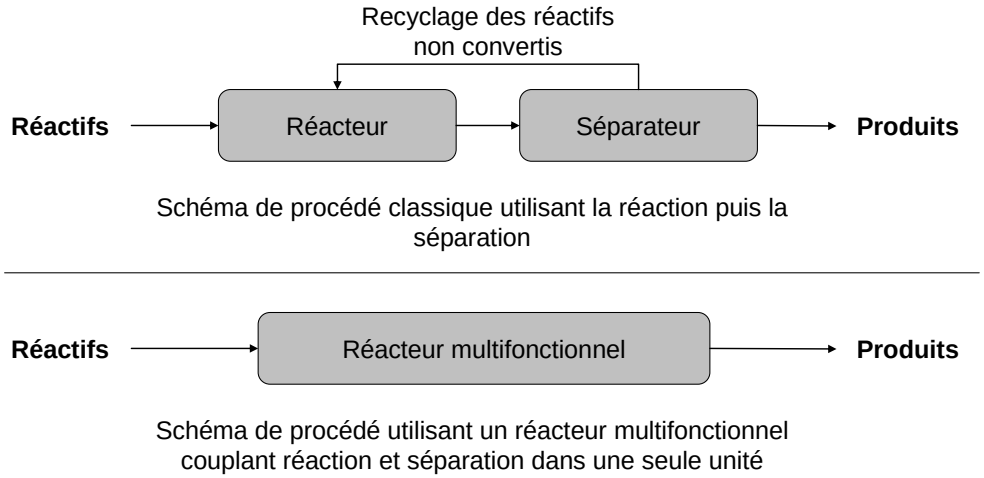


Figure 4-1 Principe du couplage réaction/séparation

Dans un réacteur multifonctionnel associant réaction et séparation, les produits sont séparés des réactifs dans une seule et unique unité. Cela permet de récupérer les produits purs

(dans un procédé multifonctionnel idéal) et/ou de consommer la totalité des réactifs dans le cadre d'une réaction équilibrée.

4.1.2 Avantages

Ces systèmes permettent d'extraire en continu les produits du milieu réactionnel, ce qui peut limiter les réactions secondaires et/ou déplacer l'équilibre d'une réaction limitée.

Il est alors possible d'augmenter la conversion et/ou d'améliorer la sélectivité. Cette augmentation de conversion autorise l'utilisation de conditions opératoires plus douces (température, pression, catalyseurs moins corrosifs...), ce qui limite les réactions secondaires et réduit l'investissement nécessaire (épaisseurs de parois moins importantes, matériaux meilleurs marchés). L'augmentation de conversion permet parfois l'élimination totale du flux de recyclage, réduisant ainsi la taille des unités, la quantité de catalyseur ou encore la quantité d'utilités nécessaires à la séparation (réduction de la hauteur de garnissage d'une colonne de séparation, échange de chaleur direct réduisant la consommation énergétique,...).

Ces systèmes permettent aussi de faciliter la séparation de certains produits en évitant la formation d'azéotropes par exemple.

La diminution des sous-produits et des réactions secondaires peut aussi avoir un impact sur les coûts de fonctionnement de l'unité. En effet, cela limite l'encrassement et allonge la durée de vie des catalyseurs, ce qui diminue le nombre et la durée des arrêts pour maintenance et réduit le surdimensionnement des unités.

4.1.3 Limitations

Le frein le plus important au développement de ces systèmes est leur nouveauté. En effet, la plupart de ces systèmes ont été développés récemment et les industriels hésitent à prendre le risque de mettre en place ces solutions.

Ces systèmes sont aussi plus difficiles à modéliser en raison du grand nombre de phénomènes simultanés s'y déroulant. Cette difficulté de modélisation est d'autant plus pénalisante que ces procédés sont très spécifiques aux systèmes étudiés et qu'ils demandent des études particulières pour lesquelles une bonne simulation est un plus indéniable.

Enfin, ces systèmes multifonctionnels sont plus difficiles à mettre en œuvre (dimensionnement spécifique et difficile, technologies nouvelles,...) et à contrôler, ce qui pose des problèmes au niveau industriel.

4.2 Réacteurs multifonctionnels

4.2.1 Distillation réactive

La distillation réactive est le plus répandue des réacteurs multifonctionnels. Étudiée depuis 1920, elle est commercialisée depuis le début des années 1980.

Principe

Le principe de la distillation réactive est assez simple. En plus de la séparation, une réaction se déroule dans une ou plusieurs sections de la colonne à distiller. La réaction peut avoir lieu par l'ajout d'un catalyseur solide dans certaines sections de la colonne, ou en injectant localement un réactif ou un catalyseur.

Dans les parties réactives, les produits sont continuellement éliminés du milieu réactionnel, ce qui permet d'augmenter la conversion dans chaque portion réactive. Les portions séparatrices permettent de renvoyer les réactifs non convertis dans les zones réactives. Au final, des taux de conversion proches de 100% peuvent être atteints.

Des zones de rectification sont parfois ajoutées afin d'obtenir les produits aux spécifications demandées.

Avantages et inconvénients

La distillation réactive possède les avantages classiques des procédés couplant réaction et séparation, à savoir :

- augmentation de la conversion par déplacement de l'équilibre
- diminution de l'investissement
- meilleure intégration énergétique
- meilleure sélectivité (moins de réactions secondaires).

Elle présente aussi quelques avantages spécifiques :

- elle peut éviter la formation d'azéotrope qui engendre des surcoûts importants en distillation
- la réaction ayant lieu dans des zones bien définies, plusieurs réactions peuvent être réalisées dans la même unité mais à des hauteurs différentes.

Par ailleurs, elle présente plusieurs contraintes :

- le temps de contact pour la réaction doit être faible
- les conditions opératoires (notamment la température) doivent être compatibles pour la réaction et la séparation
- les différences de volatilités entre les produits et les réactifs doivent être suffisamment différentes

Exemples d'applications

Parmi les applications les plus répandues, on trouve :

- l'estérification (et notamment la production d'acétate de méthyle)
- l'éthérification (avec la production du méthyltertiobutyléther)

L'utilisation de la distillation réactive dans le premier cas permet de remplacer un réacteur et un train de 9 colonnes de séparations par une seule colonne de distillation réactive (figure 4-2 a.)[Kulprathipanja, 2001; Belaissaoui, 2006].

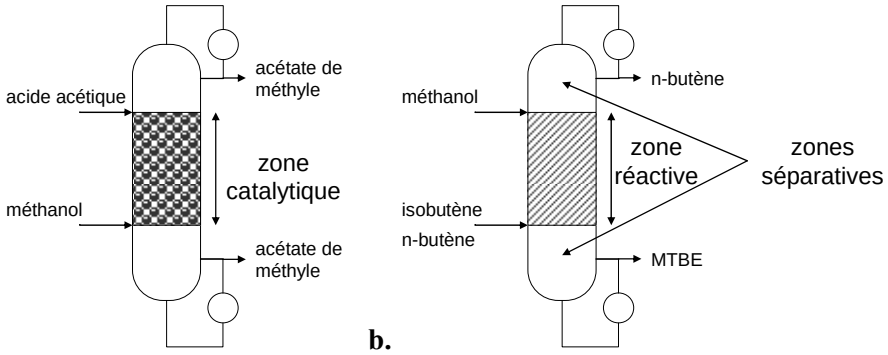


Figure 4-2 a: Distillation réactive pour la production d'acétate de méthyle – b: Distillation réactive pour la production de MTBE (méthyltertiobutyléther). D'après [Kulprathipanja, 2001].

Dans le second cas, la réaction d'éthérification est limitée par un équilibre défavorable et plusieurs azéotropes rendent difficile la récupération des réactifs non convertis en vu d'un recyclage. Le procédé de distillation réactive permet d'augmenter la conversion, de limiter les réactions secondaires et d'outrepasser les difficultés de séparation liées aux azéotropes [Kulprathipanja, 2001; Belaissaoui, 2006].

Ces deux exemples d'application ont démontré que la distillation réactive était viable pour des volumes de production relativement importants et avec des charges réelles.

4.2.2 Autres couplages réaction/séparation

D'autres couplages réaction/séparation sont étudiés et utilisés. La plupart sont encore au stade de la recherche mais certains sont industrialisés ou en voie de l'être.

Utilisation de la réaction pour déplacer l'équilibre

Certains procédés intègrent une réaction seulement afin de dépasser les équilibres thermodynamiques limitant la séparation.

Extraction réactive

C'est le cas de l'extraction réactive qui intègre la réaction afin d'améliorer le transfert d'un soluté entre deux phases non miscibles. Ce procédé est largement utilisé en hydrométallurgie où il permet la séparation de métaux des lixiviats de minerai [Kulprathipanja, 2001].

Absorption réactive

Les procédés d'absorption réactive sont couramment utilisés dans l'industrie. La réaction permet cette fois de faciliter le transfert de différents constituants (appelés solutés) d'un mélange gazeux vers une phase liquide, le solvant. L'absorption reste fonction de l'équilibre liquide-vapeur mais la réaction chimique va modifier les concentrations en soluté dans le solvant pour augmenter le transfert du soluté. Les absorptions avec réaction chimique sont assez courantes dans l'industrie (absorption de CO_2 et d'H_2S par des solutions d'amines pour la purification du gaz naturel, absorption des NO_x, du SO_2 ou du chlore [Roizard et al., 1997]).

Pour ces deux procédés, les produits de réactions n'ont pas d'intérêt. La réaction n'est utilisée que pour modifier le phénomène permettant la séparation.

Production par un procédé multifonctionnel

D'autres systèmes utilisent la réaction afin de récupérer les produits purs. C'est le cas de certains procédés membranaires et de plusieurs procédés d'adsorption.

Réaction et séparation membranaire

Bien que le coût des membranes rende leur industrialisation difficile, les procédés membranaires sont de plus en plus étudiés en pétrochimie, en agroalimentaire, dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans des applications environnementales telles que le traitement d'eaux ou de gaz pollués [Kulprathipanja, 2001]. Le faible coût énergétique de ces procédés constitue leur principal atout.

Généralement, les réactifs sont injectés au centre du réacteur dans un cylindre entouré d'une membrane séparatrice. Le ou les produits à séparer sont extraits du milieu réactionnel grâce à la membrane et sont entraînés par un gaz vecteur, circulant à l'extérieur de la membrane, jusqu'à la sortie (figure 4-3).

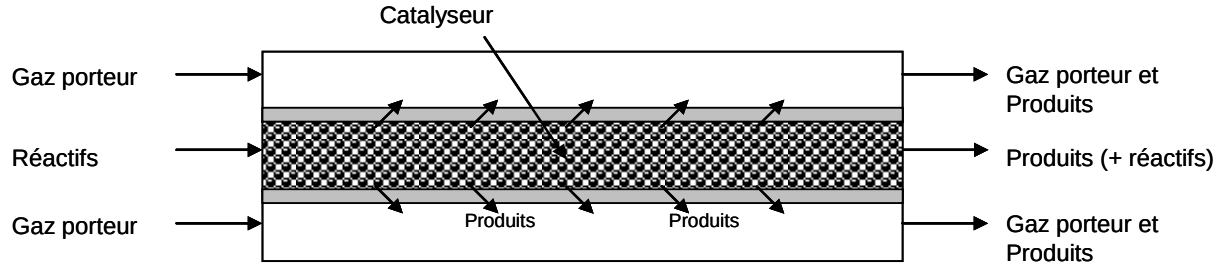


Figure 4-3 Réacteur de type PBMR (Packed Bed Membrane Reactor) ou PBCMR (Packed Bed Catalytic Membrane Reactor)

Les deux types de réacteurs membranaires les plus courants sont ceux à lit fixe, dont le cœur du réacteur est constitué d'un lit fixe de catalyseur (figure 4-3), et ceux à membrane catalytique, où la membrane joue le rôle de séparateur et de catalyseur (figure 4-4)

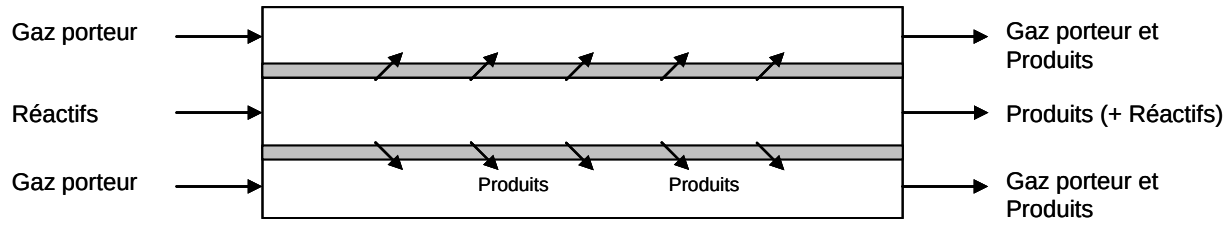


Figure 4-4 Réacteur de type CMR (Catalytic Membrane Reactor)

Les réacteurs membranaires, bien que largement étudiés et présentant des avantages certains, doivent encore s'affranchir du coût élevé et de la durée de vie réduite des membranes pour pouvoir être industrialisés.

Adsorption réactive

Les procédés d'adsorption sont utilisés dans de nombreuses applications et plusieurs études sur leurs déclinaisons en procédés intégrant une réaction sont donc naturellement apparues.

Les procédés PSA (Pressure Swing Adsorption, largement utilisés dans le traitement de gaz) et TSA (Temperature Swing Adsorption) sont aussi étudiés dans des versions réactives (respectivement PSR, Pressure Swing Reactor, et TSR, Temperature Swing Reactor).

Tout comme leurs pendants non réactifs, ces deux procédés sont constitués d'un ou plusieurs lits fixes remplis d'adsorbants et enchaînent de manière cyclique :

- des étapes à hautes pressions (ou à basses températures), qui vont favoriser l'adsorption sélective des constituants
- des étapes à basses pressions (ou à hautes températures), qui vont favoriser la désorption sélective des constituants.

Après un certain nombre de cycles adsorption/désorption, un régime périodique est atteint permettant de séparer les constituants en continu.

Pour passer à un système réactif, un catalyseur peut être mélangé à l'adsorbant ou bien un adsorbant possédant des fonctions catalytiques est chargé dans les lits fixes [Yongsunthon et Alpay, 1998]. Le PSR permet d'obtenir une meilleure conversion qu'un réacteur classique (et de parfois dépasser l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une réaction équilibrée [Carr et Hemant, 2001]). Le TSR montre des résultats similaires en simulation mais qui n'ont pas été vérifiés expérimentalement [Yongsunthon et Alpay, 1998].

Ces procédés d'adsorption réactive sont apparus récemment, contrairement aux procédés de chromatographie réactive (batch et continus) qui sont étudiés depuis plusieurs dizaines d'années.

4.3 Chromatographie réactive batch

4.3.1 Procédés batch

Les réacteurs chromatographiques sont apparus dans la littérature au début des années soixante. La réaction chimique est effectuée dans une colonne chromatographique capable de séparer les différents produits de réaction. Cette méthode permet d'effectuer des réactions en phase homogène (en injectant les produits et le catalyseur en entrée de réacteur) ou hétérogène (en mélangeant adsorbant et catalyseur ou bien en utilisant un adsorbant qui catalyse la réaction).

Principe

Des impulsions de réactif(s) sont injectées dans une colonne chromatographique. La séparation s'effectue alors en même temps que la réaction et les produits purs peuvent être récupérés en sortie de colonne.

Prenons l'exemple simple d'une réaction A↔B+C dont les affinités dans la colonne chromatographique sont les suivantes : $K_B^H > K_A^H > K_C^H$ (B est donc le plus retenu).

A est injecté en entrée de colonne et la réaction forme B et C. Les produits sont progressivement séparés ce qui empêche leur recombinaison et permet de consommer entièrement le réactif A. L'évolution des profils de concentrations le long de la colonne pour ce système est donnée sur la figure 4-5.

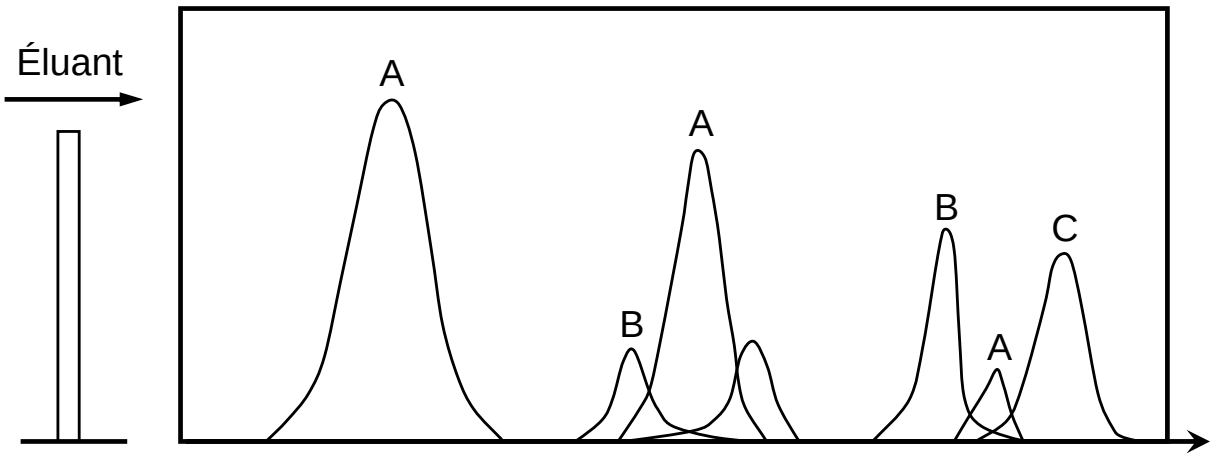


Figure 4-5 Profils dans une colonne chromatographique siège d'une réaction A↔B+C suite à une injection de réactif de type Dirac d'après [Dulot, 2000]

Applications et limites

Pour être applicable, le système doit respecter certaines spécifications [Sardin et al., 1993] :

- la réaction doit être uniquement limitée par la thermodynamique (cinétique rapide)
- au moins deux produits séparables doivent être créés
- les réactifs ne doivent pas être séparés dans la colonne (ou un des réactifs est présent dans l'éluant)

Ceci limite l'utilisation de ce système. De plus, l'injection des réactifs doit se faire sous forme impulsionnelle ce qui conduit à un procédé discontinu et à une consommation importante d'éluant. C'est pour éviter ces problèmes qu'a été développée la chromatographie réactive continue, présentée dans le paragraphe suivant.

Exemples

La chromatographie réactive batch a été testée expérimentalement sur différents systèmes (déshydrogénation d'hydrocarbure, estérifications, polymérisations, etc. [Sardin et al., 1993]). L'utilisation avec des réactions biochimiques est particulièrement intéressante puisque la séparation chromatographique fonctionne à des températures relativement faibles, ce qui permet d'éviter la dégradation de produits souvent fragiles [Ganetsos et al., 1993].

4.4 Procédés chromatographiques réactifs continus

Pour effectuer une chromatographie continue, il est nécessaire de déplacer la phase solide par rapport à l'alimentation.

Le déplacement de la phase solide peut être opéré grâce à un réacteur annulaire cylindrique (figure 4-8 [Carr, 1993; Kulprathipanja, 2001]). L'adsorbant, situé entre deux cylindres concentriques, est mis en rotation tandis que l'injection est faite à courant croisé.

Testé expérimentalement avec succès sur diverses réactions [Cho et al., 1980; Carr, 1993; Carr et Hemant, 2001], les quantités importantes d'adsorbant et de désorbant nécessaires à sa mise en œuvre, auxquelles s'ajoutent des problèmes d'extrapolation font que ce système est difficilement industrialisable à grande échelle et est, en conséquence, assez peu étudié.

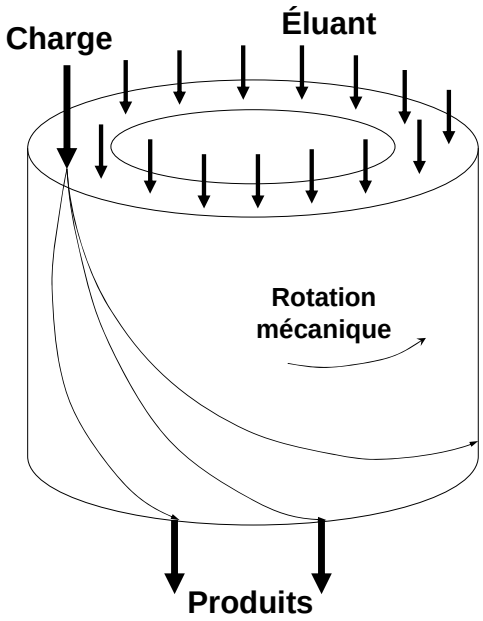


Figure 4-6 Réacteur chromatographique annulaire [Cho et al., 1980; Carr et Hemant, 2001]

Il a été remplacé par les procédés lit mobile vrai réactif et lit mobile simulé réactif où la séparation chromatographique s'effectue à contre-courant.

4.4.1 Le lit mobile vrai réactif (LMVR)

Pour obtenir une meilleure utilisation du désorbant et de l'adsorbant, le concept de séparation à contre-courant, déjà utilisé en séparation seule avec le lit mobile, a été transposé aux systèmes réactifs au début des années 75 [Takeuchi et Uraguchi, 1976a; Takeuchi et Uraguchi, 1976b; Takeuchi et Uraguchi, 1977]. Des résultats expérimentaux sont venus depuis confirmer les résultats obtenus par simulation [Fish et al., 1986].

Principe

Le principe est similaire à celui du LMV non réactif, décrit au paragraphe 3.2.1 : l'adsorbant solide se déplace par gravité vers le bas de l'adsorbeur, entraînant les composés les plus retenus, tandis que la phase fluide entraîne les produits les moins retenus vers le haut de l'adsorbeur.

Si l'on considère le cas, déjà vu au paragraphe 4.3.1, de la réaction A↔B+C avec $K_B^H > K_A^H > K_C^H$, on obtient le profil présenté figure 4-7. Le réactif est injecté au milieu du lit mobile vrai et les produits sont entraînés de part et d'autre de la colonne : le produit le plus retenu (B) vers le bas de l'adsorbeur par le solide, et C (moins retenu) vers le haut de l'adsorbeur par l'éluant.

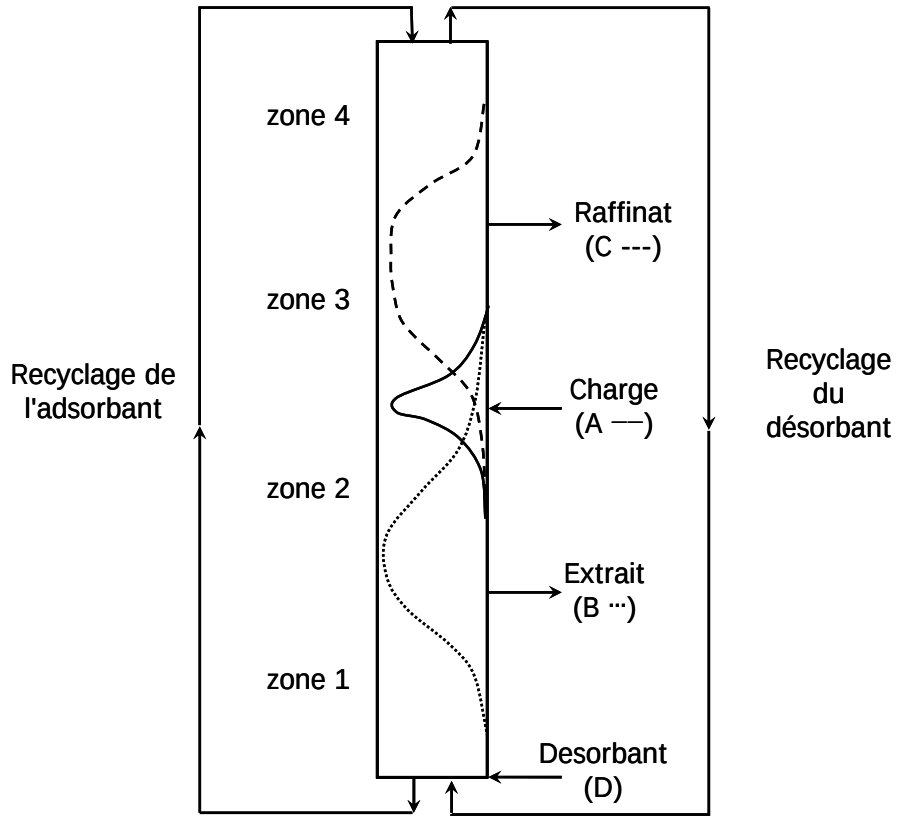


Figure 4-7 Profils dans un lit mobile vrai réactif ou se déroule une réaction A↔B+C avec $K_B^H > K_A^H > K_C^H$

Applications et limites

Peu d'applications ont été étudiées. Les principales expérimentations ont été menées à la fin des années 70 avec l'oxydation de CO [Takeuchi et Uraguchi, 1976a; Takeuchi et Uraguchi, 1976b; Takeuchi et Uraguchi, 1977] et à la fin des années 80 avec l'hydrogénation du 1,3,5-triméthylbenzène [Fish et al., 1986; Ruthven et Ching, 1989; Fish et Carr, 1989].

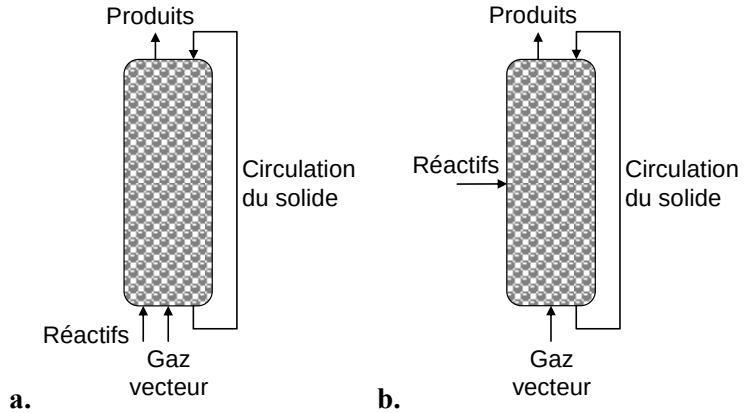


Figure 4-8 Schéma des procédés LMVR pour l'hydrogénation du 1,3,5-triméthylbenzène
a. configuration à une zone [Petroulas et al., 1985], b. configuration à deux zones (zone basse de stripping de l'adsorbant) [Petroulas et al., 1985; Fish et al., 1986; Fish et al., 1988; Fish et Carr, 1989; Ray et al., 1990]

La figure 4-8 reprend les configurations utilisées pour les quelques tests effectués. Ce procédé connaissant les mêmes problèmes que son équivalent non réactif [Ray et al., 1990], il n'a pas été, à notre connaissance, utilisé au niveau industriel. La plupart des études portent aujourd'hui sur le lit mobile simulé réactif.

4.4.2 Le lit mobile simulé réactif (LMSR)

Utilisé pour la première fois par Hashimoto en 1983 pour augmenter la teneur en fructose des sirops de glucose [Hashimoto et al., 1983], le lit mobile simulé réactif a depuis été appliqué à de nombreux systèmes avec succès.

Principe

Le passage du LMVR au LMSR se fait de la même façon que celui du LMV au LMS. Un certain nombre de lits sont interconnectés par un jeu de vannes et c'est la commutation périodique de ces vannes qui simule le contre-courant.

Pour l'expliciter, reprenons la réaction A↔B+C où B est le produit le plus retenu et C le composé le moins retenu. La figure 4-9 montre les profils de concentrations obtenus lors du traitement de ce système.

Le LMSR est alimenté en A. C, produit le moins retenu, est récupéré dans le raffinat tandis que B est récupéré dans l'extrait.

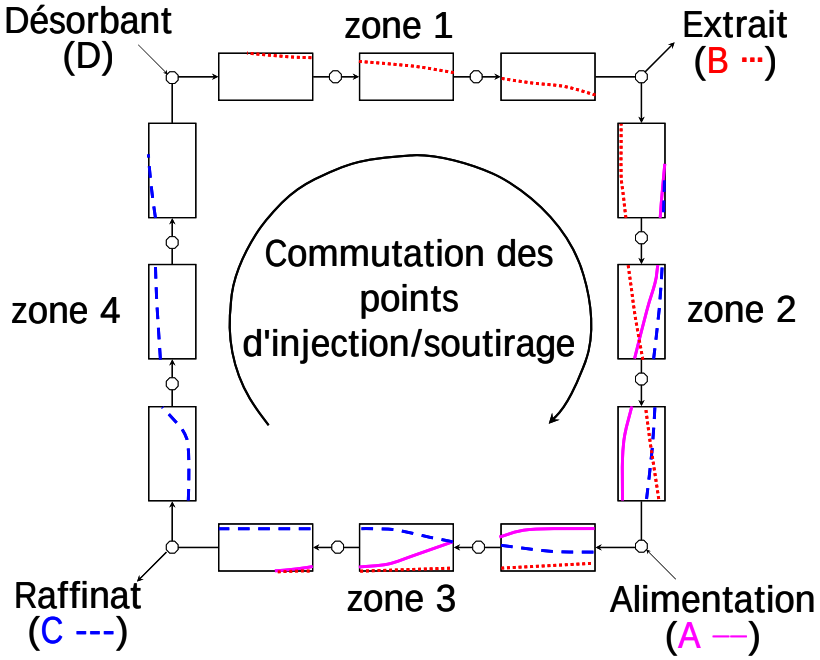


Figure 4-9 Lit mobile simulé réactif

Deux types de LMSR peuvent être distingués. Les LMSR entièrement réactifs, où la réaction à lieu dans les mêmes colonnes que la séparation et les LMS où les parties réactives et séparatives sont séparées.

LMSR tout réactif

Dans cette configuration, la réaction a lieu dans tous les lits d'adsorption. Afin de rendre la réaction possible, les lits sont entièrement garnis d'un adsorbant possédant une fonction de catalyseur (comme une zéolithe par exemple) ou d'un mélange de catalyseur et d'adsorbant.

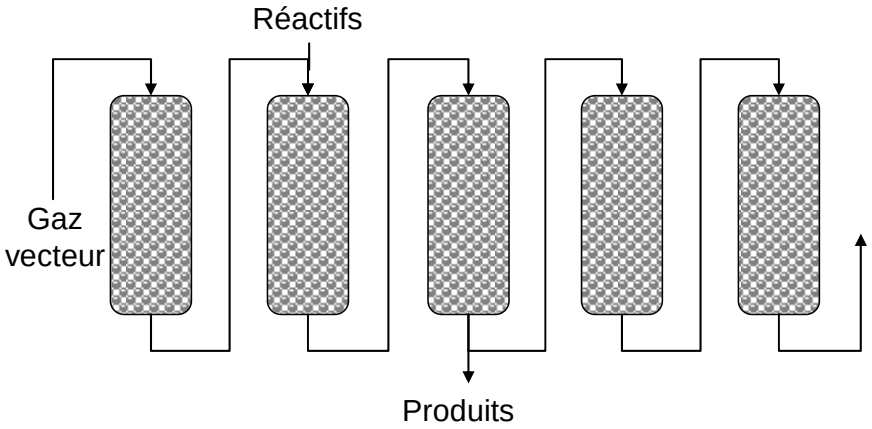


Figure 4-10 LMSR deux zones étudié pour les réactions d'isomérisation des alcanes et d'hydrogénation du 1,3,5-triméthylbenzène

Les premiers LMSR de ce type ont été étudiés suite aux études faites en LMVR et utilisent en conséquence une configuration similaire (figure 4-10). On retrouve un LMSR à deux zones pouvant hydrogéner le 1,3,5-triméthylbenzène en triméthylcyclohexane [Ray et al., 1990; Ray et al., 1994; Ray et Carr, 1995a; Ray et Carr, 1995b]. Une configuration similaire a été utilisée pour effectuer l'isomérisation d'alcanes [Baur et Krishna, 2005]. Dans les deux cas le produit doit être le moins retenu pour que le système soit efficace, ce qui limite l'utilisation de ce type de configuration.

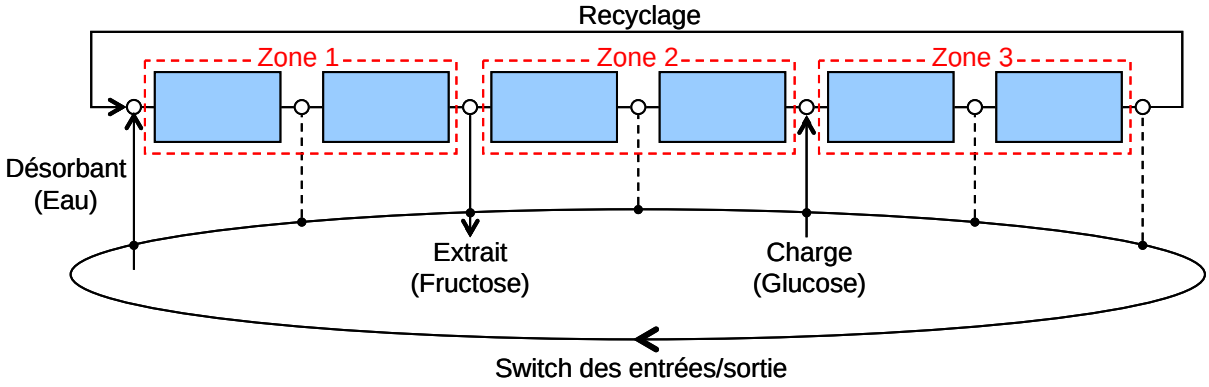


Figure 4-11 LMSR trois zones pour la production de sirop à haute teneur en fructose d'après [Toumi et Engell, 2004]

Un LMS entièrement réactif a également été utilisé pour l'isomérisation du glucose afin de produire un sirop à haute teneur en fructose (figure 4-11). Une configuration à trois zones a pu être utilisée car on ne récupère qu'un seul produit dont la pureté est relativement faible (de l'ordre de 50 à 70 % de fructose).

Un LMSR plus classique, à quatre zones, peut être utilisé pour une réaction du type A↔B+C avec de très bons résultats (figure 4-9). Plusieurs publications en démontrent la

faisabilité pour des réactions d'estérifications [Lode et al., 2001], la dismutation du toluène [Dulot, 2000] ou encore pour l'inversion du sucrose [Dunnebier et al., 2000; Kurup et al., 2005].

Un autre système consiste à faire circuler un catalyseur dans la phase fluide. Cette configuration est la plus simple car l'adsorbant n'a pas besoin d'être modifié. Un adsorbant classique est utilisé et le catalyseur est dans la phase fluide non retenue. Cette méthode a été utilisée en bioréaction [Ganetsos et al., 1993] pour la synthèse de dextran (ou polyglucose) et pour l'inversion du sucrose. Dans les deux cas, la réaction est du type A↔B+C et est catalysée par des enzymes qui sont mélangées au désorbant et l'adsorbant utilisé est une résine échangeuse d'ions.

LMSR à parties séparatives et réactives séparées

Pour certains systèmes, la réaction et la séparation ne peuvent pas avoir lieu dans les mêmes colonnes. La réaction et la séparation sont alors séparées: certaines colonnes sont purement réactives, d'autres uniquement séparatives.

Catalyse sous conditions sévères

L'utilisation d'un lit mobile simulé entièrement réactif, que ce soit avec un catalyseur solide ou non, impose l'utilisation de conditions de réaction et de séparation identiques puisque les deux opérations sont effectuées dans les mêmes colonnes. Lorsque les conditions opératoires de la réaction sont très différentes de celles de la séparation (température ou pression), elles doivent être menées dans des colonnes séparées.

Ainsi, pour l'oxydation du méthane, en méthanol ou en éthylène, la réaction doit avoir lieu respectivement autour de 500 et 700°C. Des configurations particulières ont donc été développées pour mettre en œuvre ces réactions [Tonkovich et Carr, 1994a; Tonkovich et Carr, 1994b; Bjorklund et al., 2001; Bjorklund et Carr, 2002]. Chaque colonne de séparation est précédée d'un réacteur où se déroule la réaction. Sur ces réactions, le gain en conversion peut atteindre 50% alors qu'un LMS entièrement réactif ne fonctionnerait pas à des températures suffisamment élevées pour effectuer la réaction.

LMSR de type Hashimoto (réaction d'isomérisation A↔B)

Lorsque la réaction est de type A↔B, un LMS entièrement réactif est difficilement exploitable. En effet, dans les zones où B est fortement concentré, il va réagir et reformer A. Le rendement et les puretés obtenues par un tel LMSR ne sont pas satisfaisants.

C'est le cas des réactions d'isomérisation. Pour la réaction d'isomérisation du glucose en fructose, Hashimoto (1983) a intercalé des réacteurs entre les colonnes d'un lit mobile simulé à trois zones (figure 4-12). Pour ne pas perdre en pureté, il a mis en place des réacteurs uniquement en zone 3. Ainsi, la zone 2 permet de séparer le fructose (comme dans un LMS non réactif), sans que celui-ci ne réagisse pour reformer du glucose. La zone 1 permet de récupérer le fructose séparé.

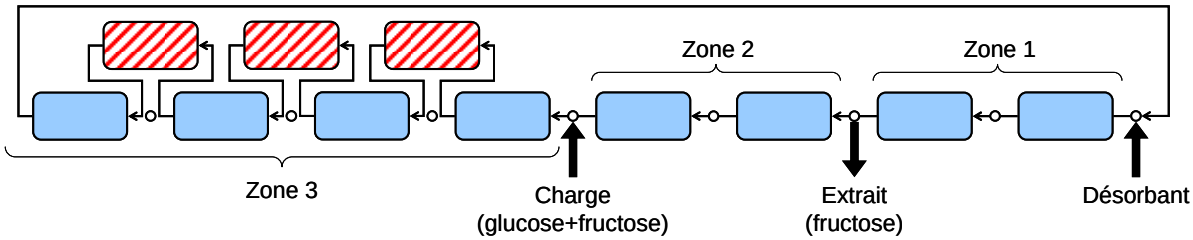


Figure 4-12 LMSR trois zones avec des réacteurs intercalés en zone 3 - : réaction, : adsorption. d'après [Borgues da Silva et al., 2006a]

La zone 3 permet de convertir le glucose en fructose. L'alternance de zones réactives et non réactives augmente le taux de conversion. Le principe est assez simple et pour l'expliquer nous considérerons que le régime périodique est atteint. La première colonne séparatrice reçoit un mélange proche de l'alimentation et déplace l'équilibre. Un mélange plus faible en fructose (que l'équilibre) va donc rentrer dans le premier réacteur. Il en ressort un mélange plus proche de l'équilibre (si le système est correctement dimensionné). Ce mélange passe alors dans la deuxième colonne de la zone 3 qui déplace à nouveau l'équilibre. Si le nombre de couples réacteur/lit d'adsorbant est suffisamment important, une part importante du glucose introduit a réagi en fin de zone 3 et on obtient des profils de concentrations semblables à ceux présentés sur la figure 4-13.

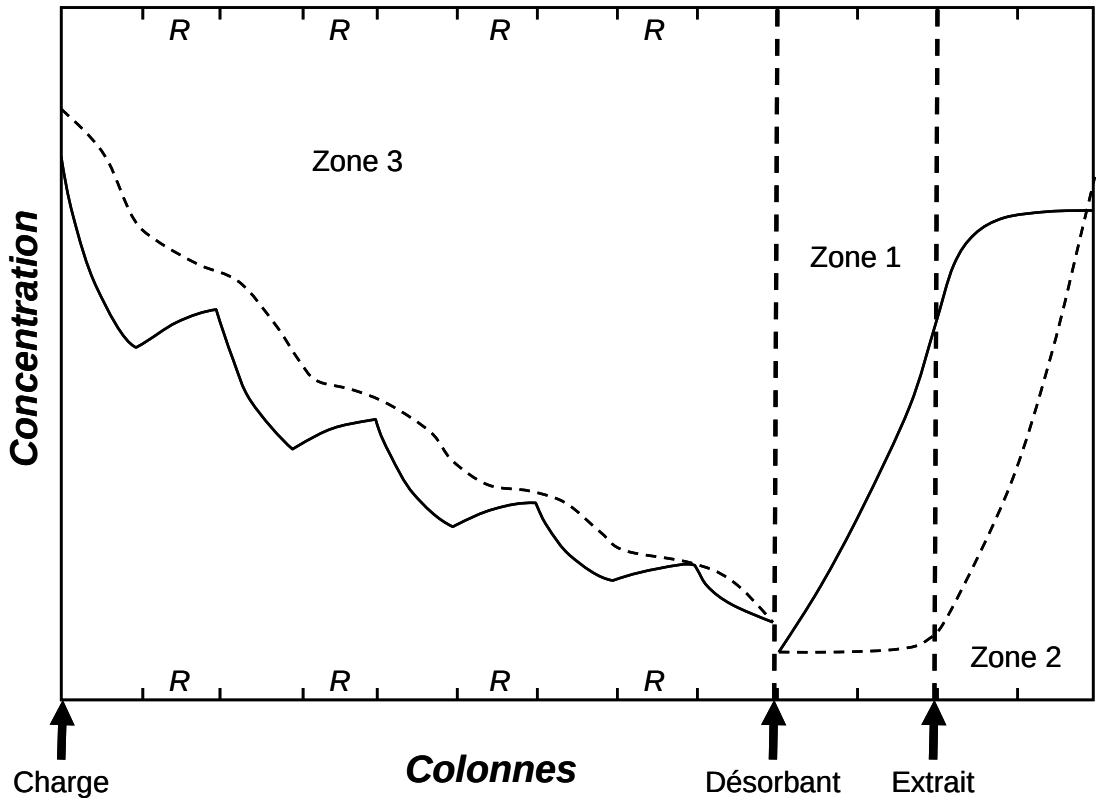


Figure 4-13 Profils de concentrations obtenus lors de la simulation d'une séparation réactive glucose/fructose effectuée avec un LMSR de type Hashimoto. D'après [Borgues da Silva et al., 2006a]

Les différentes publications donnent des puretés allant de 55% à 90% selon les spécifications demandées par l'industrie alimentaire [Hashimoto et al., 1993; Zhang et al., 2004; Borgues da Silva et al., 2006a; Borgues da Silva et al., 2006b].

Une configuration proche a été étudiée par simulation pour produire du paraxylène [Minceva, 2004]. Une quatrième zone a été cependant rajoutée afin d'obtenir un plus haut niveau de pureté et de réduire la consommation en désorbant (figure 4-14). Les résultats semblent intéressants puisque la production de PX en zone 3 a pu être réalisée en conservant une pureté de 99,9% dans l'extrait.

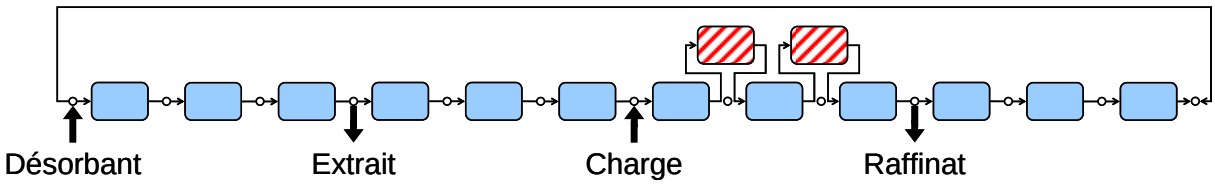


Figure 4-14 LMSR de type Hashimoto pour l'isomérisation et la séparation des xylènes - : réaction, : adsorption. D'après [Minceva et al., 2008]

Conclusion

Cette partie bibliographique nous a permis d'appréhender les enjeux liés à la production et à la transformation des xylènes à travers une présentation de leurs utilisations et des procédés de production. Nous avons d'abord vu que, si la consommation de xylène était en constante augmentation pendant ces dix dernières années, c'est en grande partie dû à la consommation de paraxylène. Or, les procédés de fabrication qui ont été recensés dans cette étude produisent des xylènes uniquement sous forme de mélange de C_8 aromatiques. Nous nous sommes donc penchés sur le principal moyen de séparer le PX de ses isomères: la séparation par adsorption.

Les différents processus pouvant être mis en jeu dans les procédés de séparation basés sur l'adsorption sont détaillés dans le deuxième chapitre de cette étude. Une variété importante de solides adsorbants permet de réaliser la séparation de nombreux mélanges. Une large gamme de modèles est décrite dans la littérature pour modéliser les équilibres d'adsorption et les phénomènes de transfert de matière intragranulaire. Le choix du modèle va dépendre des principaux phénomènes qui vont régir le procédé de séparation et de la précision nécessaire à la représentation de chaque phénomène.

Les procédés chromatographiques, qui représentent une part importante des procédés de séparation par adsorption, font l'objet d'une étude détaillée. Les procédés discontinus, qui sont à l'origine de la chromatographie et qui sont encore largement utilisés au niveau analytique, sont d'abord présentés afin de saisir les principes des procédés chromatographiques. Puis, les techniques utilisées pour réaliser ces séparations de façon continue sont traitées en détail. Le LMS, qui est notamment utilisé pour la séparation des xylènes, rend possible cette séparation en continu grâce à la simulation d'un contre-courant entre l'adsorbant et la phase extragranulaire. Différentes variantes de ces systèmes continus, élaborées afin d'obtenir des systèmes plus compacts et plus flexibles, sont passées en revue afin de dégager les systèmes expérimentaux potentiellement utilisables pour étudier les LMS et les LMSR.

Enfin, les principes et les différents procédés multifonctionnels qui intègrent une réaction au cœur d'un procédé de séparation ont été présentés. La hausse de la demande énergétique et l'augmentation des précautions environnementales poussent à l'étude de ces systèmes qui sont déjà utilisés dans de nombreux domaines (distillation réactive, extraction réactive, adsorption réactive, etc.). De nombreuses études portent notamment sur l'intégration de la réaction aux procédés de séparation de type LMS. Différentes configurations de LMSR sont utilisées selon le système étudié et les spécifications requises sur les produits.

L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie d'étude des procédés de LMSR appliqués à la production de PX. Cette méthodologie est basée sur l'utilisation d'un système expérimental simplifié et d'un ensemble de modèles représentant à la fois l'outil expérimental et l'outil industriel. Elle fait l'objet de la seconde partie de la thèse.

Partie 2 : Méthodes et outils d'étude du LMS et du LMSR

L'intégration d'une étape de séparation et d'une étape de réaction au sein d'une même unité permet de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction. Le déplacement de l'équilibre devrait entraîner une réduction du coût énergétique de séparation et de réaction. Son application au LMS montre des résultats intéressants dans différents cas comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique.

La production de paraxylène associe une étape de séparation par adsorption et une étape d'isomérisation. La séparation, effectuée par LMS, permet de récupérer du PX pur dans l'extrait et les autres C_8 aromatiques dans le raffinat. Ce flux de raffinat est isomérisé dans un réacteur en phase gaz puis recyclé vers l'unité de séparation (cf. figure 4-1). Il représente ainsi près de 75% de la charge du LMS à cause de l'équilibre thermodynamique d'isomérisation défavorable au PX.

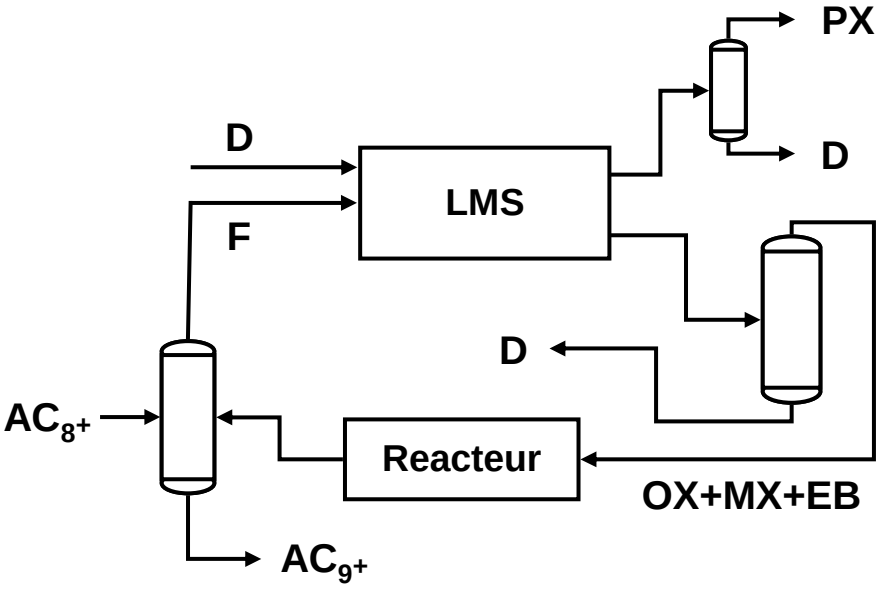


Figure 4-1 - Schéma détaillé d'une boucle aromatique utilisant un LMS pour la production de PX

Le schéma de production de PX semble convenir à ce type de procédé multifonctionnel. Il semble intéressant de pouvoir comparer les deux schémas de production, avec ou sans LMSR, afin d'évaluer le potentiel d'une telle unité pour la production de paraxylène.

Cependant, les LMSR sont des systèmes complexes dont l'étude nécessite des données expérimentales. Dans le cas du paraxylène, il est difficile d'obtenir des données expérimentales complètes en vue d'une extrapolation industrielle à cause de la taille du système pilote classique. L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie d'étude reposant à la fois sur des données expérimentales, fournies par un outil pilote simplifié, et sur un ensemble de simulateurs, validés par les résultats de l'outil pilote.

5 Un outil pilote simplifié pour l'étude du LMSR

La réaction d'isomérisation des xylènes est du type A↔B (avec A le paraxylène, préférentiellement adsorbé, et B les autres isomères). Nous avons vu lors de l'étude bibliographique que la configuration qui semble la plus adaptée est celle proposée par Hashimoto [Hashimoto et al., 1983] et reprise par Minceva [Minceva et al., 2007]. Des réacteurs catalytiques sont insérés entre les lits d'adsorption de la zone 3.

Une unité industrielle de séparation de PX en LMS comporte actuellement 24 lits de plusieurs mètres de diamètre et d'environ un mètre de haut. L'unité pilote actuellement utilisée à l'IFP pour étudier la séparation comporte 24 lits d'une hauteur proche de celle des lits industriels mais d'un diamètre réduit (environ 2 centimètres). Une unité de LMSR du même type devrait donc contenir 24 lits d'adsorbant et plusieurs réacteurs d'isomérisation.

La mise en place d'un tel pilote, ou l'adaptation du pilote déjà existant par ajout de réacteurs catalytiques ne sont pas des solutions expérimentales envisageables car les coûts de mise en œuvre et de fonctionnement seraient trop importants. Le choix s'est donc porté sur un système simplifié : le One-Column Réactif (OCR), dérivé du "One-Column Analog" d'Abunasser et al. (2003). Le concept de One-column, qui a été évoqué dans l'étude bibliographique, est présenté en détail dans la première partie de ce chapitre. Nous verrons ensuite l'intérêt de ce système pour l'étude des systèmes réactifs mais aussi les limitations que le système impose au cas réactif.

5.1 Le concept One-Column

Le OCR est basé sur le concept de One-Column (OC) qui permet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.3.1 de l'étude bibliographique, d'effectuer une séparation de type LMS avec un seul lit d'adsorbant [Abunasser et al., 2003; Abunasser et Wankat, 2004; Abunasser, 2005; Abunasser et Wankat, 2006].

Dans un LMS, tous les lits d'adsorbant sont identiques et interchangeables car chaque lit parcourt l'intégralité d'un cycle. Une fois le régime périodique établi, seule la place qu'occupe un lit d'adsorbant dans le cycle détermine son comportement, à savoir :

- la zone dans laquelle se trouve le lit (vitesse et profils de concentration provenant du lit amont)
- les points d'injection ou de soutirage, situés en amont ou en aval du lit.

C'est sur ce constat que repose le concept de One-column. Il est possible, en théorie, de reproduire une séparation de type LMS en reproduisant les conditions d'entrée du flux autour d'un seul et unique lit pour chaque étape du cycle. Dans le système OC, afin de reproduire l'ensemble des étapes sur l'unique colonne d'adsorption, les flux de sortie du lit sont stockés dans des bacs afin d'être réinjectés au cycle suivant.

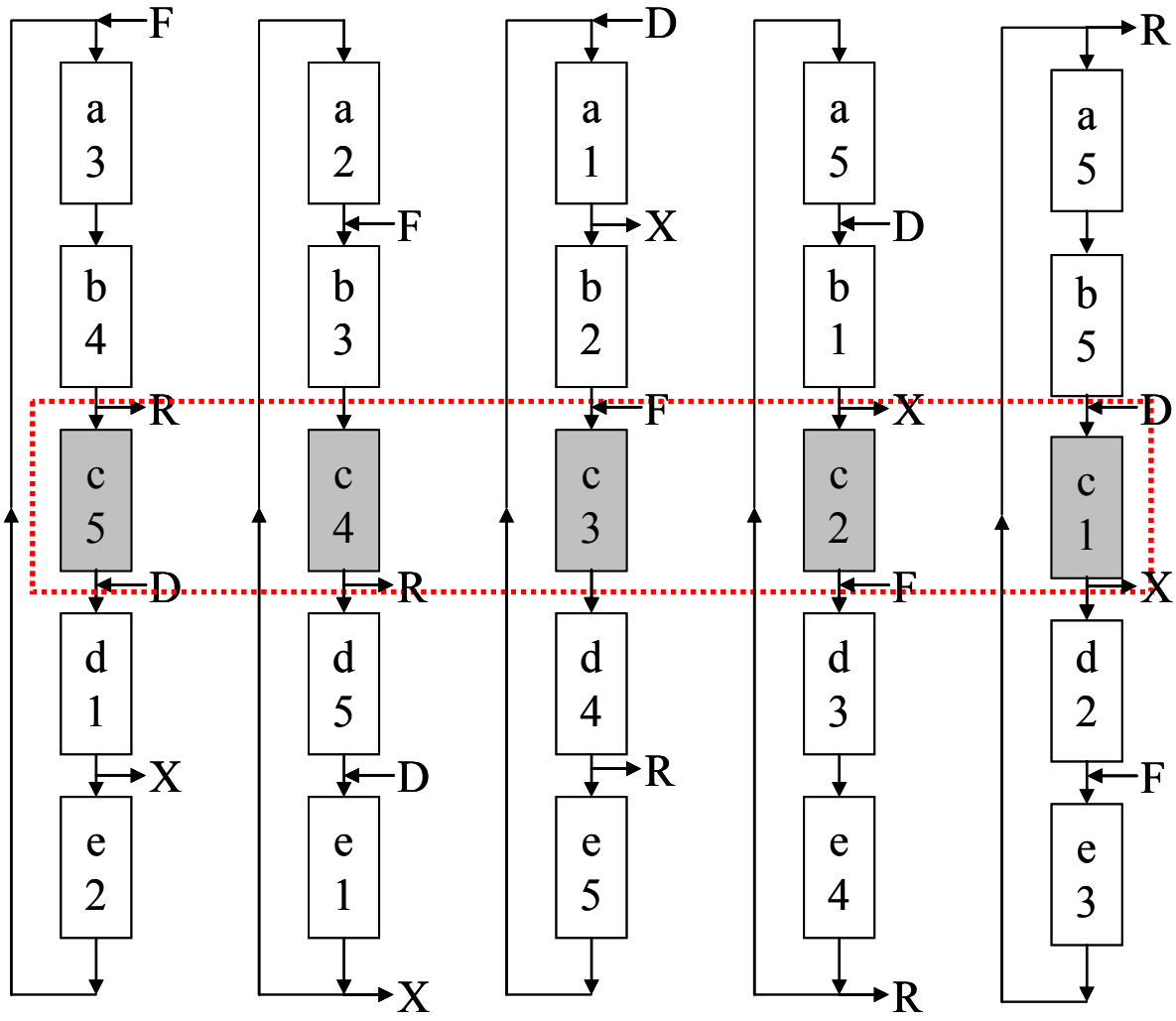


Figure 5-1 - Étapes d'un cycle complet de LMS à 5 lits de configuration 1-1-2-1

Pour expliciter le fonctionnement d'un One-column, déjà présenté dans le paragraphe 3.3.1 (figure 3-7), prenons l'exemple d'un LMS à cinq lits d'adsorbant : un dans les zones 1 (position *1*), 2 (position *2*) et 4 (position *5*) et deux en zone 3 (position *3* et *4*). On parlera par la suite d'une configuration 1-1-2-1. Un cycle complet d'une telle configuration de LMS comporte 5 étapes qui correspondent chacune à une position différente des points d'injection/soutirage autour des lits d'adsorbant (figure 5-1). A chaque étape, chaque lit est alimenté par le flux sortant du lit précédent auquel s'ajoutent ou se soustraient les éventuels flux d'injection/soutirage. Au fil des 5 étapes du cycle, chaque lit (noté *a* à *e* sur la figure 5-1) va occuper tour à tour l'ensemble des positions du cycle (numérotés *1* à *5* sur la figure 5-1).

Après un certain nombre de cycles, le procédé atteint un régime périodique (ou cyclic steady state, CSS) : l'évolution temporelle des profils de concentration (interne, en entrée et en sortie) de chaque lit d'adsorbant dépend uniquement de la position qu'il occupe dans le cycle. Concrètement, les profils de concentration en sortie du lit *a* lors de la première étape seront identiques à ceux du lit *b* lors de la seconde étape, à ceux du lit *c* lors de la troisième étape, etc.

Le OC reproduit le régime périodique d'un LMS avec un seul lit d'adsorbant. Ce lit va occuper tour à tour les différentes positions qu'un lit occuperait dans un cycle de LMS. Les interactions avec les autres colonnes sont reproduites en récupérant le flux de sortie du lit dans des bacs de stockage. Le contenu de ces bacs est réinjecté périodiquement dans le lit pour recréer le cycle de LMS.

L'unique lit d'adsorbant va remonter le cycle pour simuler le contre-courant, comme il le ferait s'il était intégré à un cycle complet de LMS. Il va se retrouver d'abord en position *n* puis en position *n-1*, etc. Le flux sortant du lit en position n est récupéré dans le bac *n*. Il sera réinjecté dans le cycle suivant lorsque la colonne sera en position *n+1*. La figure 5-2 montre les étapes d'un cycle de OC complet de même configuration que le LMS présenté précédemment. Le lit d'adsorbant se retrouve dans les mêmes positions que le lit *c* de la figure 5-1 (ligne pointillée rouge sur la figure 5-1).

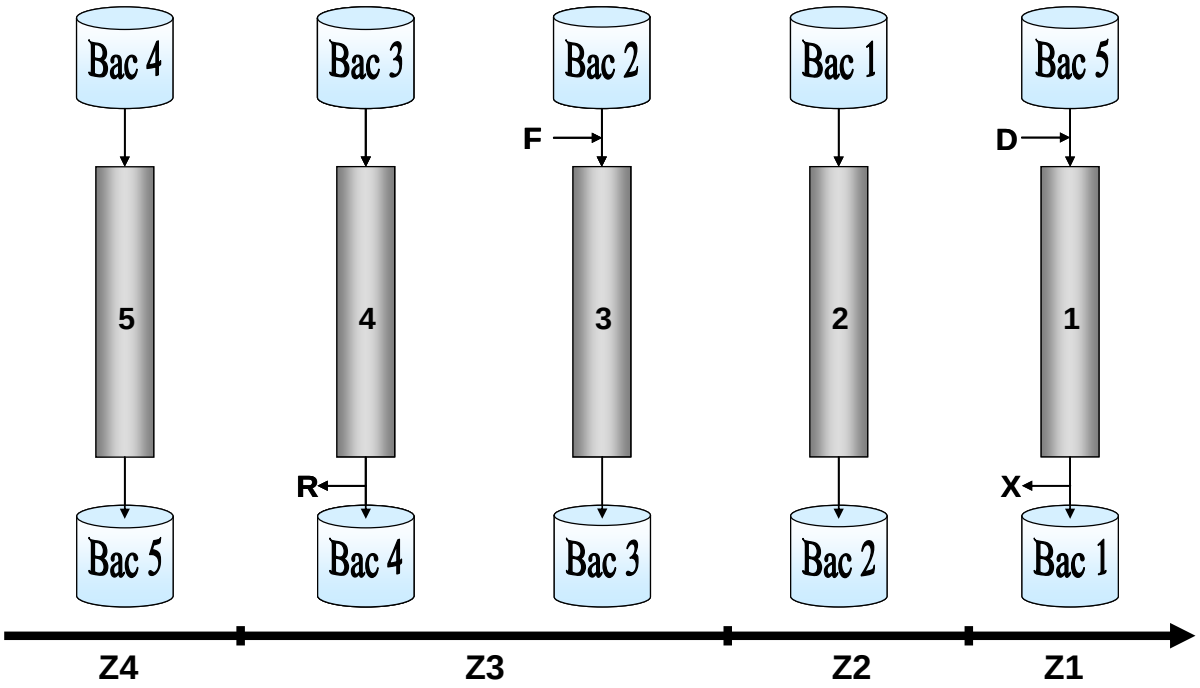


Figure 5-2 – Représentation dans le temps des étapes d'un cycle de One-column pour l'étude d'un LMS (configuration 1-1-2-1)

Après un certain nombre de cycles, un régime périodique est atteint. Si les profils de concentration sont conservés dans les bacs (pas de mélange, les bacs ont un fonctionnement piston), le régime périodique d'un OC est identique à celui d'un LMS de même configuration. C'est le principe du Single-Column, déjà évoqué dans le paragraphe 3.3.2 [Mota et Araùjo, 2005]. Tout comme dans un LMS, les profils de concentration ne dépendent que de l'environnement du lit (débits et compositions des flux entrants) et donc de sa position dans le cycle. Le régime périodique est ainsi reproduit avec une seule colonne et un ensemble de bacs de stockage. Il semble difficile de conserver les profils de concentration dans les bacs, ce qui risque de provoquer une baisse de performance [Abunasser et Wankat, 2004]. Une augmentation du nombre de bacs peut limiter cette baisse de performances [Abunasser et Wankat, 2006].

Malgré tout, le régime périodique d'un OC reste proche de celui d'un LMS. Les similitudes de fonctionnement entre un OC et un LMS nous font penser que l'étude d'un système OC doit permettre d'obtenir de nombreuses informations concernant le LMS équivalent. L'autre avantage de ce système est sa facilité d'extension aux cas réactifs, ce qui devrait permettre l'étude des LMSR pour la production de PX.

5.2 Extension du concept One-column pour l'étude du LMSR

L'outil expérimental OC a été conçu afin d'effectuer des séparations de type LMS. L'objectif étant d'étudier aussi les systèmes LMSR, le système original a dû être adapté.

5.2.1 Concept de One-column réactif

Pour étudier le schéma de LMSR adapté à la production de PX, il faut intercaler des réacteurs dans les zones 3 et/ou 4 (effectuer la réaction en zone 1 ou en zone 2 polluerait l'extrait). Le système OC permet de le faire assez facilement en mettant en série un réacteur derrière l'unique lit d'adsorbant afin d'effectuer les étapes réactives (zones 3 et/ou 4). Un court-circuit permet d'effectuer les étapes non réactives (zone 1 et 2). La figure 5-3 montre les différentes étapes d'un cycle complet de OCR (One-Column Réactif) pour une configuration 1-1-2+1-1 (même configuration que sur l'exemple non réactif du paragraphe 5.1, mais avec un réacteur entre les deux lits d'adsorbant de la zone 3).

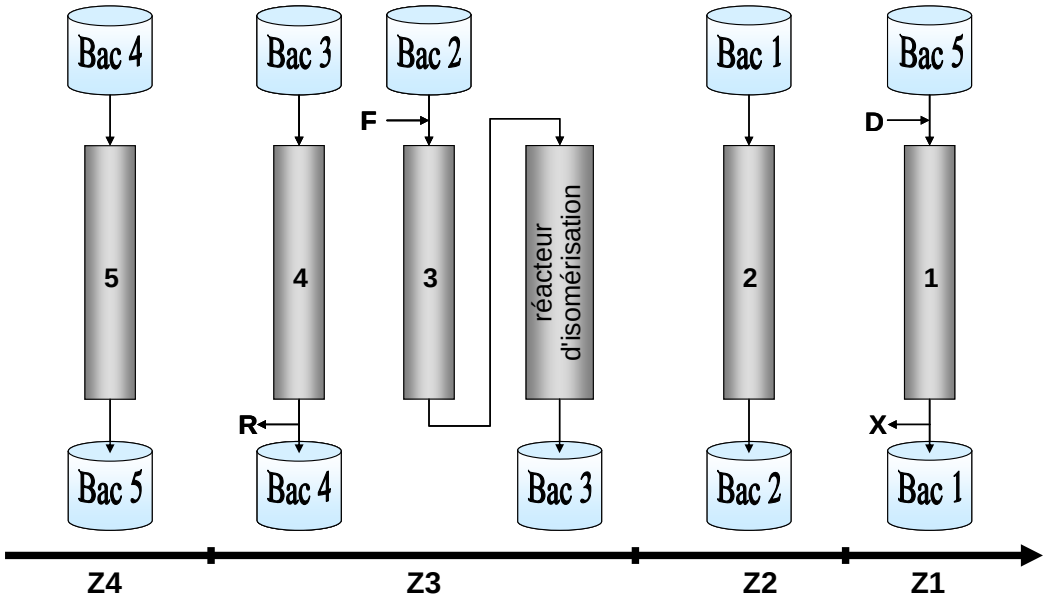


Figure 5-3 Représentation dans le temps des étapes d'un cycle de One-column réactif pour l'étude d'un LMSR (configuration 1-1-2+1-1)

Un schéma de principe de l'unité OCR est présenté sur la figure 5-4. Comme avec le système OC, une gestion adéquate des bacs et des points d'injection/soutirage permet de reproduire un régime périodique proche de celui d'un LMSR.

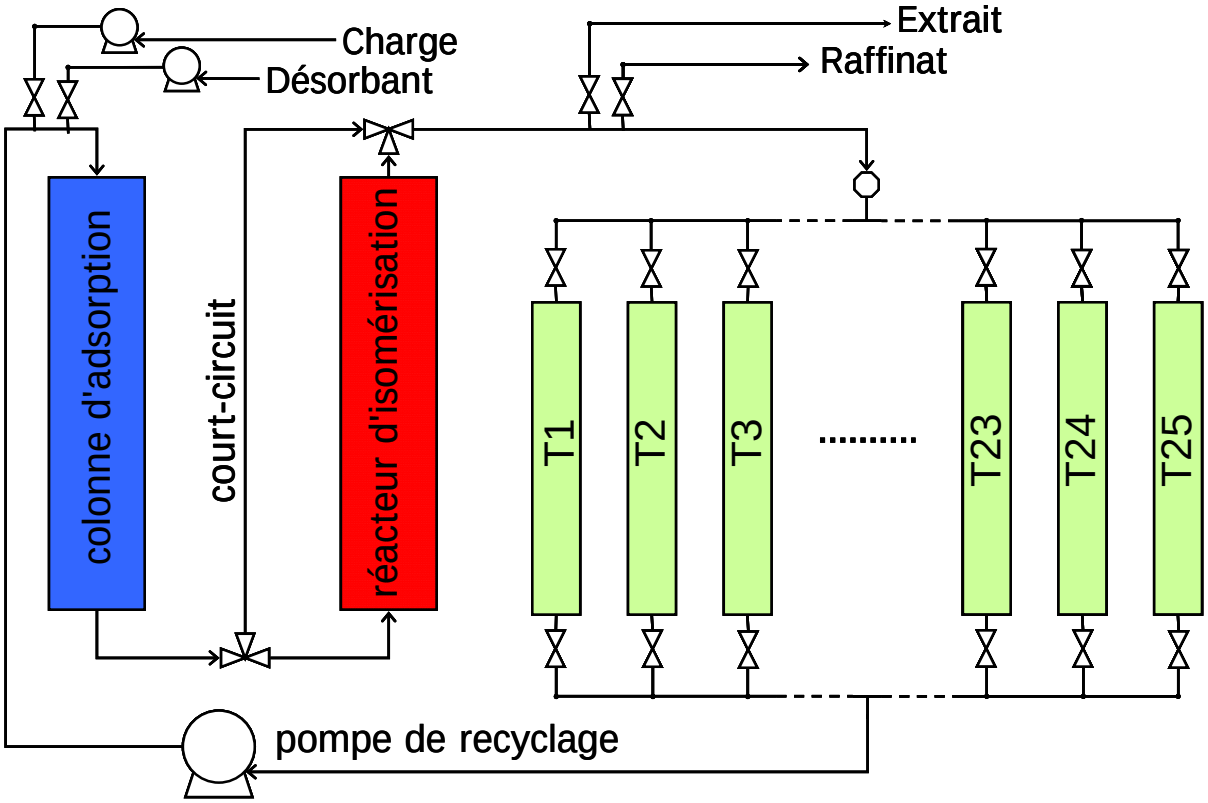


Figure 5-4-Schéma de principe de l'unité One-column réactif

5.2.2 Limitations

Cette unité OCR ne permet pas, en l'état, de reproduire toutes les configurations possibles de LMSR. Elle va fonctionner comme une unité de LMSR qui possèderait un réacteur pour chaque lit d'adsorbant, chaque réacteur ne pouvant être relié qu'à un lit d'adsorbant. Le réacteur reste inactif pendant que le lit d'adsorbant correspondant est dans une zone non réactive. La configuration présentée en figure 5-3 comprendrait 5 réacteurs (figure 5-5).

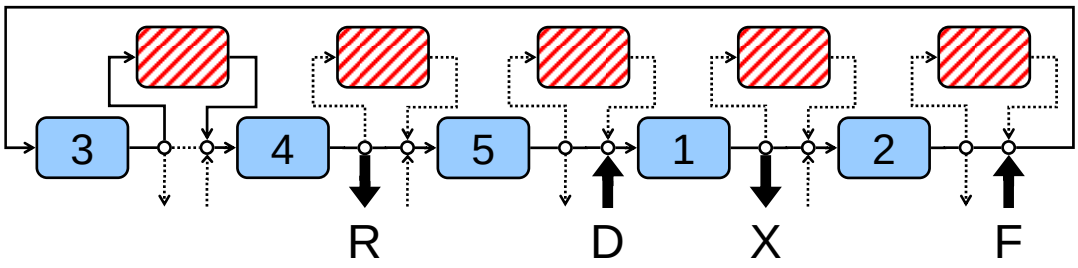


Figure 5-5-Schéma de principe d'un LMSR pouvant être étudié grâce au pilote OCR (▪▪▪ lignes non utilisées, ▬ lignes utilisées, : réaction, : adsorption)

D'autres configurations sont envisageables. On peut imaginer que les réacteurs de la zone 3 se déplacent en même temps que les points d'injection/soutirage. Dans la configuration présentée en figure 5-3, un seul réacteur serait alors nécessaire (figure 5-6).

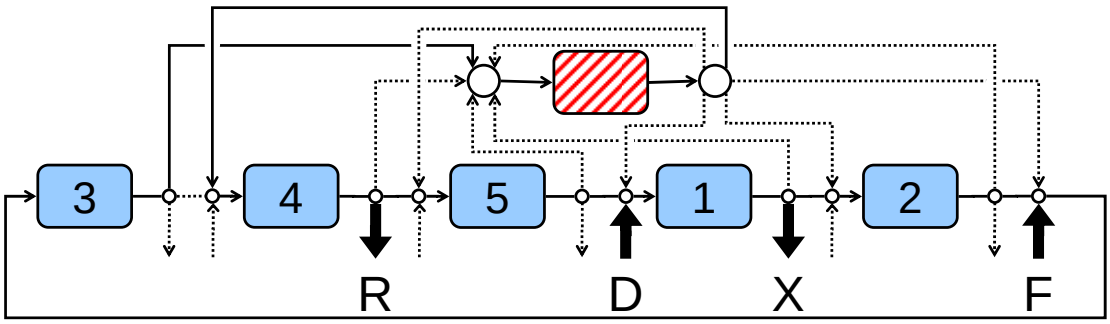


Figure 5-6-Schéma de principe d'un LMSR utilisant un nombre minimal de réacteur (▪▪▪ lignes non utilisées, ▬ lignes utilisées, : réaction, : adsorption)

Le OCR risque d'avoir des performances dégradées par rapport au LMSR à cause des phénomènes de mélange dans les bacs de stockage. Le nombre de bacs de stockage ne pouvant pas être augmenté infiniment, une modélisation des phénomènes sera nécessaire afin d'évaluer les performances du LMSR à partir des données expérimentales obtenues sur le pilote One-column réactif.

5.3 Conclusion

Le principe du One-column est simple : effectuer une séparation de type LMS avec un seul lit d'adsorbant. Ce concept, qui a été validé par simulation sur différents systèmes [Abunasser et al., 2003; Abunasser et Wankat, 2004; Abunasser, 2005; Abunasser et Wankat, 2006], utilise un unique lit d'adsorbant et un système de recyclage des effluents dans des bacs de stockage.

Ce système est plus compact et utilise une quantité d'adsorbant plus faible et représente théoriquement le cycle d'un système LMS. Il présente aussi l'avantage d'être plus facilement étendu au cas des LMSR. L'utilisation d'un unique réacteur doit permettre de reproduire des configurations à plusieurs réacteurs.

Cet outil expérimental est plus compact qu'un système multi-lits complet. Il va être utilisé pour étudier les systèmes de type LMS et LMSR. En théorie, le régime périodique atteint est proche de celui d'un LMS(R) et ce système devrait réagir de la même façon qu'un LMS(R).

Cependant, les différences entre les deux systèmes restent importantes. Pour estimer les performances atteignables par un système industriel, il est nécessaire de modéliser finement les phénomènes d'adsorption et de diffusion afin de simuler le pilote OCR et les unités industrielles de LMSR. Pour ce faire, nous allons utiliser les modèles et les simulateurs présentés dans la suite de cette partie.

6 Outils pour l'étude du LMSR par simulation

Les résultats expérimentaux obtenus en LMS nécessitent généralement d'être adaptés pour estimer les performances des systèmes industriels. C'est d'autant plus vrai dans le cas de la séparation des xylènes où les technologies utilisées à l'échelle pilote (où plusieurs lits reliés par des lignes) et au niveau industriel (où un seul adsorbeur compartimenté est utilisé) sont différentes comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.5. Des simulateurs doivent être utilisés pour prévoir les performances industrielles.

De par la spécificité du système expérimental que nous allons utiliser, les résultats expérimentaux seront plus éloignés des performances d'un LMS industriel que lors de l'utilisation d'un pilote LMS classique.

Même avec un nombre de bacs important, les performances risquent d'être trop éloignées de celles d'un procédé complet de LMS(R) (Lit Mobile Simulé Réactif ou non) pour pouvoir être exploitées de manière précise. Les simulations publiées montrent que les résultats du système OC seront différents de ceux d'un procédé industriel [Abunasser et Wankat, 2004]. Plusieurs outils de simulation sont donc développés pour pouvoir utiliser les résultats expérimentaux afin d'estimer les performances atteignables au niveau industriel.

Deux types de simulateurs ont été développés : l'un représentant les systèmes de type OC(R) (One-column réactif ou non), l'autre représentant les systèmes de type LMS(R). Tous reposent sur le même modèle de lit d'adsorption présenté dans le paragraphe 6.1. Les différents simulateurs développés pour chaque système sont présentés rapidement à la suite du modèle de colonne d'adsorption. Une présentation détaillée est fournie dans l'annexe A.

6.1 Modélisation et simulation d'une colonne d'adsorption

Tous les simulateurs utilisés dans cette thèse reposent sur un unique modèle de lit d'adsorption qui est décrit dans ce paragraphe.

6.1.1 Modélisation

Le modèle prend en compte trois échelles présentes dans notre système : l'écoulement de la phase fluide entre les grains d'adsorbant (phase extragranulaire), le transport des molécules à travers le grain d'adsorbant (diffusion dans les macropores) et enfin le transport dans les cristaux d'adsorbant (diffusion microporeuse). Ces trois modèles sont interconnectés via les flux échangés entre les différentes phases. A ces trois phénomènes de transport est ajouté un modèle d'équilibre d'adsorption.

L'adsorption est habituellement un phénomène exothermique. Dans le cas de la séparation des xylènes, l'adsorbant est saturé en permanence et les adsorbats présentent des capacités d'adsorption et des enthalpies d'adsorption très proches. L'échange de molécules peut donc être considéré isotherme.

Le procédé se déroulant en phase liquide et les constituants possédant des capacités d'adsorption et des densités proches, les vitesses sont considérées constantes le long du lit

d'adsorbant. La porosité, la forme et la répartition des particules sont considérées homogènes dans tout le lit d'adsorbant. La dispersion radiale et les pertes de charges sont négligées.

Un modèle d'écoulement piston, couplé à un schéma de discrétisation dispersif permettant de prendre en compte une dispersion axiale, est utilisé pour décrire la phase extragranulaire. Les phénomènes de transport en phase intragranulaire, décrits dans le chapitre 2 de la partie bibliographique, sont modélisés par un double LDF [Mendes et al., 1995]. Enfin, l'isotherme d'adsorption est modélisée par une loi du type Langmuir étendue an cas multi-constituants.

Les différentes équations du modèle donnent un ensemble d'équations algébro-différentielles qui est détaillé dans l'annexe A. Ce modèle de lit d'adsorbant permet de simuler une colonne d'adsorption.

6.1.2 Simulation

Les équations aux dérivés partielles sont transformées en un système d'équations différentielles ordinaires grâce à une discrétisation spatiale le long de la colonne. Un schéma volume fini simple amont a été employé de manière à introduire une dispersion numérique de l'ordre de grandeur de la dispersion axiale. L'équation (6-1) nous donne la relation entre le nombre de réacteurs parfaitement agités (RPAC) et le Peclet du système [Villermaux, 1993]. L'usage de cette méthode permet d'obtenir une matrice jacobienne bande et d'éviter la résolution des équations différentielles du second degré. Le temps de calcul nécessaire à la résolution du système s'en trouve largement réduit.

$$Pe = 2\left(N_{RPAC} - 1\right) \tag{6-1}$$

Le solveur Dassl est utilisé pour la résolution du système. Basé sur l'algorithme de Petzold-Gear, il est largement utilisé pour résoudre ce type de système et présente l'avantage d'être directement implémenté dans le logiciel libre Scilab. Ce logiciel a été utilisé pour programmer les différents simulateurs utilisés dans cette thèse.

La résolution des systèmes est détaillée en annexe B.

6.2 Modélisation et simulation du système OC(R)

Le simulateur de OC(R) fonctionne exactement comme le système théorique présenté dans l'étude bibliographique et dans le chapitre précédent. On ne considère qu'une seule colonne. L'état final de la colonne à la fin d'une étape (profils de concentration en phase extragranulaire et dans le solide) est utilisé comme état initial de l'étape suivante. Les profils de sortie de la colonne sont stockés pour être utilisés comme flux entrant au cycle suivant.

Différents modèles sont utilisés pour représenter le mélange dans les bacs :

- un modèle basé sur le concept OC
- un modèle plus proche du concept SC.

6.2.1 Modèle basé sur le concept OC

Dans ce cas, les concentrations de sortie sont intégrées directement par le solveur et les profils de concentration moyennés sont redistribués dans les différents bacs de stockage. Les profils dans les bacs de stockage sont considérés comme étant parfaitement homogènes.

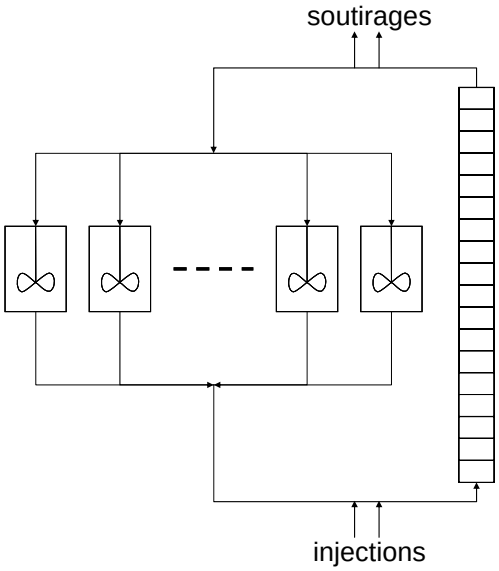


Figure 6-1-Schéma du simulateur sans prise en compte des volumes non sélectifs présents entre la colonne et les bacs de stockage et considérant un mélange parfait dans les bacs de stockage

Les volumes entre la colonne et les bacs de stockage peuvent être pris en compte en augmentant la fraction de vide et le diamètre de la colonne d'adsorption. Pour intégrer la réaction, le contenu de chaque bac est modifié grâce au modèle d'isomérisation lorsque le passage dans le réacteur doit être simulé.

6.2.2 Modèle basé sur le concept SC

Les profils de concentrations sont cette fois conservés en sortie de la colonne et seulement stockés dans un vecteur.

Avant d'être réinjectés dans la colonne, les flux passent par une cascade de réacteurs parfaitement agités continus dont le nombre variable permet de générer plus ou moins de dispersion en amont de la colonne afin de tenir compte d'un éventuel phénomène de mélange (cas du OC). Ce simulateur se rapproche du Single-column proposé par Mota et Araùjo [Mota et Araùjo, 2005] pour atteindre plus rapidement le CSS d'un LMS.

La réaction quant à elle est simulée en employant un modèle analytique simplifié détaillé dans l'annexe B. Avant d'être stockés, les profils de concentration de sortie de la colonne sont convertis à l'aide de ce même modèle pour les deux simulateurs de OCR.

Le premier simulateur a servi à l'étude théorique du One-column mais aussi au développement du pilote. Le deuxième simulateur se rapproche plus de l'unité (prise en compte plus réaliste des volumes morts et de la dispersion de l'unité). Les résultats des deux simulateurs sont comparés aux résultats expérimentaux du pilote afin de régler différents paramètres qui sont ensuite testés dans un modèle multi-colonnes de LMS(R).

6.3 Modélisation des systèmes de type LMS(R)

Les paramètres déduits des résultats du simulateur OC(R) et intégrés aux simulateurs de LMS(R) doivent donner une idée précise des performances atteignables par un procédé industriel. Deux types de modèles ont été développés en parallèle pour simuler les procédés de type LMS(R). Les modèles de type LMV équivalent, où la circulation du solide est réelle et où les points d'injection/soutirage sont fixes, et ceux, de type LMS, qui reproduisent le fonctionnement réel d'un LMS (plusieurs lits séparés et commutation des points d'injection/soutirage).

6.3.1 Modélisation et simulation des LMS(R) par un LMV(R) analogue

Pour le simulateur de type LMV(R) analogue, l'ensemble des lits d'adsorption est simulé en même temps mais les points d'injection/soutirage sont fixes. Les modèles des phases extragranulaire et macroporeuse sont modifiés pour prendre en compte la vitesse de circulation du solide. Cette vitesse, ainsi que la vitesse de la phase liquide, sont calculées à partir des débits utilisés en LMS(R) (cf. § 3.2.2). Ce modèle continu permet d'estimer les performances des LMS(R) en réduisant fortement les temps de calcul. Dans le cas où le nombre de colonnes est suffisamment important et que le temps de commutation est suffisamment court, les performances de ce type de simulateur se rapprochent convenablement des simulateurs LMS(R) [Schmidt-Traub et Strube, 1996; Lode et al., 2003]. Le temps de calcul étant relativement court, ces simulateurs sont souvent utilisés pour prérégler les procédés LMS(R). Ce simulateur est notamment utilisé dans cette thèse pour trouver les zones de fonctionnement des systèmes étudiés.

Dans le cas d'un système réactif, le modèle de réaction employé est identique à celui utilisé pour les simulateurs OCR. Bien qu'il ne soit pas dynamique (modèle analytique basé sur des résultats en régime permanent), il est adapté au LMVR puisqu'on ne s'intéresse qu'au régime établi du LMV(R).

Les modèles de type LMV(R) analogues sont toutefois moins précis que les modèles de type LMS(R) qui décrivent exactement ce qui se passe dans un système LMS(R) cyclique.

6.3.2 Modélisation et simulation des LMS(R) par un modèle classique de LMS

Dans les simulateurs de type LMS(R), l'ensemble des lits d'adsorbant forme un système unique. Puis les entrées/sorties sont commutées et le système est à nouveau résolu. Les flux de sortie de chaque lit servent de flux d'entrée au lit suivant auxquels s'ajoutent ou se soustraient les flux d'injection/soutirage. Le procédé est répété jusqu'à l'obtention du régime périodique. Il est plus long d'atteindre ce régime périodique que le régime permanent du LMV(R) analogue car le solveur doit être relancé entre chaque commutation. Cependant, le fonctionnement, beaucoup plus proche de celui d'un LMS(R) réel, permet d'avoir des performances beaucoup plus proches que le simulateur LMV(R) analogue équivalent.

L'association de ces simulateurs et du système expérimental donne une méthodologie complète d'étude des procédés LMS(R) qui est résumée dans le prochain paragraphe.

Conclusion : Une nouvelle méthodologie d'étude des LMS(R)

Cette méthodologie d'étude des LMS(R) repose donc sur 3 types d'outils :

- un outil expérimental simplifié : le pilote One-column réactif
- des simulateurs One-column (réactif et non réactif) validés par les résultats expérimentaux du pilote
- des simulateurs LMS (réactif et non réactif) validés par extrapolation des résultats du système One-column.

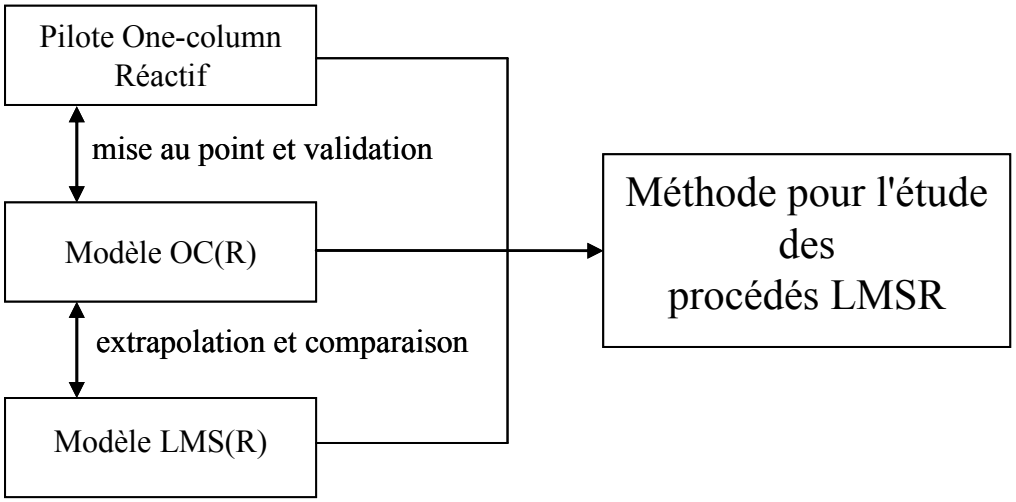


Figure 6-1 - Méthode d'étude des LMS

Cette méthodologie, résumée sur la figure 6-1, est appliquée dans ce travail à la production du paraxylène. L'ensemble des outils a d'abord été utilisé pour étudier la séparation des C_8 aromatiques sans réaction.

Partie 3 : Étude du procédé LMS par l'approche One-column

L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie d'étude des procédés de type LMS(R) grâce à l'utilisation du concept de One-column. L'originalité de cette nouvelle méthode repose sur l'utilisation d'un nouvel outil expérimental: l'unité One-column réactif. Cette unité est basée sur le concept de One-column décrit précédemment.

Ce concept relativement récent n'a, à notre connaissance, jamais été testé au niveau expérimental. Il a été conçu comme un outil de production flexible préconisé pour les unités de faible capacité et à production variable. A ce titre, il n'a jamais été étudié pour la séparation des C_8 aromatiques.

Afin de vérifier la validité du concept et la pertinence de la méthode envisagée dans le cas de la production de PX, nous allons d'abord étudier la séparation sans la réaction. Étudier la production de PX par LMS requiert des résultats expérimentaux relativement compliqués à acquérir du fait:

- du nombre important de lits d'adsorbant nécessaire (24 dans tous les systèmes industriels actuels)
- des niveaux de performances imposés (pureté et rendement élevés).

Disposer d'un outil plus simple à opérer pour étudier ce système paraît très intéressant mais la dégradation évoquée par les études publiées précédemment sur ce système risque de poser problème au vu des niveaux de performances nécessaires.

Dans un premier temps, l'intérêt du concept OC dans le cadre de l'étude de la séparation du PX par LMS va être évalué à l'aide d'un modèle théorique du système OC. Les résultats obtenus avec les deux systèmes vont être comparés puis la sensibilité du système OC à différents paramètres clés du LMS va être analysée.

Ensuite, après une rapide présentation de l'unité, les tests expérimentaux, effectués sur l'unité One-column réactif en mode séparation seule, vont être présentés et analysés. Enfin, l'unité sera modélisée afin de voir comment les tests expérimentaux peuvent être exploités et améliorés.

7 Étude par simulation du système One-column

Les outils développés durant cette thèse ont pour objectif l'étude des LMSR mais sont aussi a priori adaptés à l'étude des LMS non réactifs. Les premiers tests ont été effectués en séparation seule afin de vérifier si cette méthode, basée sur le système One-column, est pertinente dans le cadre de l'étude de la séparation du PX par un procédé d'adsorption multicolonnes.

Ce premier chapitre concernant l'étude en séparation seule est théorique et menée par simulation. Il s'agit d'abord de comparer le système OC à un procédé classique de LMS puis de voir comment réagit ce système par rapport à certains paramètres clés dictant les performances de la séparation des C_8 aromatiques.

7.1 Comparaison des différents systèmes par simulation

Cette étude du système One-column est effectuée avec un simulateur basé sur un modèle théorique de OC. Ce modèle est basé sur un mélange parfait des effluents stockés dans les bacs et ne prend pas en compte les volumes compris entre la colonne et les bacs de stockage. Il est détaillé dans l'annexe B.

Les résultats de simulation obtenus vont, dans un premier temps, être comparés au simulateur LMS afin de mesurer les différences de performances entre les deux systèmes. Ensuite, une étude paramétrique est effectuée afin d'évaluer la sensibilité du système OC aux différents paramètres qui rentrent en jeu dans la séparation du PX par LMS.

7.1.1 Comparaison LMS/OC

Paramètres et critères utilisés pour la comparaison des systèmes

La séparation des xylènes par LMS a été largement étudiée et développée suite à son succès industriel. De nombreux articles ont été publiés et, dans ce chapitre, les paramètres du solide adsorbant testés dans nos simulateurs, et présentés dans le tableau 7-1, sont tirés d'une publication récente qui présente la modélisation d'un système industriel [Minceva et Rodrigues, 2002]. Comme ils ne considèrent pas de phase macroporeuse dans leur modèle, une résistance macroporeuse de 2000 min^{-1} est utilisée dans le nôtre et les porosités du lit et des macropores sont adaptées.

Tableau 7-1 Paramètres de l'adsorbant utilisés dans les modèles

Paramètres de l'adsorbant		
b_{PX}	1,0658	m^3/kg
b_{MX}	0,2299	m^3/kg
b_{OX}	0,1884	m^3/kg
b_{EB}	0,3067	m^3/kg
b_{PDEB}	1,2935	m^3/kg
q_{sat}	0,1303	kg/kg
k_c	2	min^{-1}
k_m	2000	min^{-1}
ρ	1390	kg/m^3
ε_{grain}	0,37	

Les données géométriques de l'unité ont été choisies afin de se rapprocher de celles des unités industrielles (tableau 7-2).

Tableau 7-2 Paramètres géométriques et configuration du LMS

Paramètres géométriques et configuration du LMS		
D_{ax}	$2,10^5$	m^2/s
ε	0,32	
nombre de lits	24	
hauteur des lits	1,1	m
diamètre des lits	4	m
temps de commutation	69,6	s
configuration des lits	6-9-6-3	

Le système est défini par quatre débits liquide : trois débits d'entrée et de sortie et un débit de zone qui dans notre cas est celui de la zone 4 (Q_{Z4}). Dans les simulateurs, ce sont les débits d'extrait, de charge et de désorbant qui sont spécifiés. Vu que les débits sont considérés comme constants dans chaque zone, le débit de raffinat peut être déduit grâce au bilan volumique. Ces quatre débits sont ajustés pour régler le LMS et obtenir les performances requises. A ces débits liquides, il faut ajouter le temps de commutation qui, associé au volume d'un lit d'adsorbant, nous donne le débit de solide du LMV équivalent. Le temps de commutation a été fixé à 69,6 s, soit la valeur utilisée par Minceva lors des tests effectués avec l'adsorbant considéré dans ce paragraphe [Minceva et Rodrigues, 2002].

Afin de comparer les performances des différents systèmes, les critères de performance suivants vont être pris en compte : la pureté en PX, le rendement en PX, la productivité et la consommation de désorbant. Le rendement en PX correspond à la quantité de PX dans l'extrait sur la quantité totale de PX introduite dans le système (équation (7-1)). La pureté est un critère donnant le pourcentage de PX contenu dans l'extrait une fois que celui-ci est

débarrassé du désorbant par distillation (équation (7-2)). La productivité et le taux de désorbant rendent compte de l'efficacité du système en indiquant la quantité de désorbant et d'adsorbant nécessaire pour produire une certaine quantité de PX (équations (7-3) et (7-4)).

$$RDTPX = \frac{x_{PX}^{X} Q_X}{x_{PX}^{F} Q_F} \cdot 100 \tag{7-1}$$

$$PUR = \frac{x_{PX}^{X}}{x_{PX}^{X} + x_{MX}^{X} + x_{OX}^{X} + x_{EB}^{X}} \cdot 100 \tag{7-2}$$

$$PROD = \frac{x_{PX}^{X} Q_X C_{totale}}{V_{colonne} N_{colonne}} \cdot 100 \tag{7-3}$$

$$TD = \frac{x_{PX}^{X} Q_X}{Q_F} \tag{7-4}$$

Outre les performances, les profils de concentration le long de l'adsorbeur sont aussi observés lors de l'étude du LMS. Ils permettent de vérifier l'efficacité de chaque zone et de déterminer la provenance des problèmes de réglages.

En OC, les profils de concentrations de l'unique colonne sont présentés sous la même forme que les profils de concentration du LMS correspondant en alignant les profils des étapes successives.

Les profils de concentration, associés aux critères de performance, vont permettre une comparaison objective des résultats obtenus en simulation sur les systèmes OC et LMS.

Comparaison des performances et des profils à débits similaires

Les débits utilisés pour cette première comparaison (tableau 7-3) ont été choisis afin d'atteindre une pureté commerciale (99,7%) et un rendement proche de ceux obtenus habituellement dans l'industrie (96%). Ces débits sont cohérents avec ceux présentés par Minceva et Rodrigues dans la publication d'où sont tirés les paramètres du solide [Minceva et Rodrigues, 2002].

Tableau 7-3 Débits utilisés pour la comparaison des deux systèmes

Débits (m^3/h)	
Q_F	93
Q_D	131
Q_X	89.58
Q_R	134.4
Q_{Z4}	407.8

Ces débits ont été testés dans le simulateur OC et dans le simulateur LMS. Le simulateur OC a d'abord été utilisé avec 1 bac par étape.

Les résultats de ces simulations montrent que les profils de concentrations obtenus en OC ressemblent à ceux obtenus en LMS (figure 7-1) mais que les performances sont nettement moins bonnes en OC (cf. tableau 7-4). La pureté n'atteint que 90,93% et le rendement 91,55%.

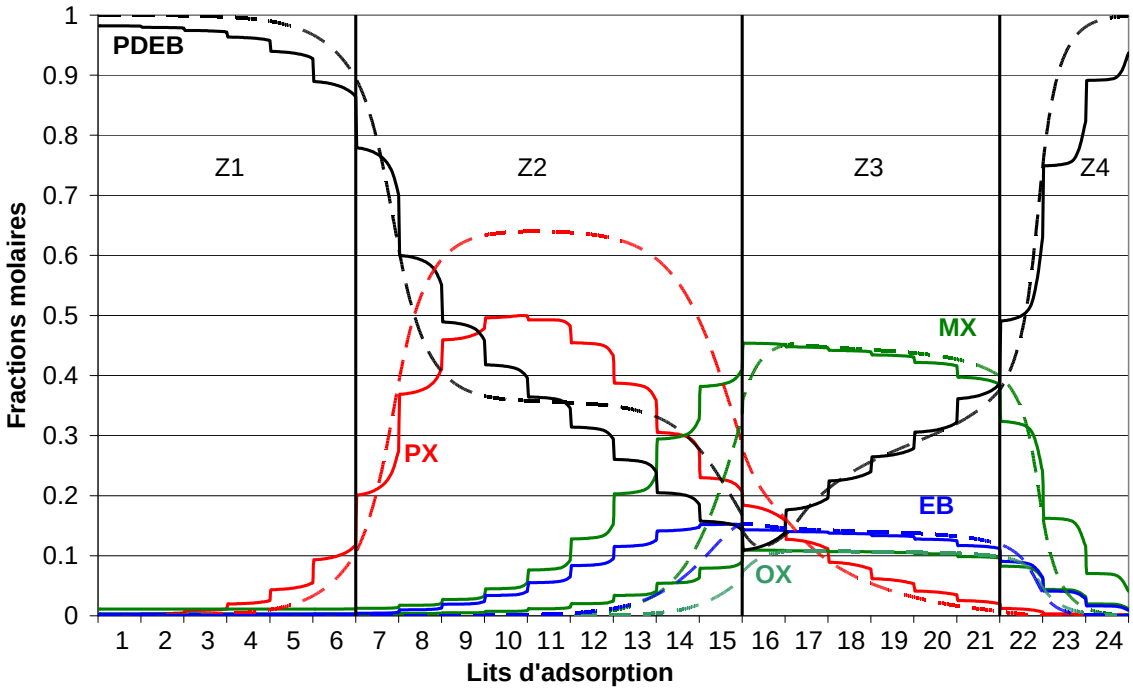


Figure 7-1 Comparaison des profils de concentration en LMS et en OC le long de l'adsorbeur à la fin du temps de commutation. ---LMS, — OC.

Ces résultats confirment les premières études menées sur le OC: à débits équivalents, les performances d'un OC sont moins bonnes que celles d'un LMS [Abunasser et Wankat, 2004].

Tableau 7-4 PUR et RDTPX des systèmes OC et LMS à PROD et TD constants

	PUR (%)	RDTPX (%)
SC	99.70	96.00
OC	90.93	91.55

Un phénomène dispersif global apparaît nettement sur les profils de concentrations présentés sur la figure 7-1. Il engendre notamment un déplacement important des MX, OX et EB vers l'extrait.

Ce phénomène est causé par le mélange qui a lieu dans les bacs de stockage. A la fin de chaque étape, les flux sortant de la colonne sont stockés dans les bacs et se mélangent. Lors du cycle suivant, les flux qui entrent dans la colonne d'adsorbant ont des concentrations constantes. Seuls les profils dans la colonne sont conservés. La conservation des profils dans la colonne permet d'obtenir des profils de concentrations se rapprochant de ceux d'un LMS mais le mélange dans les bacs les dégrade, provoquant les escaliers visibles sur la figure 7-1.

Pour réduire la perte de performances, le nombre de bacs de stockage peut être augmenté afin de discrétiser plus efficacement les profils de sortie de la colonne.

Augmentation du nombre de bacs de stockage

Le nombre de bacs de stockage a été augmenté jusqu'à 10 bacs par étape et on peut voir une nette amélioration des profils (figure 7-2). Dès l'utilisation de 2 bacs par étape, les profils se raidissent nettement pour devenir quasiment identiques aux profils d'un LMS à 10 bacs par étape. La dispersion engendrée par l'utilisation de 10 bacs par étape semble négligeable devant la dispersion présente dans la colonne.

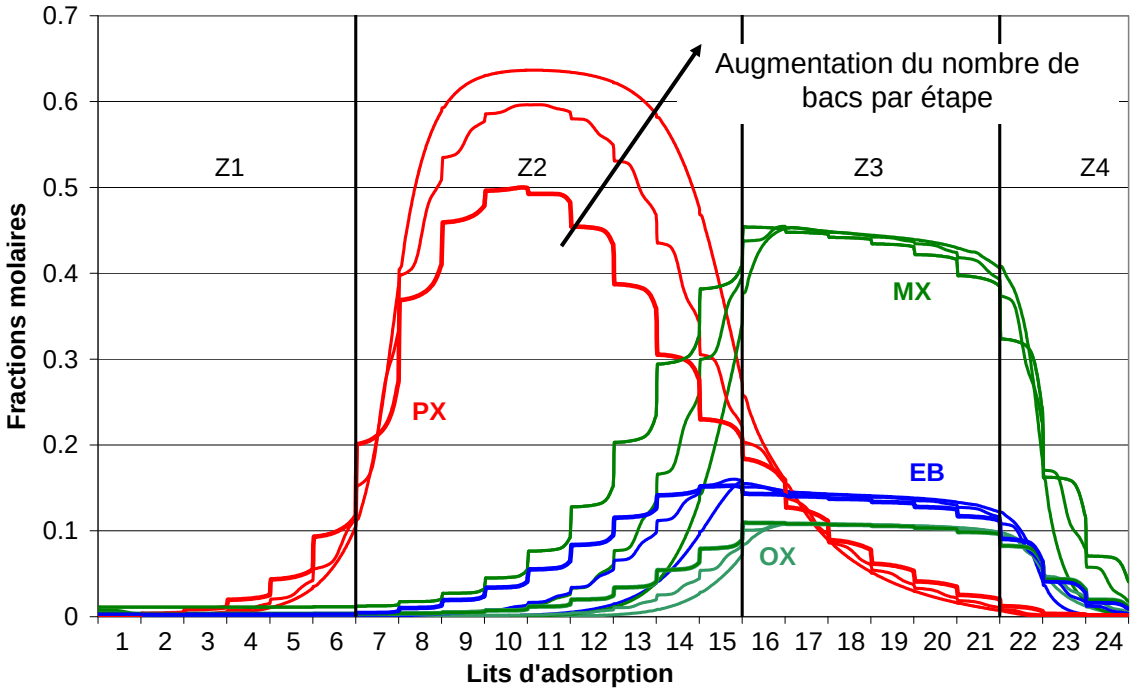


Figure 7-2 Comparaison des différents profils de concentrations obtenus lorsque le nombre de bacs de stockage par étape est augmenté (profils à 1, 2 et 10 bacs par étape)

Les performances traduisent aussi l'amélioration des profils (tableau 7-5). La pureté et le rendement augmentent avec le nombre de bacs utilisés.

Lorsque plus de 4 bacs par étape sont utilisés, le rendement est même supérieur à celui obtenu en LMS. On peut noter cependant que la pureté n'est pas aussi élevée. Les réglages d'un OC, même utilisant 10 bacs par étape, sont légèrement différents des réglages d'un LMS.

En OC, on observe que la dispersion liée au nombre de bacs est davantage visible dans la zone 2 que dans la zone 3. Ce phénomène était déjà visible sur la simulation utilisant un bac par étape (figure 7-1).

Tableau 7-5 Performances pour différents nombres de bacs par étape

Nombre de bacs par étape	PUR (%)	RDTPX (%)
1	90,93	91,55
2	97,44	95,69
4	99,29	96,67
10	99,65	97,04
LMS	99,7	96,00

Ces premiers tests montrent que les profils de concentrations en OC et en LMS ont des allures proches. La fonction de chaque zone semble conservée et les niveaux de concentrations des différents composés dans les différentes zones sont comparables. Bien que les réglages optimaux semblent légèrement différents, les adsorbants et les configurations (zonage et débits) seront testés avec un OC dans des conditions similaires à celles rencontrées dans un LMS.

Ces premiers résultats nous ont permis de valider le fait que les conditions de fonctionnement d'un OC sont proches de celles d'un LMS et que l'augmentation du nombre de bacs permet d'augmenter significativement les performances du système OC. Cependant, augmenter le nombre de bacs de cette façon semble difficilement envisageable au niveau expérimental, notamment pour des raisons de coût et d'encombrement.

Aux vues des performances que présente le OC, une question se pose alors naturellement : est-ce que le système sera suffisant pour étudier correctement un LMS avec un nombre raisonnable de bacs?

Dans le prochain paragraphe, une étude paramétrique est présentée afin de voir si le système est sensible aux paramètres clés d'une séparation de PX par LMS.

7.2 Sensibilité du système OC aux paramètres clés de la séparation du PX

L'objectif de ce paragraphe est de vérifier la sensibilité du système OC à certains paramètres clés du LMS. Les performances des deux systèmes vont être comparées pour savoir si leurs comportements face à ces paramètres clés sont similaires. La comparaison effectuée dans le paragraphe précédent a montré que les performances et les réglages d'un OC étaient différents de ceux d'un LMS. Nous allons donc choisir des paramètres clés que nous allons tester dans les simulateurs OC et LMS.

7.2.1 Choix des paramètres et des configurations étudiés

Deux types de problèmes sont fréquemment rencontrés lors de la séparation du PX. D'abord des problèmes d'ordre cinétique, touchant à la diffusion des molécules dans les lits d'adsorbants, et des problèmes d'ordre thermodynamique, liés aux équilibres d'adsorption des différents constituants du mélange à séparer.

Diffusivité intraparticulaire

La diffusivité joue un rôle important au niveau de l'efficacité de la colonne. Un mauvais transfert dans les micropores augmente le temps de rétention dans les pores et cause d'importantes traînées qui peuvent rapidement détériorer l'efficacité des lits d'adsorbants. Ces traînées peuvent causer une augmentation du taux de désorbant (difficultés à désorber le PX en zone 1 et les autres constituants en zone 4) et peuvent nuire à la productivité et au rendement (augmentation de la quantité d'adsorbant nécessaire à la séparation en zones 2 et 3). Un bon transfert permet par contre de réduire le temps de commutation et d'augmenter les débits, engendrant ainsi un gain de productivité, de rendement et de taux de désorbant. Pour

ces raisons, la diffusivité microporeuse a été choisie comme paramètre clé à tester dans cette étude.

Sélectivité PX/EB

La séparation du PX est basée, comme la plupart des procédés chromatographiques, sur les différences de sélectivités aussi appelées facteurs de séparation (cf. § 2.1.2).

Au niveau industriel, la résistance au transfert de matière dans les grains d'adsorbant est sensiblement identique pour toutes les molécules aromatiques en C_8 et nous le supposons identique dans nos simulations. La sélectivité dépend donc uniquement de l'équilibre d'adsorption. Pour la production de paraxylène, l'EB a une affinité avec le solide intermédiaire : entre le PX et le MX. L'OX a, pour sa part, une constante d'adsorption très proche de celle du MX (voire identique dans beaucoup de cas). Ce caractère intermédiaire fait de la sélectivité PX/EB un paramètre clé de notre système. Plus la sélectivité PX/EB est élevée, et plus il sera facile de limiter le déplacement de l'EB vers l'extrait.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 de cette thèse, la sélectivité est le rapport entre les ratios de quantités en phase adsorbée et de quantités en phase fluide (équations (2-1) et (7-5)). Dans notre modèle, cela correspond au rapport entre les constantes d'adsorption de Langmuir (équation (7-5)).

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} = \frac{b_i}{b_j} \tag{7-5}$$

Configuration OC utilisée

Les autres paramètres sont identiques à ceux déjà utilisés pour la comparaison des systèmes (cf. paragraphe 7.1.1, tableau 7-1 et tableau 7-2). L'unité OC qui sera utilisée pour l'étude expérimentale ne possédant que 24 bacs de stockage, l'étude paramétrique porte uniquement sur une configuration avec 24 bacs de stockage afin d'évaluer l'efficacité du système expérimental.

La méthode d'évaluation est la suivante : un niveau de pureté est fixé et les débits sont optimisés pour obtenir le meilleur rendement possible. Les débits de charge et de désorbant ont été fixés car ils représentent deux facteurs économiques importants.

En effet, lors de la séparation du PX, les procédés sont optimisés afin que le TD soit minimal et que la PROD soit la plus élevée possible. Pour évaluer les performances des deux systèmes, il semble donc important de conserver ces indicateurs constants afin de ne pas fausser l'étude. Pour conserver un niveau de PROD élevé et un TD constant, le débit de charge et le débit de désorbant sont fixes et correspondent aux valeurs utilisées dans le paragraphe précédent (tableau 7-3).

Pour le LMS, la pureté a été fixée à 99,7% soit la spécification industrielle du PX. Pour le OC, la pureté cible a été fixée à 94%. Ces puretés ont été choisies afin d'avoir des résultats comparables avec les deux systèmes. Une contrainte trop importante sur le OC aurait donné des résultats incohérents au vu des performances moindres qu'offre le OC (des rendements très faibles auraient été obtenus).

7.2.2 Impact de la sélectivité PX/EB sur les performances des systèmes LMS et OC

Pour l'étude de la sélectivité PX/EB, nous avons choisi de faire varier la constante de Langmuir de l'EB de 90% à 110% de sa valeur de départ. Cette variation permet de conserver à l'EB sa valeur intermédiaire tout en gardant des débits de charge et de désorbant constants.

Afin d'évaluer l'impact de ces variations de la constante de Langmuir de l'EB, les conditions opératoires sont optimisées à chaque variation de cette constante. Pour des débits de charge et de désorbant constants, les débits de zone 4 et d'extrait sont ajustés afin d'obtenir un rendement le plus élevé possible tout en conservant la pureté aux niveaux cités précédemment (soit 94% pour le OC et 99,7% pour le LMS)

Les rendements obtenus sont présentés et comparés sur la figure 7-3. Que ce soit en LMS ou en OC, on observe une augmentation du rendement lorsque la sélectivité PX/EB augmente.

Autrement dit, une augmentation de b_{EB} va entraîner une baisse du rendement. Cette baisse s'explique par la diminution du débit d'extrait qu'il est alors nécessaire d'effectuer. Plus la sélectivité PX/EB est faible, plus le débit de la zone 2 doit être élevé afin d'assurer la séparation des deux constituants. Dans notre cas, l'augmentation du débit de zone 2 ne peut se faire sans une augmentation du débit de zone 3 (par une diminution de l'extrait ou une augmentation du débit de recyclage). Ces changements, s'ils permettent de maintenir la pureté, s'accompagnent en revanche d'un déplacement du PX vers le raffinat et donc d'une baisse de rendement.

A contrario, si b_{EB} diminue, il sera plus facile de séparer le PX de l'EB. Les débits de zone 2 et 3 vont pouvoir être augmentés sans sacrifier la pureté. Le rendement s'en trouvera ainsi amélioré.

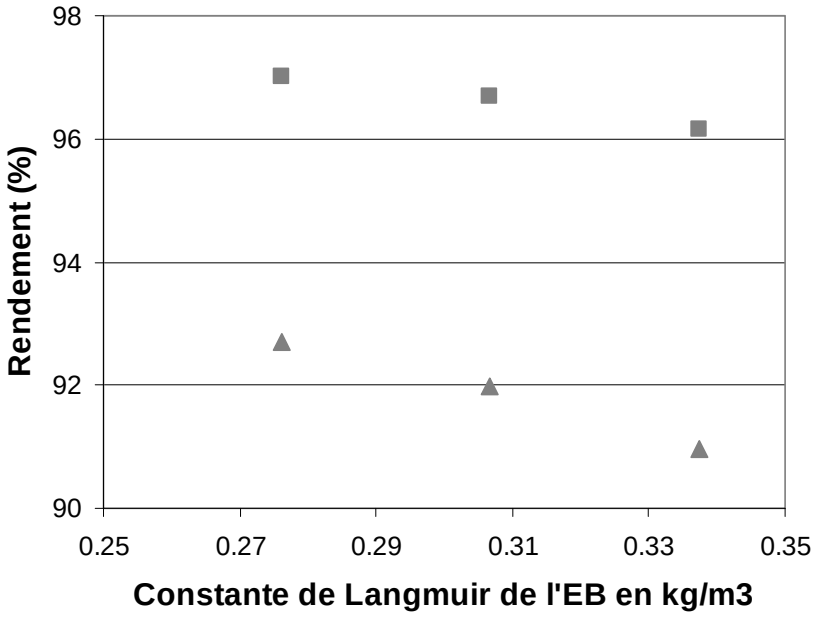


Figure 7-3 Evolution des RDT optimisés pour différentes valeurs de la constante de Langmuir de l'EB (■=LMS, ▲=OC)

Pour le système LMS, une diminution de 10% de b_{EB} entraîne une variation du rendement allant de 0,9% (pour une augmentation de b_{EB} de 10%) à 0,4% (pour une baisse de b_{EB} de 10%). Ces gains relativement faibles peuvent s'expliquer par le fait que l'on soit proche du rendement maximal théorique.

Les gains sont légèrement plus élevés pour le système OC (de 0,8 à 1,1% de variation par rapport au cas intermédiaire).Cela peut s'expliquer par la marge plus importante qu'il existe entre les RDT observés en OC et le rendement maximal.

Toutefois, les tendances sont similaires. Plus le système est difficile (sélectivité PX/EB faible, b_{EB} élevée) et plus la différence de performances entre les systèmes OC et LMS est importante. L'influence de la sélectivité PX/EB a un impact légèrement plus important sur le OC mais son impact fait évoluer le rendement dans le même sens.

Les sélectivités étant les paramètres de base de la séparation du PX par LMS, il semble normal, vu le principe du système OC, que l'impact de ces sélectivités soit similaire pour les deux systèmes. Nous allons maintenant voir si les mêmes résultats peuvent être observés lorsque la diffusivité microporeuse varie.

7.2.3 Impact de la diffusivité microporeuse

Les systèmes OC et LMS ont été testés pour différentes valeurs de diffusivité microporeuse. Dans le modèle utilisé, la diffusivité microporeuse est représentée par un modèle LDF. Dans cette étude, nous avons testé des coefficients LDF allant de 1 à 3 min^{-1}. Tous les autres paramètres ont été conservés. Tout comme pour la sélectivité, les débits de charge et de désorbant sont constants et le rendement maximal est recherché en faisant varier les débits d'extrait et de recyclage.

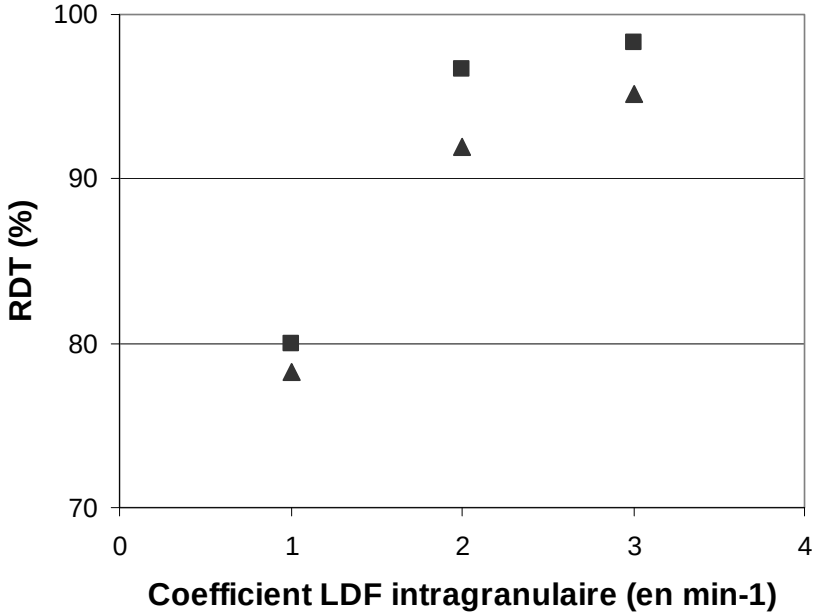


Figure 7-4: Variation du rendement en fonction du transfert microporeux (■=SMB, ▲=OC)

Les résultats montrent clairement une tendance identique pour le LMS et pour le OC mais avec un décalage en terme de performance. Dans les deux cas, une mauvaise diffusion réduit considérablement le rendement. L'impact de cette diminution de diffusivité microporeuse semble moins important sur le système OC que sur le système LMS. Cette différence peut être imputée au choix du taux de pureté pour le OC. Si la pureté fixée en OC (94%) est plus facile à atteindre que celle fixée pour le LMS (99,7%), il semble cohérent d'observer un impact sur le rendement moins important en OC qu'en LMS.

Un comportement asymptotique peut aussi être observé pour les deux systèmes pour les hautes valeurs de diffusivité microporeuse. Au-delà d'une certaine valeur, le transfert microporeux intervient moins dans les performances du procédé qui dépendront d'autres facteurs (sélectivités, hydrodynamique, technologie de simulation du lit mobile,…).

7.3 Conclusion

Les premiers résultats obtenus par simulation d'un système OC confirment que les performances ne seront certainement pas au niveau de celles du LMS. L'impact des bacs de stockage est important mais il peut être grandement réduit par une augmentation du nombre de ces bacs. Cette augmentation est cependant difficilement exploitable au niveau expérimental car le nombre de bacs de stockage est limité pour des raisons d'espace.

Mais ces premiers résultats montrent aussi que les plateaux de concentrations et les conditions de fonctionnement sont malgré tout assez proches de celles que l'on peut rencontrer dans une unité classique de LMS, et ce, même avec un nombre de bacs réduit (1 par étape).

Ce comportement similaire est confirmé par l'étude paramétrique qui suit ces premiers résultats. L'évolution des performances est bien similaire en OC et en LMS. Le système réagit de la même manière aux différents réglages et les paramètres clefs du système LMS influencent de la même façon le système OC.

Nous allons voir dans le prochain chapitre si ces résultats vont être confirmés par les résultats expérimentaux lorsque l'unité One-column réactive est utilisée en séparation seule.

8 Étude expérimentale sur l'unité OC

Les simulations présentées dans le chapitre précédent laissent augurer une sensibilité intéressante du OC aux paramètres clés permettant l'étude des systèmes LMS.

Dans ce chapitre, nous allons présenter différents résultats obtenus avec le pilote OCR utilisé pour effectuer la séparation du PX.

L'unité a été conçue de façon à permettre l'étude de différents types de LMS et de LMSR. Après une rapide présentation de l'unité et des conditions d'utilisations de l'unité, nous comparerons les résultats de l'unité OC, utilisée en séparation seule, à ceux d'une unité LMS classique. Puis, nous évaluerons l'impact de différents facteurs sur les performances de l'unité.

8.1 Présentation des tests

8.1.1 Présentation de l'outil expérimental

L'unité a été conçue pour étudier la séparation, réactive ou non, du PX. Elle repose sur le concept de One-column (OC) qui a été étendu aux cas réactifs. Ce système reproduit une séparation de type LMS en utilisant une seule colonne et un système de recyclage des entrées/sorties grâce à des bacs de stockage. Elle comporte 24 bacs de stockage des effluents afin qu'il soit possible de reproduire une configuration classique de séparation du PX (24 lits d'adsorbants) avec une configuration classique de OC (un bac de stockage par colonne de LMS). Un 25ème bac, rempli de désorbant, a été ajouté au système pour compenser les déviations de niveau des bacs. Une présentation complète de l'outil expérimental est fournie en annexe A.

8.1.2 Tamis, charges et désorbants utilisés

Les différents fûts de charge utilisés lors des tests proviennent tous de la distillation des effluents de l'autre unité de LMS utilisée sur le site. Cela implique une concentration plus ou moins importante de PDEB qui est le désorbant utilisé sur cette autre unité. Les charges peuvent différer légèrement mais restent suffisamment proches pour négliger leurs variations. La composition moyenne des charges utilisées est donnée dans le tableau 8-1.

Tableau 8-1 Concentrations moyennes des charges utilisées

composé	%vol (valeur moyenne)	%vol (valeur minimale)	%vol (valeur maximale)
PX	12,68	12,63	12,75
EB	21,06	21,08	21,05
MX	36,60	36,80	36,41
OX	28,19	28,21	28,61
TOL	0,24	0,23	0,24

Deux désorbants différents ont été utilisés. Le PDEB utilisé provient de la distillation des effluents de l'unité LMS, tout comme les charges. Le toluène est du toluène pur commandé chez Univar. Les désorbants contiennent moins de 0,5%vol d'impuretés.

L'ensemble des tests sur l'unité OC a été effectué en employant une zéolithe BaLSX. La sélectivité MX/OX sur cet adsorbant est très faible. En pratique MX et OX se comportent dans ce système comme un seul constituant. C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre, nous emploierons MOX (Méta et Ortho Xylène) pour parler des MX et des OX.

8.1.3 Démarrage de l'unité

Après chargement de la colonne d'adsorption, un test d'étanchéité est effectué à environ 30 bars pour la partie sous pression (colonne, réacteurs et lignes injection/soutirage) et 0,5 bars pour les bacs de stockage. Après avoir choisi les conditions de départ, différentes opérations sont effectuées avant le démarrage de l'unité en cycle (cf. annexe A).

8.1.4 Paramètres opératoires

Paramètres usuels des LMS

Plusieurs paramètres opératoires sont à spécifier pour décrire une opération de séparation sur l'unité OCR comme pour une unité classique de LMS :

- la température d'adsorption;
- la pression dans le lit d'adsorbant et dans le réacteur (qui doit être suffisante pour rester en phase liquide);
- 3 débits d'injection/soutirage et un débit de zone (ce qui nous donne l'ensemble des débits de l'unité);
- le nombre de lits d'adsorbant par zone (configuration LMS)
- le temps de commutation

Les conditions de température et de pression sont identiques à celles rencontrées dans une unité de LMS. La configuration est donnée en nombre de lits par zone. Les débits d'injection/soutirage sont du même ordre de grandeur que ceux habituellement utilisés en LMS. Le débit de zone spécifié est celui de la zone 4 et doit être, lui, adapté en fonction des volumes non sélectifs de l'unité qui sont très différents dans l'unité OC.

Paramètres spécifiques à l'unité OC

Le débit de zone 4 n'est pas réellement un paramètre propre à l'unité OC puisqu'il doit être spécifié aussi dans une unité LMS. Cependant, à débit de solide identique, il n'est pas du même ordre de grandeur à cause des volumes importants se situant entre la colonne et les bacs de stockage.

En LMS, lors du déplacement des points d'injection/soutirage, la colonne, et le solide qu'elle contient, sont virtuellement déplacés en sens inverse de la phase fluide, simulant ainsi le contre-courant. Mais, ce qui différencie le LMS du LMV, c'est que la phase extragranulaire, contenue dans le lit d'adsorbant, va se déplacer aussi avec la colonne. C'est pourquoi la vitesse

de la phase fluide en LMS est corrigée du volume de phase extragranulaire déplacé à chaque temps de commutation (cf. § 3.2.2, tableau 3-1). Les volumes se situant entre la colonne et les vannes de répartitions des bacs viennent augmenter ce volume de phase fluide déplacé. La vitesse de la phase fluide en OC doit donc être corrigée de ce volume déplacé par temps de commutation.

La répartition des bacs de stockage est un paramètre spécifique au système OC. Le temps de récupération de l'effluent dans chaque bac doit être spécifié par l'opérateur. Les temps de soutirage (extrait et raffinat) et d'injection sont généralement identiques et égaux au temps de commutation. Les moments où sont effectués ces soutirages sont prédéterminés (en début de zone 1 pour le désorbant, en fin de zone 1 pour l'extrait, en début de zone 3 pour l'alimentation et en fin de zone 3 pour le raffinat). En configuration classique, le temps de récupération dans chaque bac est égal au temps de commutation. On parlera par la suite de configuration OC à 1 bac par étape. En configuration à 2 bacs par étape, le temps de récupération dans chaque bac est égal à la moitié du temps de commutation.

Les conditions opératoires seront spécifiées pour chaque résultat donné.

8.1.5 Critères de performances

La quantification des performances est faite selon plusieurs critères. Tout d'abord, les critères de performances utilisés en industrie, à savoir : la pureté de l'extrait et le rendement en PX.

La pureté est calculée à partir des analyses effectuées sur l'extrait recueilli lors des bilans. C'est le rapport de la quantité de PX à la quantité totale de C_8 dans l'extrait (équation (7-2)).

Le rendement en PX est calculé par rapport aux entrées/sorties relevées lors des bilans. C'est le rapport de la masse de PX récupérée dans l'extrait à la masse de PX injectée (équation (7-1)).

8.2 Comparaison des systèmes expérimentaux OC et LMS

Le premier résultat présenté est une comparaison avec une unité pilote de LMS déjà existante.

L'unité a été testée en séparation seule afin de valider le concept de One-column et de tester la méthodologie d'étude sur les cas non réactifs. Nous avons vu dans le chapitre précédent que, d'après les simulations, l'utilisation de deux bacs par étape en OC permettait un gain de performance important. Étant donné que nous avions des références en LMS avec une configuration à 12 lits, le choix a été fait d'étudier en premier lieu une configuration à 12 lits avec 2 bacs par étape pour le OC afin d'obtenir les meilleures performances possibles.

8.2.1 Configurations et conditions opératoires

Les conditions opératoires utilisées en OC sont présentées dans le tableau 8-2 et celle utilisées en LMS dans le tableau 8-3.

Tableau 8-2 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité OC

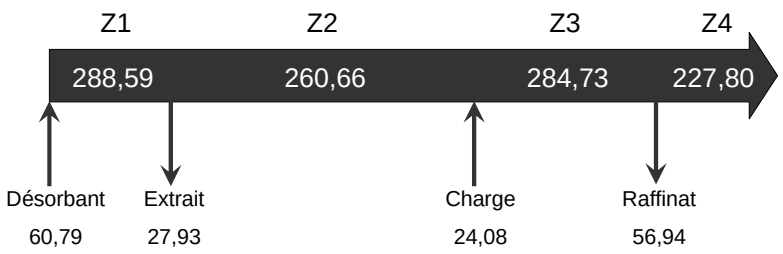
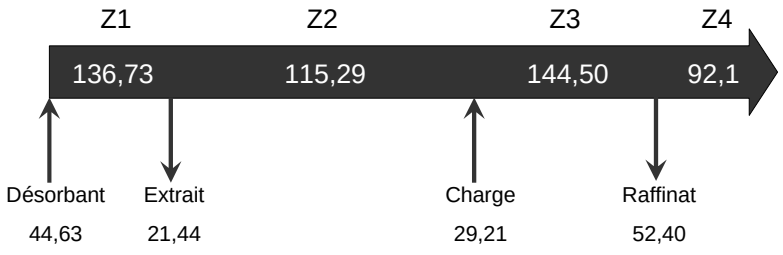
Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Bacs par étape	2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	110 ppm	
Tamis	BaLSX	

Tableau 8-3 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité LMS

Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	100 ppm	
Tamis	BaLSX	

Les conditions opératoires ne sont pas tout à fait identiques. Des changements ont été faits sur les débits de zone, sur le débit de charge et sur le débit de désorbant (engendrant des variations des débits d'extrait et de raffinat pour que le système soit réglé au mieux).

Nous avons choisi délibérément de diminuer le débit de charge et d'augmenter le débit de désorbant compte tenu des résultats de simulation présentés précédemment. Nous voulions avoir un système plus facile à régler : l'augmentation du débit de solvant doit permettre un débit de zone 4 minimal (pas de passage de MOX de la zone 4 à la zone 1) et la baisse du débit de charge doit faciliter la séparation (en évitant d'être limité par la capacité du tamis).

Les débits de zone ont eux été augmentés afin de compenser le volume des lignes entre les bacs de stockage et la colonne. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, ce volume va se déplacer avec le solide à chaque commutation, tout comme la phase fluide contenue dans la phase extragranulaire du lit d'adsorbant. Les volumes ont été estimés par mesure des lignes. Théoriquement, ce volume divisé par le temps de switch permet d'accéder à la correction à appliquer sur les débits de zones. Cette estimation a été vérifiée dans le simulateur OC avant d'être affinée expérimentalement.

8.2.2 Résultats et interprétations

Nous pouvons clairement observer que les performances obtenues en OC sont très éloignées de celles obtenues en LMS malgré la baisse du débit de charge, l'augmentation du débit de désorbant et l'utilisation de deux bacs de stockage par étape (tableau 8-4).

Tableau 8-4 Performances expérimentales des systèmes OC et LMS pour des conditions de séparation similaires

Unité de type LMS		Unité OC	
Pureté	99,60%	Pureté	53,90%
Rendement	96,36%	Rendement	52,74%

En LMS, les profils de concentration le long de l'adsorbeur sont généralement utilisés afin de comprendre les problèmes de pertes de performances. Les échantillons sont pris entre deux lits d'adsorbant (au niveau de la pompe de recirculation) à un intervalle de temps fixe (généralement égal au temps de commutation, soit 12 échantillons dans ce cas).

En OC, les profils de concentration sont échantillonnés en sortie de l'unique colonne selon une séquence prédéfinie. Généralement, un ou deux échantillons par temps de commutation sont prélevés.

Les concentrations déduites de ces analyses sont ensuite ajustées afin de reproduire les profils de concentration internes du lit d'adsorbant pour le OC et de l'ensemble des lits pour le LMS. Les profils sont calés grâce aux résultats d'analyses des bilans effectués avant et/ou après l'échantillonnage des profils (concentrations de l'extrait et du raffinat). Les profils sont présentés de la zone 1 à la zone 4 avec pour abscisse les pseudo-lits d'adsorbant pour le OC et les lits d'adsorbant pour le LMS.

Une comparaison des profils obtenus en LMS et des profils OC reconstitués est donnée en figure 8-1. Les profils confirment les performances observées : le tamis ne parvient pas à séparer efficacement la charge (que ce soit en zone 2 ou en zone 3). Bien que le débit de charge ait été diminué, la séparation en zone 3 est difficile, expliquant le faible rendement.

La séparation s'effectue aussi difficilement en zone 2, ayant pour conséquence la faible pureté observée.

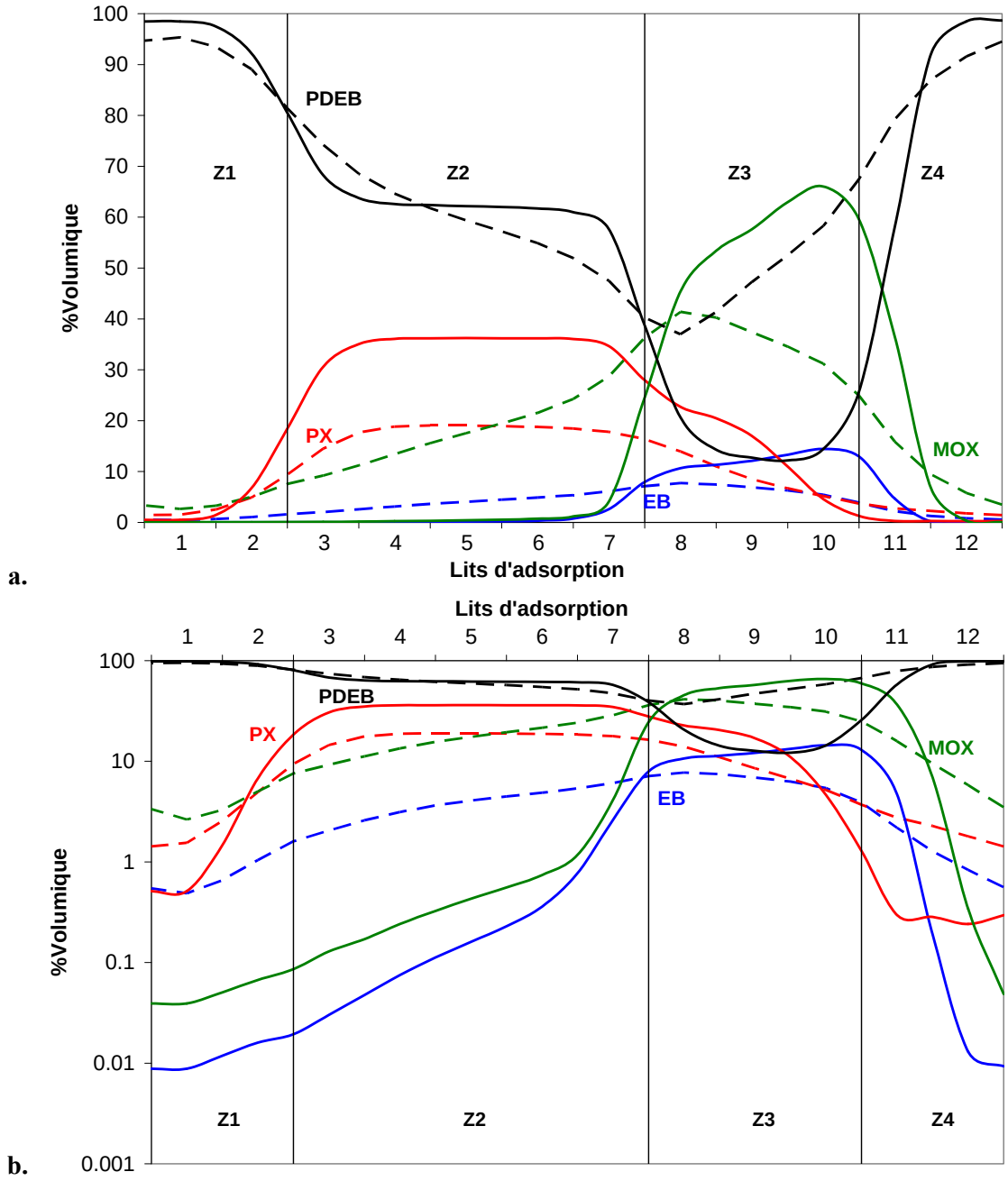


Figure 8-1 Comparaisons de profils de concentration le long de l'adsorbeur entre l'unité LMS (traits continus) et l'unité OC (traits pointillés) en échelle normale (a.) et en échelle log (b.)

L'unité OC permet d'obtenir des plateaux de concentration mais leurs niveaux sont beaucoup plus faibles que ceux observés en LMS (19%vol contre 36%vol pour le PX, 37%vol contre 57%vol pour le MOX et 7%vol contre 12%vol pour l'EB). Cette baisse des plateaux de concentration est pour partie due à la dispersion inhérente au stockage des profils et aux débits utilisés. La quantité de produits introduite étant faible par rapport à la quantité de désorbant utilisée, l'ensemble du système est dilué.

Ce phénomène de dilution est aussi dû à l'ajout fréquent de désorbant via le bac 25. En effet, la gestion des débits ne pouvant être parfaite, une légère déviation est observée dans les bacs de stockage. Pour éviter que la pompe ne se désamorce, les bacs doivent toujours contenir un minimum de liquide. En cas de volume insuffisant dans un bac, le système

compense en prenant du désorbant dans le bac d'appoint (bac 25). Selon les configurations utilisées, de 200 à 600 cm^3 de désorbant par jour peuvent être introduits dans le système. Ce volume correspond à 5 à 15% de la quantité totale de désorbant injecté. Ce volume non négligeable est réparti de manière hétérogène le long du profil et contribue à la diminution des hauteurs de plateau du système OC.

Le réglage utilisé sur l'unité OC semble inadéquat puisque du PX est emmené en zone 4 par la zone 1 et des MOX passent de la zone 4 à la zone 1 (cf. figure 8-1 b.). Il n'est cependant pas envisageable de changer uniquement le débit de recyclage. En effet, une diminution du débit des zones laisserait passer une quantité de PX plus importante de la zone 1 à la zone 4 et une augmentation du débit de recyclage provoquerait une perte de pureté due au passage d'une quantité plus importante de MOX de la zone 4 à la zone 1 (cf. figure 8-1 b.).

La dispersion du système OC est visiblement plus importante que pouvaient le laisser présager les simulations. A priori, en utilisant 2 bacs par étape, la dispersion due au mélange dans les bacs de stockage est limitée. Cette dispersion peut provenir d'un des phénomènes non pris en compte dans l'étude paramétrique du OC par simulation : l'impact des volumes non sélectifs, présents entre les bacs de stockage et la colonne, ou le mélange imparfait dans les bacs. En effet, le modèle utilisé dans cette étude ne prend pas en compte les volumes inter colonnes qui sont un problème rencontré dans les unités de LMS de petite taille (dont la taille de ces volumes est importante devant le volume d'adsorbant) et qui correspondent aux volumes reliant les bacs de stockages à la colonne sur l'unité OC. Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer de quantifier l'impact de ces volumes sur les performances de notre système expérimental.

8.3 Impact des volumes non sélectifs inter lits d'adsorbant

Les volumes non sélectifs sont un problème important dans les LMS pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, ils peuvent représenter des zones de stagnation qui peuvent dégrader les performances (augmentation de la dispersion, traînées amplifiées).

De plus, ces volumes non sélectifs situés entre les colonnes doivent être compensés par une augmentation du débit de fluide comme nous l'avons vu dans le paragraphe 8.1.4. Cependant, ce changement a un impact sur les conditions hydrodynamiques rencontrées dans la colonne. Dans une unité pilote classique de LMS utilisée pour la séparation du PX, cette augmentation de débit n'a pas un impact majeur.

Dans l'unité OC par contre, la présence de ces volumes oblige à utiliser des débits qui sont plus que doublés car les volumes entre la colonne et les vannes de répartition dans les bacs sont importants. Une augmentation d'environ 135,7 cm^3/min par rapport à l'unité pilote classique de LMS doit être effectuée pour retrouver des conditions de fonctionnement proches. L'impact des phénomènes de transfert est amplifié et risque de devenir limitant dans le phénomène global qui régie la séparation.

Le volume non sélectif, dans l'unité OC, ne se situe pas entre les colonnes mais entre les bacs de stockage et la colonne (en amont et en aval de celle-ci). Ce volume inclue la pompe de recyclage, les lignes de liaison et les échangeurs (servant au préchauffage des fluides avant

leur passage dans la colonne et à leur refroidissement avant le passage dans les bacs). Dans l'unité OC, ce volume non sélectif est important comparativement au volume sélectif. Il a été estimé, grâce aux simulateurs utilisés pour modéliser l'unité, que ce volume était deux fois plus important que la fraction de vide de la colonne (soit une multiplication du volume non sélectif par trois par rapport à un OC théorique).

Dans ce paragraphe, nous allons essayer de quantifier l'impact que peut avoir ce volume non sélectif au niveau des performances de l'unité OC.

8.3.1 Conditions opératoires utilisées

Les conditions opératoires des tests utilisés pour illustrer l'impact du volume non sélectif sont données dans le tableau 8-5 et le tableau 8-6.

Tableau 8-5 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité OC avec un volume non sélectif important

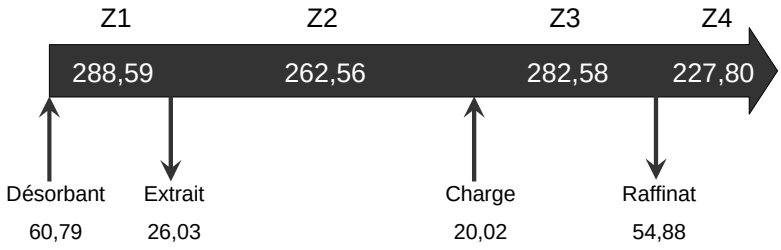
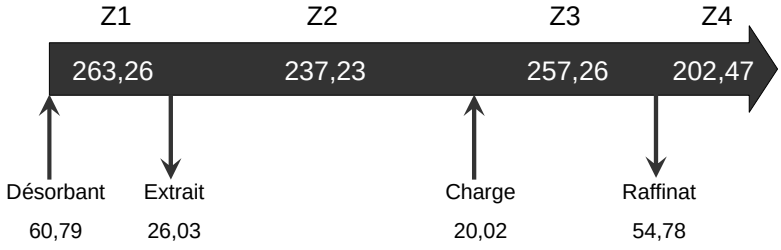
Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Bac par étape	2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	99 ppm	
Tamis	BaLSX	

Tableau 8-6 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité OC avec un volume non sélectif réduit

Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Bac par étape	2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	76 ppm	
Tamis	BaLSX	

Le volume non sélectif a été réduit par l'utilisation d'un échangeur de refroidissement plus petit en aval de la colonne (échangeur E-02 sur la figure a-4 donnée en annexe A). Les autres

valeurs de débits ont été conservées afin d'évaluer uniquement l'impact du volume non sélectif (tableau 8-5 et tableau 8-6).

La réduction de ce volume entraîne une diminution globale des débits de zone circulant dans la colonne pendant les différentes étapes du OC. Ce nouvel échangeur réduit le volume non sélectif d'environ 55 cm^3.

Le débit utilisé pour compenser les volumes non sélectifs est théoriquement égal à ce volume divisé par le temps de switch (cf. paragraphe 8.1.4). Une réduction de 55 cm^3 devrait donc correspondre, dans le cas étudié, à une réduction des débits de zone de 23,2 cm^3/min.

Dans les faits, la réduction des débits de zones de 25,3 cm^3/min a permis, comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe, d'obtenir des profils stabilisés proches de ceux obtenus avant le changement d'échangeur.

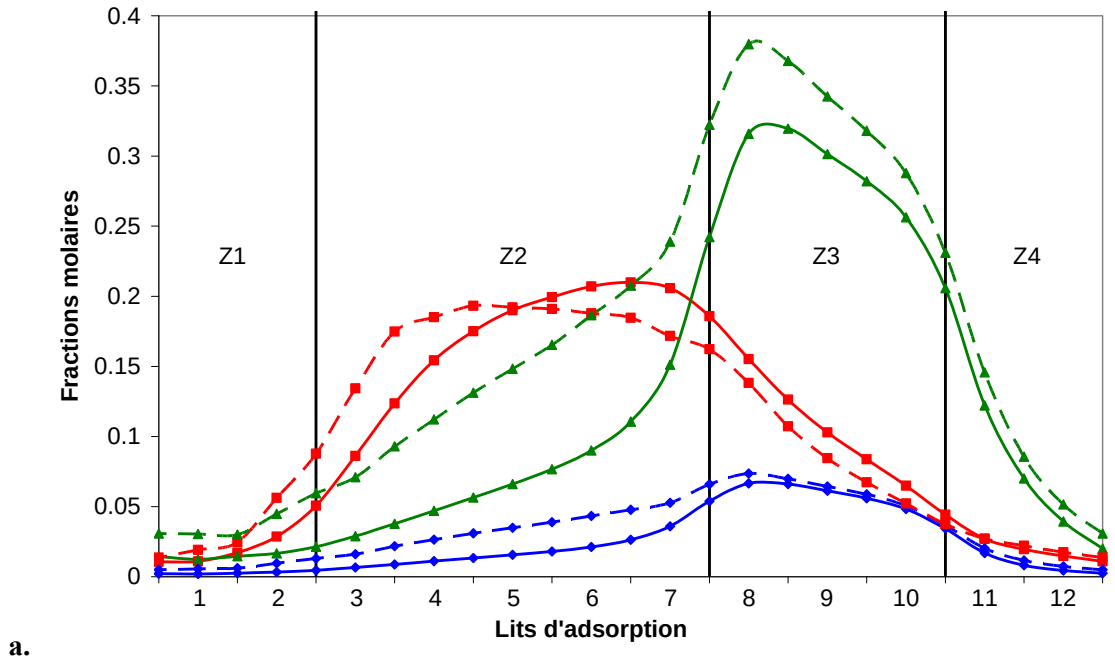
8.3.2 Résultats et interprétations

Après cette réduction de volume non sélectif, une nette amélioration de la pureté est observée (tableau 8-7). Cependant, le rendement a diminué.

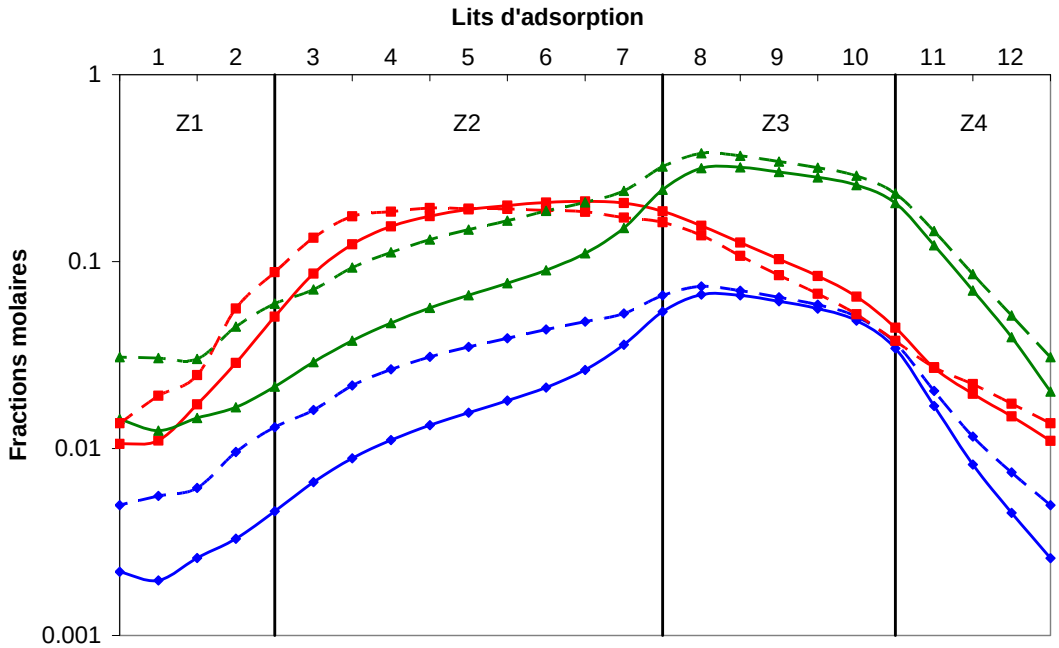
Tableau 8-7 Performances avant et après la réduction du volume non sélectif

Avant réduction du volume		Après réduction du volume	
Pureté	56,06%	Pureté	68,63%
Rendement	44,92%	Rendement	36,75%

La diminution du rendement et une partie du gain en pureté peuvent être attribuée à un léger décalage des profils de concentration vers le raffinat (cf. figure 8-2). La réduction globale des débits de zone aurait peut être due être plus importante pour reproduire les mêmes conditions de fonctionnement utilisées avant le changement d'échangeur. Les conditions de fonctionnement du test de comparaison des unités (§ 8.2) n'étaient sans doute pas optimales mais il était difficile de s'en rendre compte car les fronts étaient trop dispersifs.



a.



b.

Figure 8-2 Comparaisons des profils obtenus avant (traits pointillés) et après (traits continus) la réduction du volume non sélectif en échelle normale (a.) et en échelle log (b.)

La comparaison des profils de la figure 8-2 permet de voir que la diminution du volume non sélectif semble donner des profils de concentration moins dispersifs. Ce phénomène est particulièrement visible autour de la charge et en zone 4 où les fronts sont nettement plus raides.

La dispersion globale du système a diminué avec la baisse du volume non sélectif, permettant l'obtention d'une meilleure pureté. A débit de charge et de désorbant constants, la marge dans le choix des débits d'extrait et de zone 4 est plus importante. Les volumes non sélectifs semblent avoir un impact sur les performances de l'unité OC. Il faut donc chercher à

limiter le ratio volume non sélectif/volume sélectif. Ce problème, qui se rencontre aussi dans les unités de LMS, est plus important dans l'unité OC du fait de sa géométrie.

La diminution du volume non sélectif est malgré tout insuffisante pour atteindre des performances suffisamment significatives pour l'étude du LMS. Suite à ce changement, différents réglages ont été effectués. Ces changements de conditions opératoires ont permis de vérifier que l'unité réagissait logiquement aux changements de la même façon qu'un LMS. Cependant, malgré les différents réglages testés, les performances restent bien en deçà de celles des unités LMS : la pureté n'a pas dépassé 70% et le rendement 40%.

Il reste difficile de stabiliser les MOX et l'EB en zone 3, ils ont tendance à se décaler en zone 2. Le problème dispersif est toujours largement présent.

Nous allons maintenant essayer de voir si la dispersion du système n'est pas due à un problème de diffusion dans les grains d'adsorbant.

8.4 Effets du transfert intraparticulaire sur les performances de l'unité OC

Dans une unité de LMS, lorsque des problèmes de transfert sont rencontrés, une solution habituellement efficace consiste à diminuer les débits de l'unité par un facteur tout en augmentant le temps de commutation du facteur inverse.

Cela permet de conserver des rapports équivalents de vitesse liquide/vitesse solide. Or, il a été prouvé que, en l'absence de phénomènes de transfert, les paramètres clés pour la séparation par LMS sont les rapports entre les vitesses liquides et la vitesse virtuelle du solide dans chaque zone [Storti et al., 1993].

Donc, théoriquement, si le système est correctement réglé et sans résistance au transfert, diminuer les débits liquides et augmenter le temps de commutation (ce qui revient à diminuer le débit solide du LMV équivalent) d'un facteur adéquat ne change pas les conditions de séparation : les profils et les performances sont globalement conservés.

La baisse globale des débits de zone permet de limiter les problèmes de transfert à l'origine de traînées pouvant dégrader la séparation. Le temps de séjour dans la colonne est plus élevé donc on se rapproche de l'équilibre. Cette méthode a été utilisée sur l'unité OC afin de tester la sensibilité de l'unité aux problèmes de transfert.

8.4.1 Conditions opératoires utilisées

Le test a débuté avec les débits présentés dans le tableau 8-8 puis, une fois le régime établi, les conditions opératoires présentées dans le tableau 8-9 ont été appliquées. Tous les débits ont été divisés par un facteur 1,85 alors que le temps de commutation a été multiplié par ce même facteur. Ce test permet d'utiliser le OC avec des vitesses de fluide dans la colonne proches de celles rencontrées dans une unité de LMS alors qu'auparavant, les volumes non-sélectifs important obligeaient des vitesses plus élevées. Les résistances au transfert et l'hydrodynamique sont, cette fois, similaires à celles qui peuvent être rencontrées sur une unité LMS.

En plus de la réduction des débits, une teneur en eau plus élevée a été utilisée pour le deuxième test grâce à un meilleur réglage de l'injection. Cette augmentation est également censée réduire les traînées liées au transfert.

Tableau 8-8 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité OC avant la réduction des débits

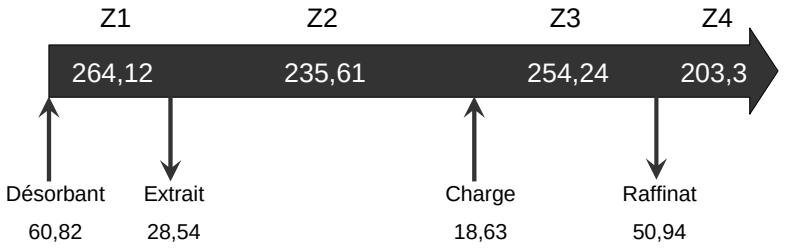
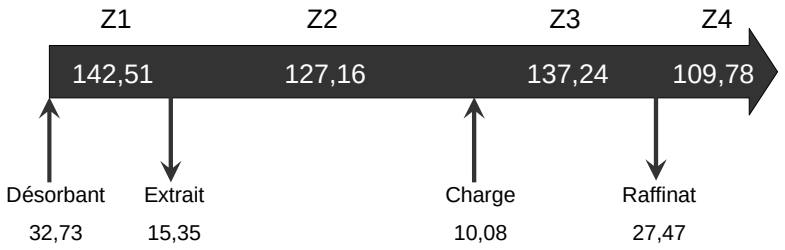
Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Bac par étape	2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	99 ppm	
Tamis	BaLSX	

Tableau 8-9 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité OC après la réduction des débits

Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Bac par étape	2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	262,8 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	108 ppm	
Tamis	BaLSX	

8.4.2 Résultats et interprétations

Suite aux changements effectués, un gain en pureté et en rendement est observé (tableau 8-10). Cependant, lorsque l'on compare les profils obtenus dans les deux cas (Figure 8-3), les gains en pureté et en rendement ne semblent pas être dus à une amélioration du transfert.

En effet, les profils de concentration ont peu évolué et les traînées n'ont pas diminué. Les quantités de MOX et d'EB dans la zone 2 ont augmenté et le gain en pureté n'est dû qu'à un accroissement légèrement plus fort de la quantité de PX dans l'extrait par rapport aux autres aromatiques. La quantité de MOX en zone 2 suit exactement la même tendance avant et après la réduction des débits (figure 8-3 b.).

Le gain en rendement, même s'il est plus important que le gain de pureté, est aussi à relativiser. Il semble plutôt dû à l'augmentation de la quantité de PX dans l'extrait qu'à une diminution du PX en zone 3 grâce à un meilleur transfert.

Tableau 8-10 Performances expérimentales de l'unité OC en fonction du transfert intraparticulaire

Avant réduction des débits		Après réduction des débits	
Pureté	66,36%	Pureté	67,65%
Rendement	33,49%	Rendement	45,92%

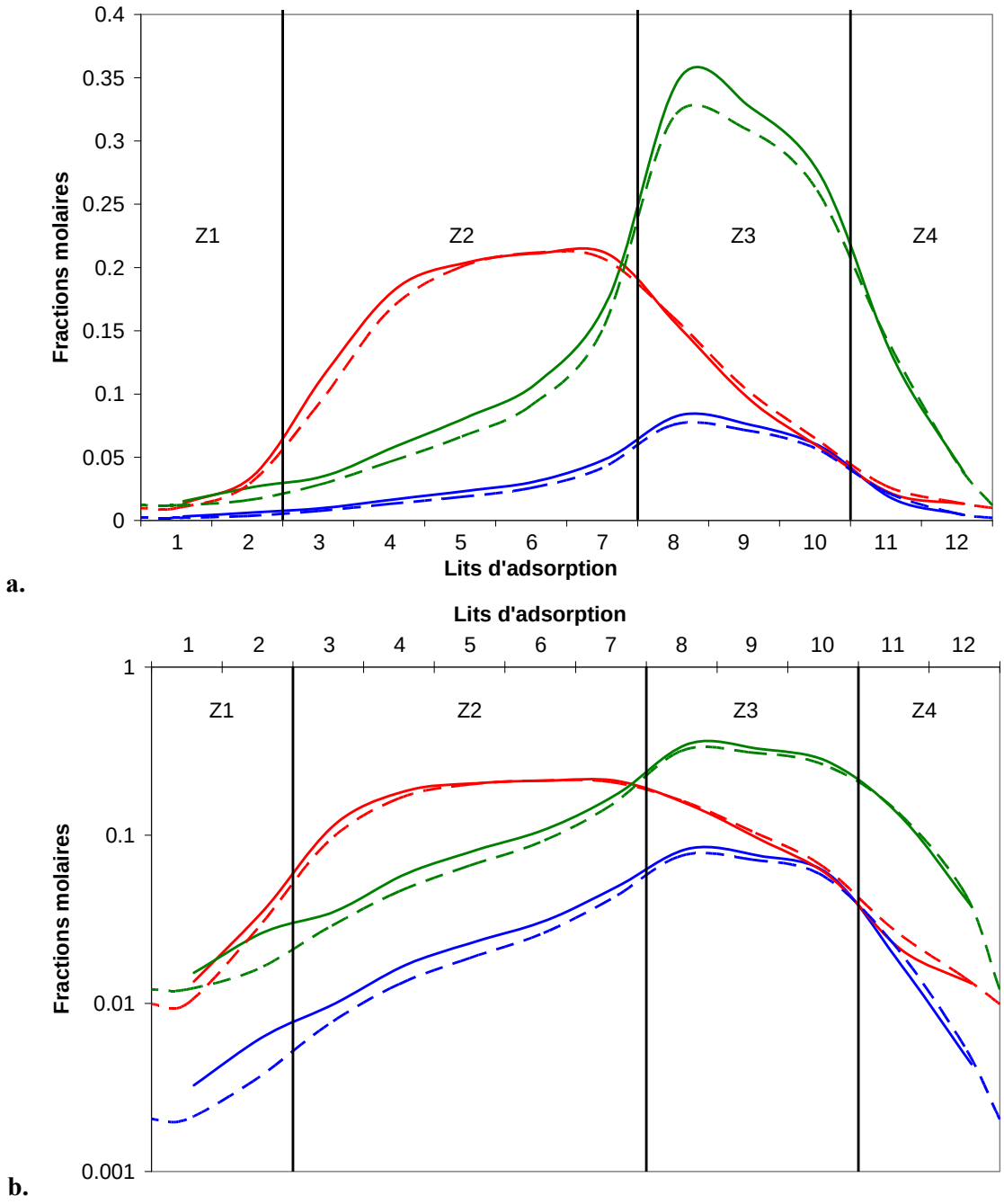


Figure 8-3 Comparaisons des profils avant (traits pointillés) et après (traits continus) la réduction des débits en échelle normale (a.) et en échelle log (b.)

Il semble donc qu'un déplacement des fronts en zone 2 ait eu lieu mais rien n'indique une amélioration vraiment notable des performances grâce à une meilleure qualité du transfert.

Malgré une réduction importante des débits (d'un facteur 1,85), les gains sont limités. Les profils de concentrations se sont décalés légèrement vers l'extrait, entraînant un léger gain en performances mais les traînées n'ont pas diminué. Les profils de concentrations restent tout aussi dispersés.

L'unité OC, même après une baisse importante de débit, ne permet pas d'atteindre les nivaux de performances comparables à celles obtenus par simulation du système OC idéal (cf.

chapitre 1). Les difficultés rencontrées pour séparer le mélange ne sont donc pas dues à un problème de transfert dans le solide.

Toutefois, le temps de séjour dans la colonne n'est pas exactement identique à celui utilisé pour le test en LMS présenté dans le paragraphe 8.2 (débit moyen dans la colonne de 136,85 cm^3/min ici contre 122,27 cm^3/min dans l'unité LMS) car nous n'avons pas pu diminuer davantage le débit d'injection de charge, limité par le système expérimental. Même s'il y a peu de chance que cette différence de 10% change profondément les résultats observés, il n'est donc pas impossible que l'impact de la résistance au transfert reste plus importante sur ce test en OC que sur le test en LMS présenté dans le premier paragraphe de ce chapitre.

La réaction à ce changement de débit important n'a pas eu une action suffisante sur les performances. Le problème principal de dispersion ne semble pas être lié à un problème de transfert intraparticulaire.

Nous allons maintenant nous intéresser à un phénomène qui a été considéré d'une manière idéal lors de l'étude paramétrique présentée dans le chapitre suivant: le comportement des profils de concentrations dans les bacs de stockage.

8.5 Hypothèse d'un comportement piston dans les bacs

Le système est plus dispersif que prévu, et ce, même si les débits sont diminués de façon importante. La dispersion peut être une dispersion purement hydrodynamique. Des tests de Distribution du Temps de Séjour (DTS) ont donc été effectués afin de vérifier la dispersion générée par le système. Lors de ces tests, nous nous sommes aperçus que le mélange dans les bacs était loin d'être un mélange parfait.

8.5.1 Test DTS dans le bac de stockage

Nous avons effectué un test afin de vérifier la dispersion effective qui a lieu dans un bac de stockage lors de l'utilisation de l'unité OC.

Description du test

Deux sondes permettant de connaître l'indice de réfraction du milieu ont été utilisées (cf. figure 8-4). La première a été placée en amont du bac testé (juste après l'EV permettant l'accès au bac), la seconde en aval (juste avant l'EV permettant de soutirer dans le bac). L'alimentation en n-heptane se fait à partir du circuit d'alimentation en désorbant et l'injection de xylène se fait à partir d'un autre bac de stockage et de la pompe de recyclage.

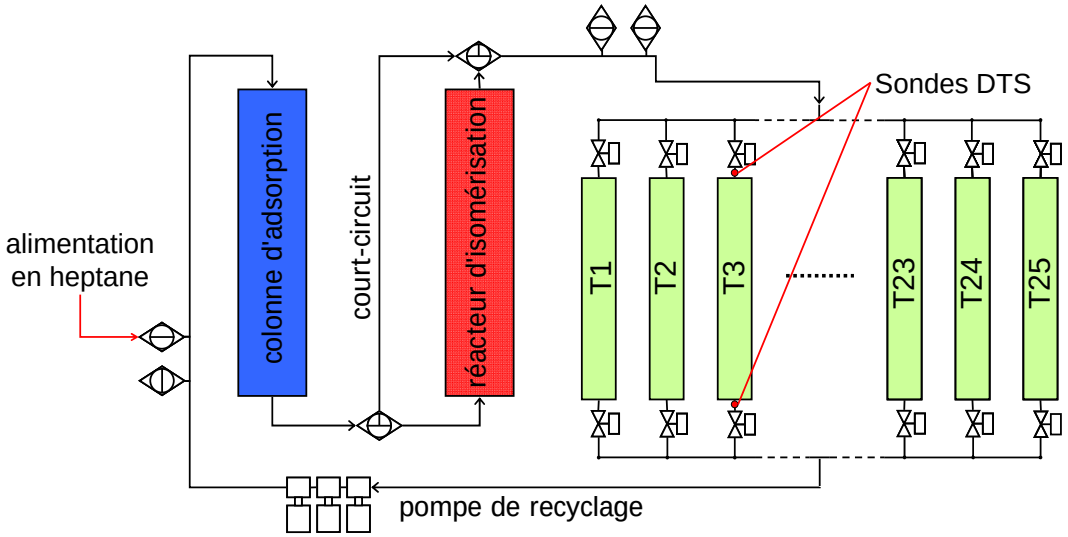


Figure 8-4 Schéma montrant l'emplacement des sondes utilisées pour la DTS effectuée sur un bac de stockage

Étapes du test:

- circulation de xylène en boucle dans un bac différent du bac testé (175 g/min)
- déviation du flux de xylène vers le bac testé et injection d'heptane (112 g/min) : un flux de 287 g/min est injecté dans le bac testé (cf. figure 8-4)
- dès que le créneau de n-heptane est passé par la sonde situé en haut du bac, le flux est dévié vers un autre bac et la ligne de recirculation est rincée au xylène.
- une attente de 20 min permet de simuler le stockage des profils qui a lieu lors de l'utilisation de l'unité en OC.
- le contenu du bac est soutiré grâce à la pompe de recyclage (débit de 287 g/min) et le signal en sortie de bac est analysé.

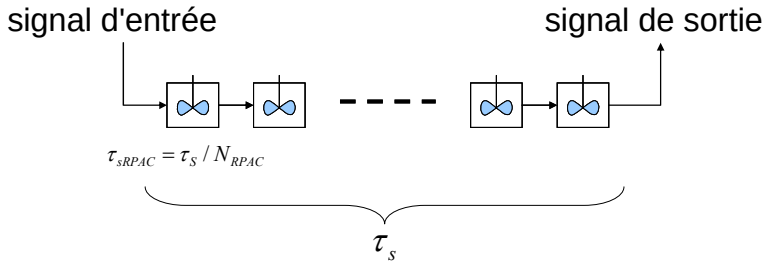


Figure 8-5: Schéma représentant le modèle utilisé pour caractériser le passage dans un bac de stockage

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 8-6. Les bacs de stockage semblent avoir un fonctionnement proche de celui d'un piston. Une méthode des moindres carrés nous a permis de définir que notre bac était proche d'une cascade d'environ 95 RPAC dont le temps de séjour total est de 188 s. Le bac semble bien avoir un comportement plus proche du piston que du mélangeur idéal.

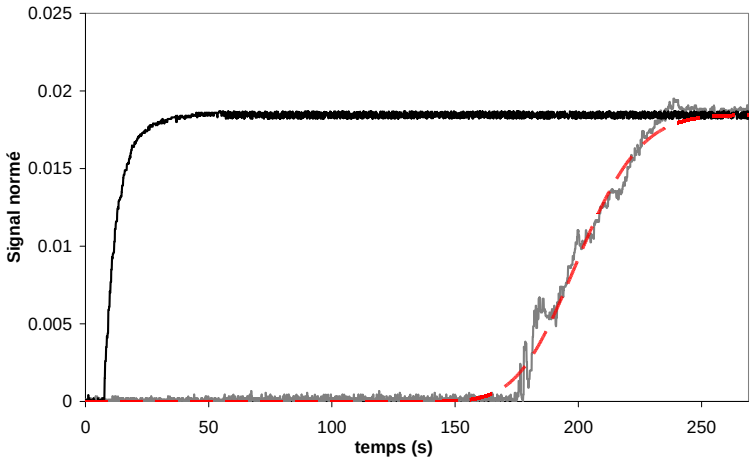


Figure 8-6: Résultats de la DTS effectuée entre l'injection et le soutirage d'un bac de stockage. avec : en noir : entrée du bac; gris : sortie du bac; rouge pointillé : modèle (cascade de 95 RPAC)

Influences sur les performances de l'unité pilote OC

Si on fait l'hypothèse que les bacs de stockage ont un comportement de type piston, le fonctionnement actuel de l'unité est contre-productif à cause du fond de bac qui doit être conservé afin de ne pas désamorcer la pompe.

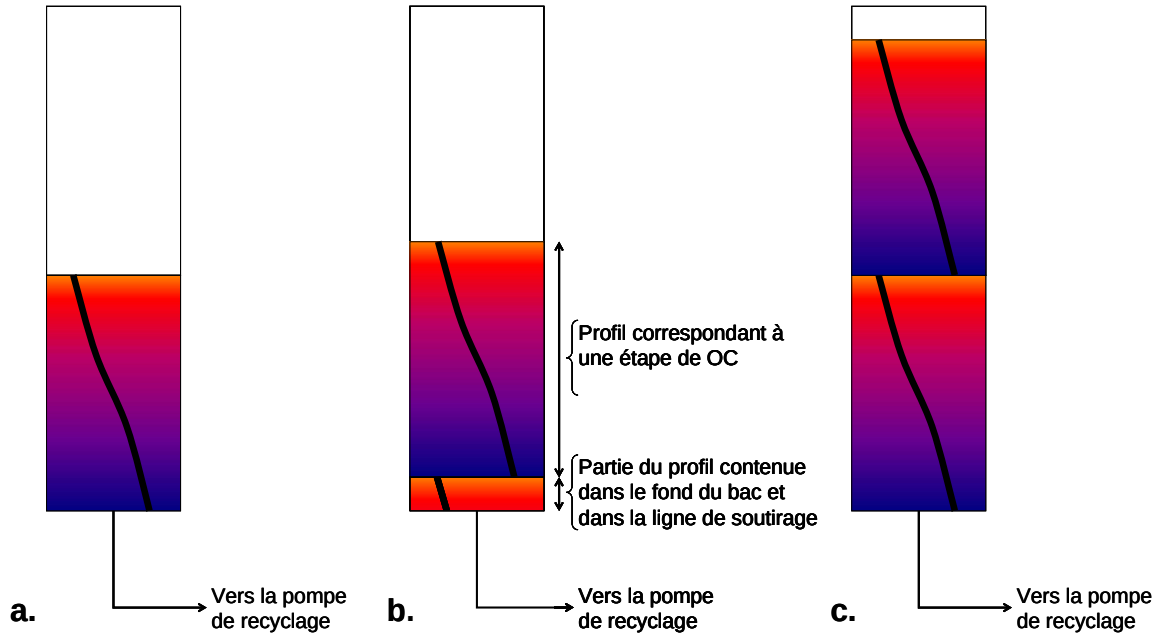


Figure 8-7: Schéma mettant en avant le problème d'un bac ayant un fonctionnement piston sur l'unité OC. a. profil théorique d'un OC avec fonctionnement piston des bacs de stockage, b. profil actuel d'un OC avec fonctionnement piston des bacs de stockage, c. profil théorique d'un OC avec fonctionnement piston des bacs de stockage et double volume de stockage

En effet, si le stockage des profils se fait avec peu de mélange, ce volume (auquel doit être ajouté le volume de la ligne de soutirage) contient une concentration correspondant à la fin de l'étape précédente (figure 8-7 b.). Lors du cycle suivant, ce volume va être injecté au début de l'étape alors que ces concentrations devraient être injectées en fin d'étape. Lors d'une

étape où le gradient de concentration est important, on risque d'injecter, par exemple, une concentration élevé alors que la concentration est faible en théorie (figure 8-7 b.).

Afin d'éviter ce problème, la solution testée a été de stocker deux profils de concentration correspondant à une étape de OC dans chaque bac (figure 8-7 c.). Le volume de liquide total dans chaque bac, ajouté à celui de la ligne, est égal au double du volume théorique soutiré pendant une étape. Ainsi, le profil de concentration injecté dans la colonne à chaque étape correspond mieux au profil théorique. Au démarrage de l'unité, chaque bac sera donc rempli de deux fois le volume injecté pendant l'étape correspondante, moins le volume de la ligne de soutirage.

8.5.2 Conditions opératoires

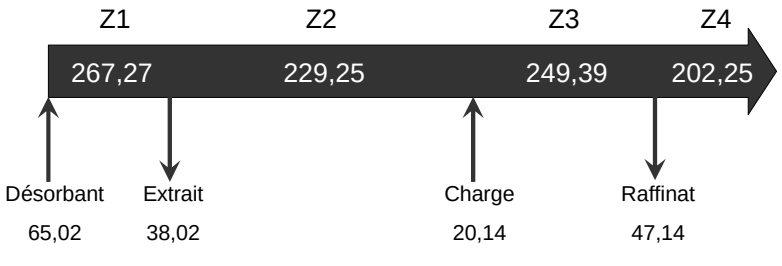
Dans l'hypothèse d'un comportement quasi-piston des bacs de stockage, l'intérêt d'utiliser 2 bacs de stockage par étape devient limité. De plus, nous avons vu précédemment que nous ne pouvions pas atteindre des vitesses similaires à celles de l'unité LMS en étudiant une configuration à 12 colonnes (cf. paragraphe 8.4). Nous avons donc décidé d'étudier une configuration à 24 colonnes en utilisant un bac par étape. Dans la perspective d'un ajout de la réaction au système expérimental, le PDEB a été changé pour du toluène.

Les conditions opératoires complètes du test sont présentées dans le tableau 8-11. Pour pouvoir étudier le LMS avec de bonnes conditions de transfert intraparticulaire, les débits utilisés sont faibles. Afin de palier aux dérives de niveaux des bacs de stockage, une remise à niveaux est effectuée deux fois par jour pendant toute la durée des tests afin de toujours contenir un volume le plus proche possible des deux profils par bac.

Une fois le régime périodique atteint, les bacs de stockage ont été vidés de moitié pour vérifier l'évolution des performances lorsqu'un seul profil par bac est stocké.

Au moment du deuxième point, les conditions opératoires étaient identiques mais la teneur en eau était passée à 131 ppm.

Tableau 8-11 Configuration et conditions opératoires utilisées sur l'unité OC pour vérifier le type de mélange dans les bacs

Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	4-10-7-3	
Bac par étape	1	
Désorbant	TOL	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	123 ppm	
Tamis	BaLSX	

Résultats et interprétations

Contrairement à ce que nous attendions, les performances ne se sont pas dégradées avec le changement de gestion du stockage des profils (tableau 8-12).

Les profils, tout comme les performances sont très proches (figure 8-8 a. et b.). Le stockage de deux profils par bac n'apporte pas d'amélioration notable de performances.

L'hypothèse d'un comportement piston des bacs de stockage, qui reposait sur la DTS, ne semble pas être la seule cause aux mauvaises performances observées.

Cependant, la vérification de cette hypothèse est difficile à valider d'après les tests effectués à cause de la dérive observée dans les bacs de stockage. Les niveaux des bacs évoluent lentement. Afin de conserver le volume cible dans chaque bac, le niveau était contrôle et modifié manuellement mais il n'est pas possible de refaire le niveau à chaque cycle. De plus, le niveau étant fait manuellement, la précision n'était sans doute pas suffisante car même un faible décalage des profils semble impacter les performances comme nous le verrons dans le chapitre 1.

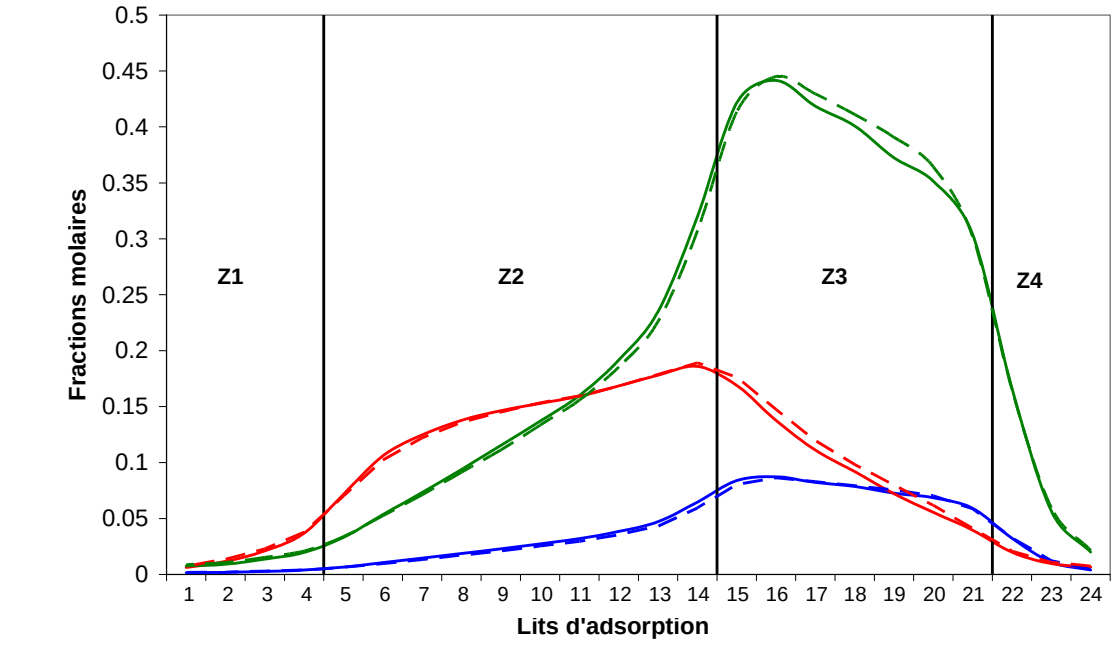
Tableau 8-12 Performances expérimentales de l'unité OC suivant le nombre de profils stockés dans chaque bac

2 profils stockés		1 profil stocké	
Pureté	62,72%	Pureté	62,89%
Rendement	55,28%	Rendement	56,5%

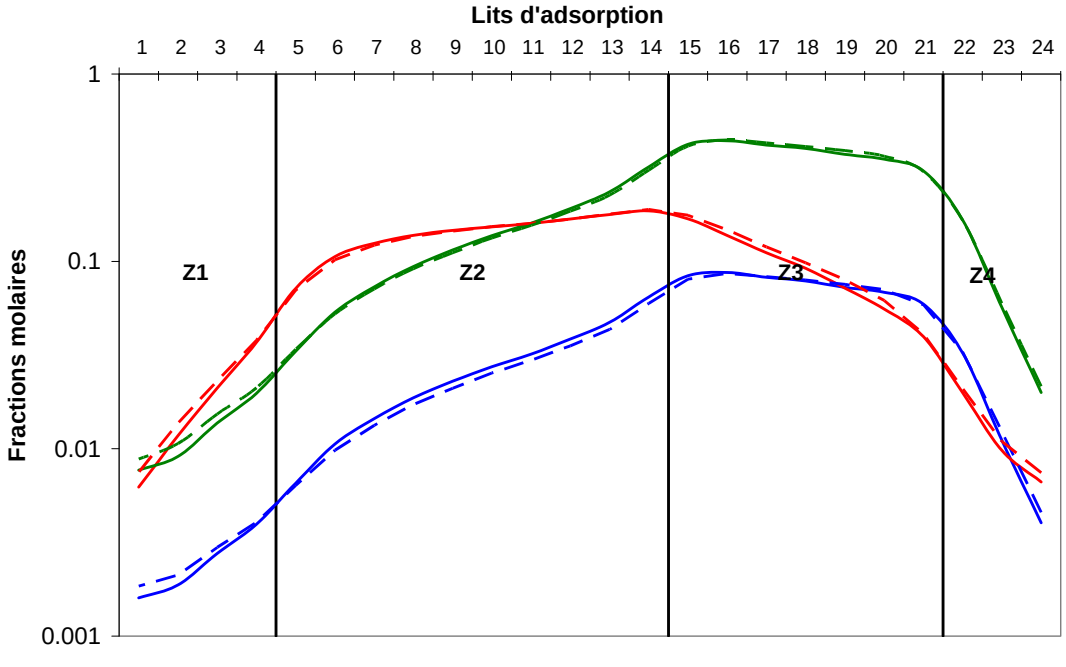
De plus, ces dérives de niveau dans les bacs nous obligent à vider régulièrement certains bacs pour que leurs volumes correspondent le plus possible à deux profils. Ce mode de fonctionnement, en plus d'être particulièrement contraignant pour l'opérateur, déstabilise légèrement les profils chaque jour.

Ce mode de gestion entraîne aussi une perte importante en réactivité. Les temps de stabilisation du système entre chaque changement et au début du test ont été augmentés. Ce temps de stabilisation plus long était prévisible puisque les profils récupérés au cycle *N* ne seront réinjectés qu'au cycle *N+2* alors qu'ils sont injectés au cycle *N+1* lorsqu'un seul profil est stocké dans chaque bac.

Ce type de gestion n'apporte rien en terme de performance alors que les contraintes sont importantes (vidanges manuelles des produits, manipulation longue, temps de stabilisation et de réaction augmentés). Le passage à deux profils par bacs ne constitue certainement pas une solution pour l'usage expérimental de l'unité pilote OC.



a.



b.

Figure 8-8 Comparaisons des profils en fonction du type de stockage – 1 profil par bac (traits pointillés) 2 profils par bac (traits continus) en échelle normale (a.) et en échelle log (b.)

8.6 Conclusions sur l'expérimentation

Ces tests expérimentaux ont permis de vérifier qu'un OC fonctionne bien de la même façon qu'un LMS. L'unité réagit aux changements de conditions opératoires de façon similaire à une unité LMS. Nous avons pu vérifier que des profils s'établissent et se stabilisent de manière cyclique, tout comme dans une unité de LMS. Des plateaux de concentrations s'établissent en zone 2 et en zone 3.

La consommation de l'unité est fortement réduite par rapport à une unité LMS puisque les injections et les soutirages ne se font pas en continu. De ce fait, la gestion de l'unité est facilitée. La stabilisation de l'unité après chaque changement est plus longue mais reste acceptable. Elle est d'environ 24h ce qui permet d'effectuer un changement de conditions opératoires par jour.

Cependant, malgré l'apport de plusieurs modifications et le test de différents types de gestion des niveaux de bac, les performances obtenues sur cette unité OC restent très éloignées de celles obtenues avec le modèle utilisé lors de l'étude paramétrique. Ils sont très loin des résultats expérimentaux habituellement obtenus sur des unités LMS. Ils ne semblent pas, en l'état, permettre une étude suffisamment précise du procédé LMS.

Trois principaux problèmes ont été relevés :

- l'importance du volume non sélectif par rapport au volume de tamis qui implique l'utilisation de vitesses élevées dans la colonne,
- la gestion du mélange dans les bacs de stockage
- la dilution par ajout de désorbant lors de la mise à niveau des bacs.

Si le problème des volumes non sélectifs peut potentiellement être encore diminué puis compensé en partie par une baisse globale des débits, la gestion des concentrations dans les bacs semble plus difficile à appréhender. Le mélange semble complexe et difficile à maîtriser.

Une amélioration possible à apporter à l'unité serait peut-être de mélanger les profils de concentration à chaque étape. En ajoutant deux bacs mélangeurs en sortie de colonne qui se rempliraient et se videraient alternativement, le mélange serait mieux maîtrisé (mélange parfait).

Nous essayerons de voir dans le chapitre suivant si les hypothèses avancées pour expliquer les performances observées sur l'unité pilote sont plausibles. Puis, nous testerons par simulation si un pilote dont les effluents de chaque étape sont mélangés avant d'être stockés ne serait pas finalement plus facile à contrôler.

9 Modélisation de l'unité One-column

Les tests expérimentaux n'ont clairement pas donné les résultats escomptés. Les performances paraissent trop en deçà de celles obtenues au niveau industriel.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer les problèmes de performances rencontrées:

- l'importance du volume non sélectif par rapport au volume de tamis qui implique l'utilisation de vitesses élevées dans la colonne ;
- la gestion du mélange dans les bacs de stockage ;
- la dilution due à l'ajout de désorbant permettant d'éviter de désamorcer la pompe de recyclage.

Dans un premier temps, nous allons essayer d'intégrer ces données au modèle de l'unité OC afin de vérifier si elles peuvent être à l'origine des performances observées. Puis nous essaierons de quantifier l'efficacité d'un système dont les effluents de sortie sont mélangés avant d'être stockés dans les bacs. L'évaluation de ce système va se faire grâce à une évolution du modèle de l'unité développé grâce aux résultats expérimentaux du chapitre précédent.

9.1 Modélisation de l'unité actuelle

Afin de vérifier les hypothèses émises pour expliquer les différences de performances importantes entre la simulation du système idéal et l'expérimentation sur unité pilote, le modèle OC a été modifié. Un schéma de ce modèle est représenté en figure 9-1.

9.1.1 Description du modèle modifié

Prise en compte des volumes non sélectifs

La plupart des volumes non sélectifs se situent entre la colonne et les bacs de stockage. Une partie de ces volumes se trouve en amont de la colonne (où se situent la pompe de recyclage, l'échangeur de préchauffage et les injections de charge et de désorbant), l'autre partie en aval de la colonne (échangeur de refroidissement, régulation de pression et points de soutirage d'extrait et de raffinat).

Les volumes non sélectifs situés en amont et en aval de la colonne ont été modélisés par des cascades de RPAC, indiquées par les zones pointillées rouges sur la figure 9-1.

Cette représentation permet d'utiliser des débits de zones identiques aux débits réellement utilisés sur l'unité OC mais aussi d'introduire des phénomènes purement dispersifs sans modifier l'hydrodynamique de la colonne d'adsorption. Pour cela, on fait varier le nombre de RPAC utilisé dans chaque volume.

Le diamètre de ces volumes non sélectifs a été pris égal au diamètre de la majorité des lignes utilisées sur l'unité, soit 0,076 po. Leurs longueurs ont été estimées par une mesure de la longueur des lignes puis elles ont été affinées en comparant les résultats expérimentaux de l'unité OC et de l'unité LMS. Enfin, elles ont été validées par les résultats de simulation

présentés dans ce chapitre. Les volumes non-sélectifs sont répartis de la manière suivante dans le modèle de l'unité :

- 22,1 m en amont de la colonne,
- 6,3 m en aval de la colonne.

Si la longueur du volume aval est proche de la longueur physique observable sur l'unité, le volume amont est lui plus grand car la pompe de recyclage qui s'y situe n'a pas le même diamètre que la ligne. Cependant l'hypothèse simplificatrice de n'utiliser qu'un diamètre pour le volume amont a été préférée.

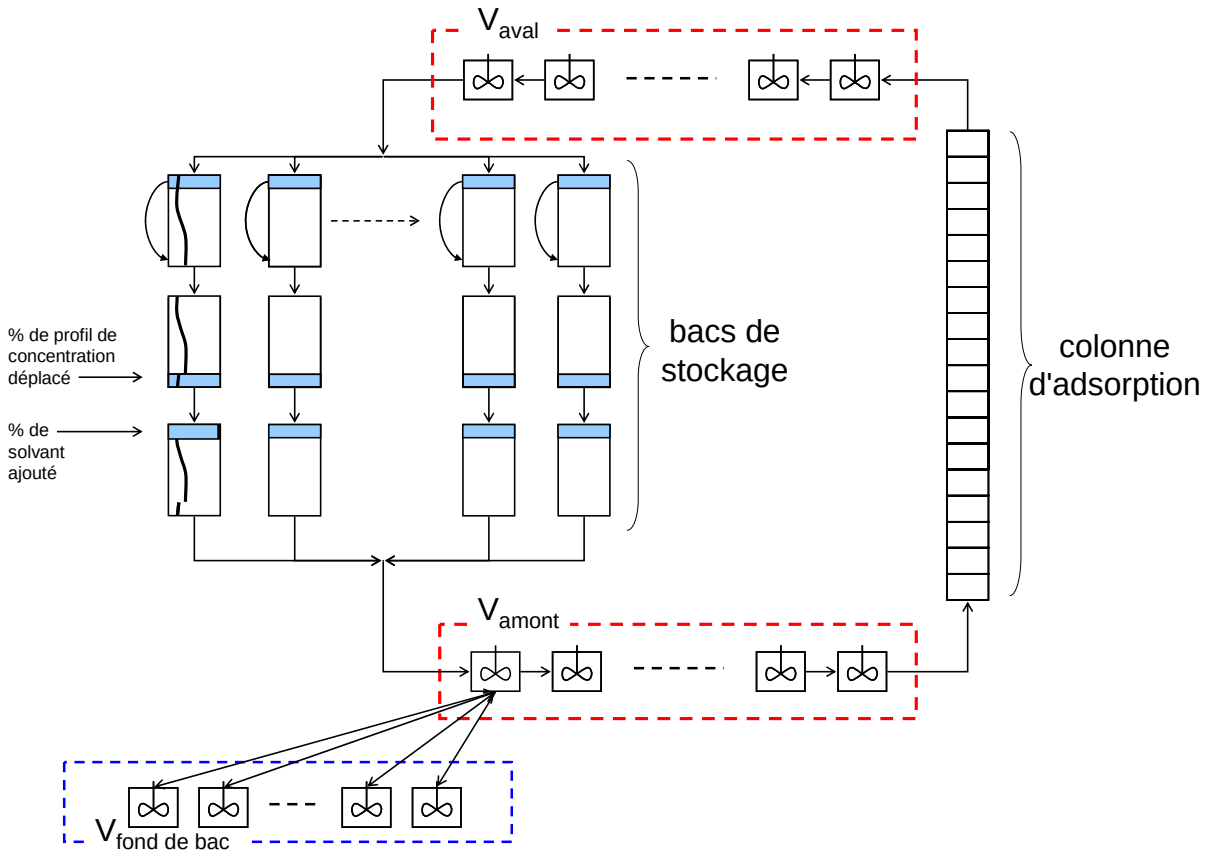


Figure 9-1 : Schéma représentant le modèle de l'unité OC modifié pour se rapprocher des résultats expérimentaux

Prise en compte du mélange dans les bacs

Dans ce nouveau modèle de OC, on considère que les profils de concentration sont conservés dans les bacs de stockage (bacs de stockage type piston). Cependant, un volume peut être déplacé à la fin du profil pour être injecté en début d'étape (cf. figure 9-1). Ce volume déplacé est utilisé pour modéliser le volume conservé en fond de bac afin d'éviter que la pompe de recyclage ne se désamorce (cf. paragraphe 8.5).

De plus, un volume supplémentaire par bac a été ajouté en parallèle du premier RPAC du volume amont (cf. zone pointillée en bleue sur la figure 9-1). Ce volume permet de prendre en compte les volumes mal rincés se trouvant en pied du bac de stockage, de part et d'autre de la ligne de soutirage, et qui pourraient avoir un impact sur les traînées observées dans le système

(cf. figure 9-2). Un coefficient k_{Vsupp} permet d'ajuster la résistance au transfert entre le 1er RPAC et ce volume.

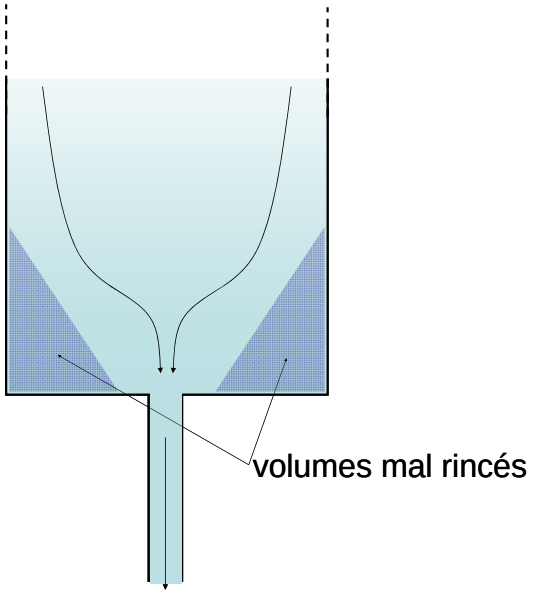


Figure 9-2 : Schéma représentant les volumes de fond de bac mal rincés

Prise en compte de la dilution dans les bacs de stockage

Lorsqu'un niveau bas est détecté à la fin d'une étape dans un bac, l'automate compense au cycle suivant afin de conserver un débit minimal. Au début de l'étape, le soutirage s'effectue pendant 2 secondes à partir d'un bac rempli de désorbant.

Pour représenter ce mécanisme de compensation, un "bouchon" de désorbant, donné en pourcentage de volume du bac, peut être ajouté au début du profil de concentration injecté (figure 9-1).

9.1.2 Comparaison des simulations avec les résultats expérimentaux

L'impact de ces différents systèmes sur les résultats de simulation va être testé et comparé à celui des autres systèmes afin d'évaluer la pertinence de chaque hypothèse.

Cette évaluation va être effectuée à partir des conditions opératoires d'un test dont les conditions sont présentées ci-dessous.

Paramètres de simulations

Les paramètres géométriques sont ceux du système expérimental. Ils sont présentés dans le tableau 9-1. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorbant (tableau 9-2) sont ceux fournis par le département séparation de l'IFP suite à plusieurs opérations de perçage/déperçage effectuées avec la méthode présentée en annexe C.

Ces tests ont montré que la sélectivité PX/PDEB était fonction du rapport des concentrations PX/PDEB dans le système. Une relation linéaire est utilisée pour représenter au mieux la sélectivité PX/PDEB. Cette relation nous permet d'utiliser le coefficient de Langmuir du PDEB tel qu'il est présenté dans l'équation (9-1).

$$b_{PDEB} = \frac{1}{\left(\frac{1}{b_{PDEB\,\lim 1}} - \frac{1}{b_{PDEB\,\lim 2}}\right).\frac{x_{PX}}{x_{PX} + x_{PDEB}} + \frac{1}{b_{PDEB\,\lim 2}}} \qquad (9\text{-}1)$$

Les sélectivités PX/MOX et PX/EB sont considérées constantes.

Tableau 9-1 : Paramètres géométriques et configuration du LMS

D_{ax}	0	m^2/s
ε	0,315	-
nombre de lits	12	-
hauteur des lits	1,1	m
diamètre des lits	0,01	m
temps de commutation	142	s
configuration des lits	2-5-3-2	-

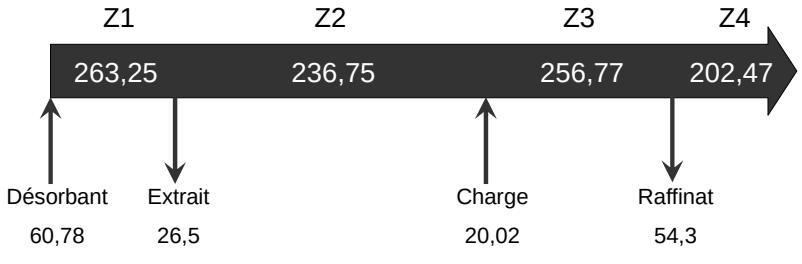
Tableau 9-2 : Paramètres de l'adsorbant utilisé dans les modèles (BaLSX à 175°C)

b_{PX}	5,865	m^3/kg
b_{MOX}	1,504	m^3/kg
b_{EB}	2,033	m^3/kg
$b_{PDEB\ lim1}$	1,30	m^3/kg
$b_{PDEB\ lim2}$	6,60	m^3/kg
q_{sat}	0,148	kg/kg
k_c	6,3	min^{-1}
k_m	25	min^{-1}
ρ	2085	kg/m^3
ε_{grain}	0,351	

Les paramètres opératoires sont ceux d'un test effectué sur l'unité OC et ayant donné les résultats les plus satisfaisants (tableau 9-3).

Tableau 9-3 Configuration et conditions opératoires du test expérimental servant à la comparaison des résultats obtenus par simulation

Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	2-5-3-2	
Désorbant	PDEB	
Temps de commutation	142 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Teneur en eau	86,7 ppm	
Tamis	BaLSX	



Impact des volumes non-sélectifs en amont et en aval de la colonne

Les premières simulations ont été effectuées en considérant que les bacs utilisés étaient de type piston avec une forte dispersion. La dispersion a été localisée en grande partie dans le volume amont en limitant le nombre de RPAC le représentant. Le volume aval est constitué de 20 RPAC alors que le volume amont n'en contient que 5.

Tableau 9-4 Comparaison des performances obtenues expérimentalemtn et par simulation

Performances expérimentales.		Simulation utilisant des volumes non sélectifs dispersifs	
Pureté	68,43%	Pureté	98,18%
Rendement	37,9%	Rendement	80,92%

Les résultats obtenus par simulation sont très éloignés de ceux obtenus expérimentalement. Les performances sont bien meilleures (tableau 9-4). Le rendement en simulation n'est pas optimal surtout parce que le réglage ne convient pas au système: les débits en zone 2 et 3 semblent pouvoir être augmentés sans pénaliser la PUR.

La comparaison des profils confirme les écarts de performances observés. Le système expérimental souffre principalement d'un problème de séparation en zone 2 qui n'est pas visible sur les résultats de simulation, même lorsqu'une forte dispersion est ajoutée.

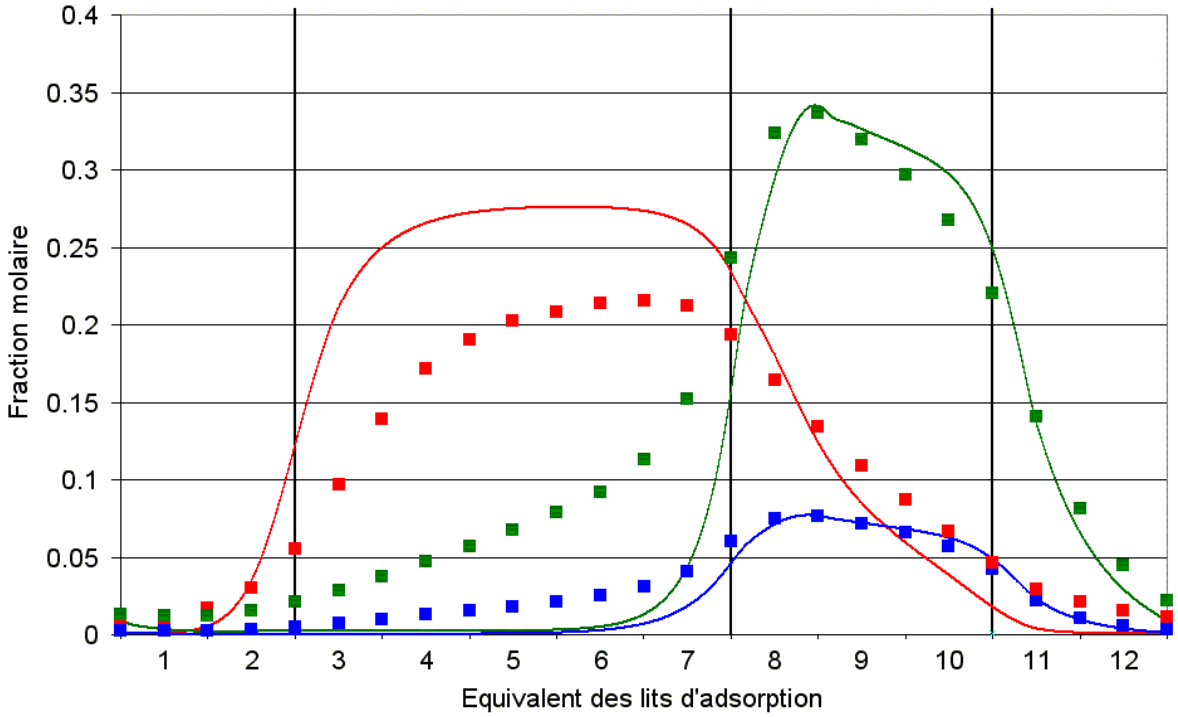


Figure 9-3: Comparaison des profils de concentration obtenus expérimentalement et par simulation en utilisant un modèle de bacs de stockage piston avec dispersion (25 RPAC répartis dans les volumes non-sélectifs amont et aval)

Un phénomène purement dispersif au niveau des bacs ou des volumes morts ne semble donc pas pouvoir expliquer seul les faibles performances du système expérimental. Cependant, les profils sont plus proches que ceux obtenus par simulation d'un système non dispersif. Nous allons donc conserver les volumes non-sélectifs amont et aval pour la suite des simulations effectuées dans ce chapitre.

Impact du passage dans les bacs de stockage

Le premier problème potentiel, déjà soulevé dans le paragraphe 8.5, concerne le volume non soutiré en fond de bac de stockage. La solution testée expérimentalement dans ce paragraphe n'a pas eu les résultats escomptés mais la mise en pratique de cette solution rendant le système peu fiable, il est difficile de tirer des conclusions sur l'effet de ce volume non soutiré. L'hypothèse a donc été testée par simulation.

Résultats de simulation prenant en compte un volume non soutiré en fin d'étape

Les conditions opératoires du test expérimental ont été testées dans le simulateur en faisant varier le "pourcentage de volume déplacé". Ce pourcentage correspond au volume qui doit être conservé en fond de bac pour éviter de désamorcer la pompe de recirculation. Ce volume est calculé en pourcentage de volume de bac de stockage. Pour le représenter dans le modèle, une partie du profil de concentration conservé dans les bacs est déplacée de la fin de l'étape vers le début. Dans notre cas, ce volume représente de 5 à 20% du volume total du bac de stockage. Il est fonction de la zone où se trouve le bac.

Tableau 9-5 Comparaison des performances obtenues par simulation en faisant varier le % de profil de concentration déplacé

% de profil déplacé	PUR	RDT
0	98,18	80,92
4	91,99	74,50
8	85,79	69,27
12	79,89	64,53
16	75,00	60,72
20	71,45	57,68

Le tableau 9-5 compare les résultats obtenus par simulation pour des volumes allant de 0 à 20% du volume théorique soutiré lors d'une étape de OC.

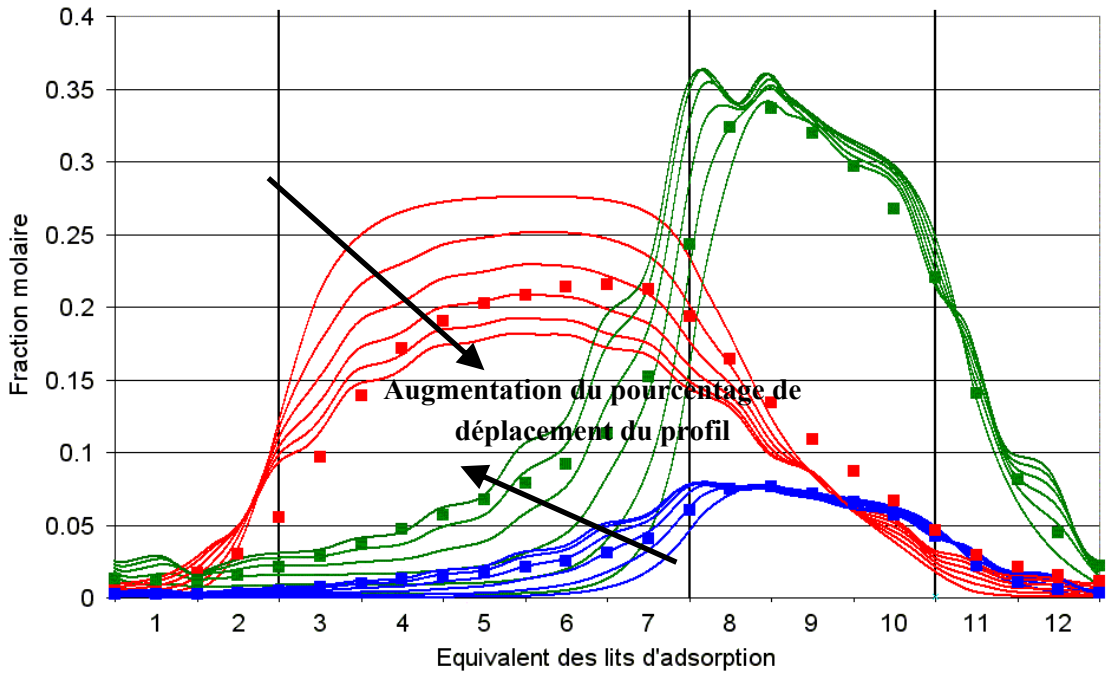


Figure 9-4: Comparaison des profils de concentration expérimentaux (carrés) et des profils de concentration obtenus par simulation (traits continus) avec bacs piston-dispersion et un déplacement de profil (0, 4, 8, 12, 16 et 20%)

Si la PUR et le RDT se rapprochent des performances expérimentales (tableau 9-5) lorsque l'on augmente le pourcentage de profil déplacé, les profils restent différents des profils expérimentaux (figure 9-4). Lorsque le "pourcentage de volume déplacé" est élevé, on observe notamment un déplacement important des fronts de MOX et d'EB en zone 2, ce qui nous éloigne des profils expérimentaux.

Les profils expérimentaux semblent avoir des traînées importantes sans pour autant être aussi dispersifs que les profils simulés et, surtout, sans présenter ce décalage des fronts de MOX et d'EB. Nous allons maintenant voir si les simulations sont plus proches du cas

expérimental lorsque l'on considère un problème lié à l'hydrodynamique du fond du bac de stockage.

Utilisation d'un volume supplémentaire en parallèle du volume amont

Ce volume est utilisé pour rendre compte des problèmes de rinçage pouvant avoir lieu au fond du bac de stockage. Différents coefficients d'échange ont été testés.

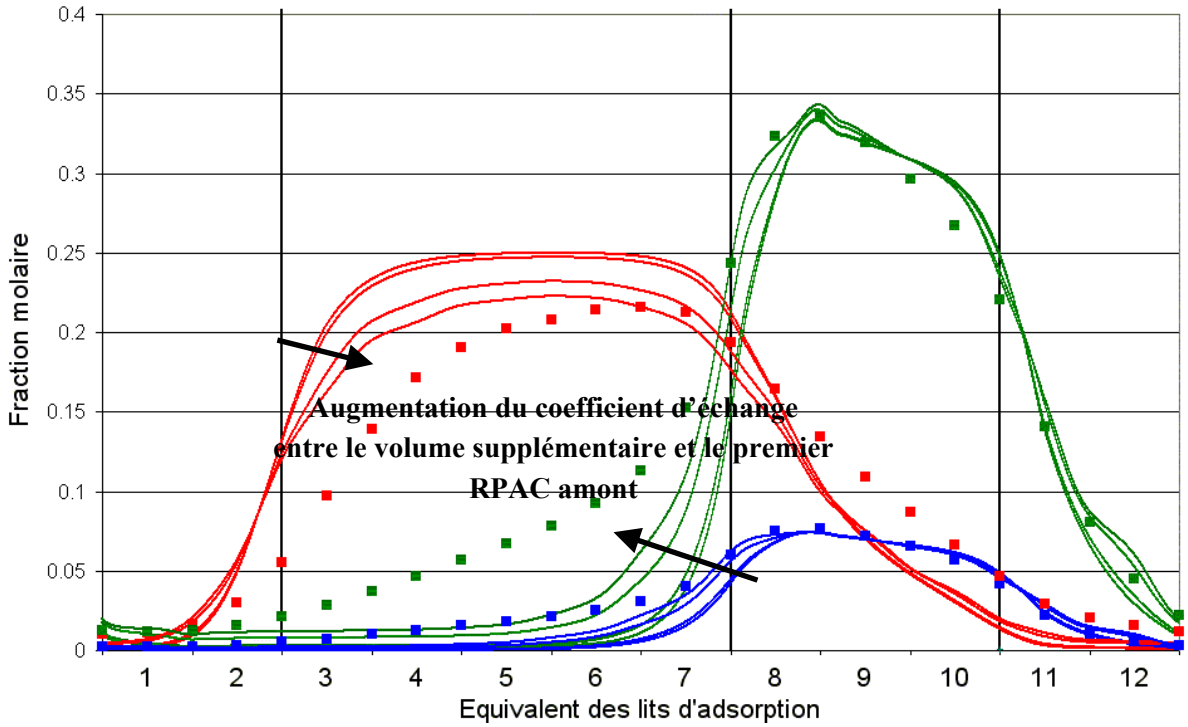


Figure 9-5: Comparaison des profils de concentration obtenus par simulation en utilisant un volume supplémentaire pour chaque bac en interaction avec le premier RPAC du volume non sélectif amont

Les résultats montrent que l'utilisation de ce volume supplémentaire a un impact moins important sur les performances que le déplacement d'une partie du profil (tableau 9-6). Cependant, l'utilisation de ce volume semble augmenter les traînées, notamment en zone 2, tout en limitant le décalage des fronts de MOX et d'EB (cf. figure 9-5).

Tableau 9-6 Comparaison des performances obtenues par simulation en faisant varier le coefficient d'échange entre le volume supplémentaire et le premier RPAC.

Valeur du coefficient d'échange	PUR	RDT
0	98,18	80,92
1.10-2	98,10	80,76
1.10-1	97,45	79,77
1	92,65	74,09
5	88,93	71,58
10	88,28	71,25

L'ajout de ce volume supplémentaire en interaction avec le premier RPAC situé en amont de la colonne semble donc être un complément intéressant aux deux phénomènes précédemment modélisés.

Impact de la dilution dans les bacs de stockage

La dilution telle qu'elle est prise en compte dans ce modèle ne semble pas expliquer les performances et les profils observés sur l'unité OC (cf. figure 9-6 et tableau 9-7).

Tableau 9-7 Comparaison des performances obtenues par simulation en faisant varier le coefficient d'échange entre le volume supplémentaire et le premier RPAC.

% de désorbant ajouté	PUR	RDT
0	98,18	80,92
0,1	98,12	77,2
0,2	97,97	66,21
0,3	97,83	58,88
0,4	97,64	50,5

Cette dilution a un impact limité sur la pureté de l'extrait car elle ne modifie pas la désorption du MOX en zone 2. Le rendement à haute "dilution" approche celui observé mais le profil de PX en zone 2 en simulation ne correspond pas au profil expérimental. Le rendement est en fait diminué artificiellement puisqu'une partie du PX n'est récupérée ni dans le raffinat, ni dans l'extrait puisqu'elle est remplacée par du désorbant pur. En pratique, le PX est soutiré des bacs lorsque la dérive positive est trop importante.

L'effet de dilution est ici apporté à chaque cycle alors que, dans les faits, il dépend d'une légère variation des débits d'injections/soutirages qui est aléatoire et qui s'accumule au fil des cycles. Cet apport de désorbant, qui n'est pas identique dans tous les bacs, est difficile à prendre en compte correctement dans un simulateur. De plus, il n'apporte pas d'explication sur les profils et les performances observées. Par la suite, nous n'utiliserons donc pas cet effet de dilution.

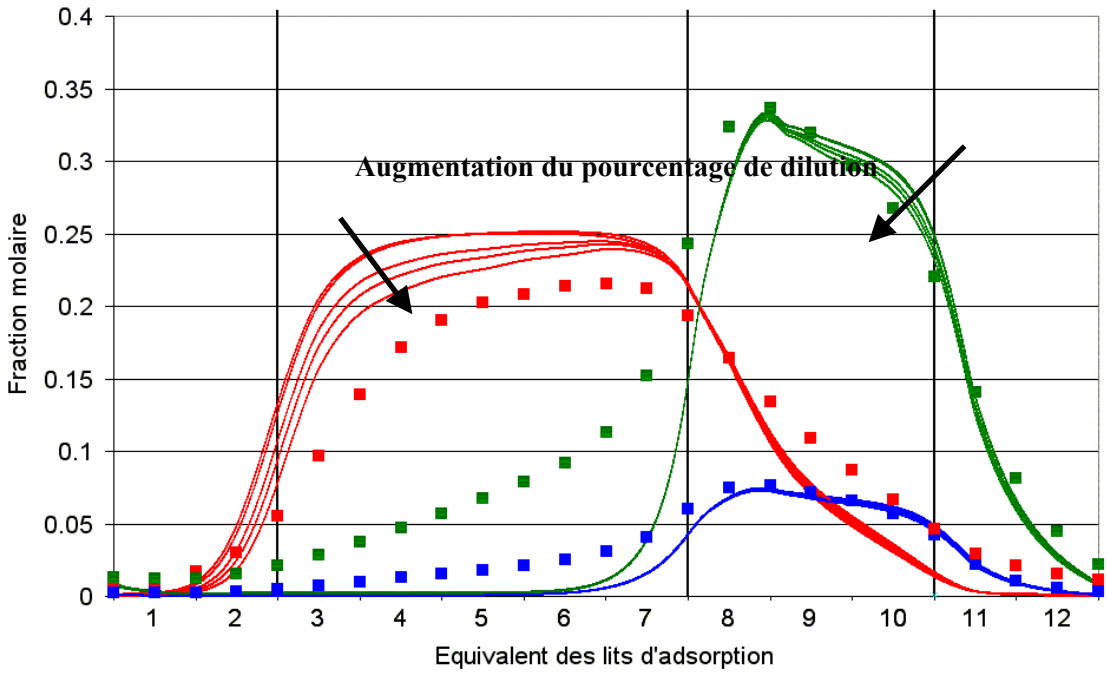


Figure 9-6 : Comparaison des profils de concentration obtenus par simulation en ajoutant un faible pourcentage (de 0 à 0,5%) de désorbant en fin de soutirage du bac.

Combinaison des différents effets de mélange dans les bacs

Suite aux tests des différentes hypothèses de non-idéalité du système, nous avons fait plusieurs tests en les combinant.

Test du simulateur avec les conditions opératoires utilisées dans ce paragraphe

Le test utilisant des volumes amont et aval dispersif (comportant respectivement 5 et 20 RPAC), un décalage de 4% du profil de concentration de chaque bac et un volume supplémentaire lié au fond du bac (utilisant un coefficient d'échange de 5 s^{-1} avec le premier RPAC amont) donne des profils de concentration approchant les points expérimentaux (figure 9-7).

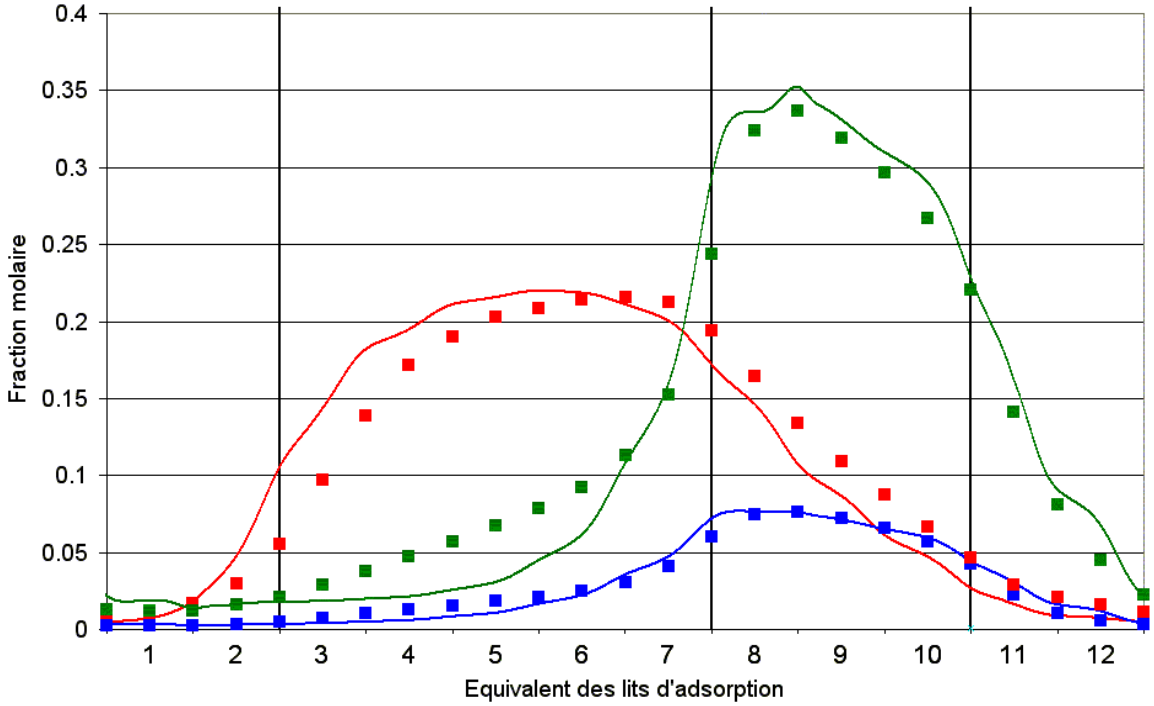


Figure 9-7 : Comparaison des profils obtenus par simulation (en combinant l'usage d'un volume supplémentaire (k_{Vsupp}=5), d'un décalage dans des bacs pistons (4%), et de volumes non-sélectifs dispersif) et des profils expérimentaux

Afin de valider ce modèle, nous avons simulé les résultats obtenus lors du test de réduction des débits (cf. paragraphe 8.4) pour vérifier que nos hypothèses fonctionnaient lors de changements de conditions opératoires.

Tests de validation en utilisant d'autres conditions opératoires

Les profils obtenus par simulation et ceux obtenus sur l'unité pilote sont comparés sur les figures 9.8 et 9.9. La tendance observée lors des tests expérimentaux et des simulations est cohérente. Le léger décalage des profils est présent de la même manière et les performances ne sont améliorées dans aucun des deux cas.

Les comparaisons des résultats de simulation et des résultats d'expérimentation (figure 9-10) donnent dans les deux cas des résultats relativement proches, aux mêmes exceptions près que dans le cas utilisé comme référence dans ce chapitre (figure 9-7).

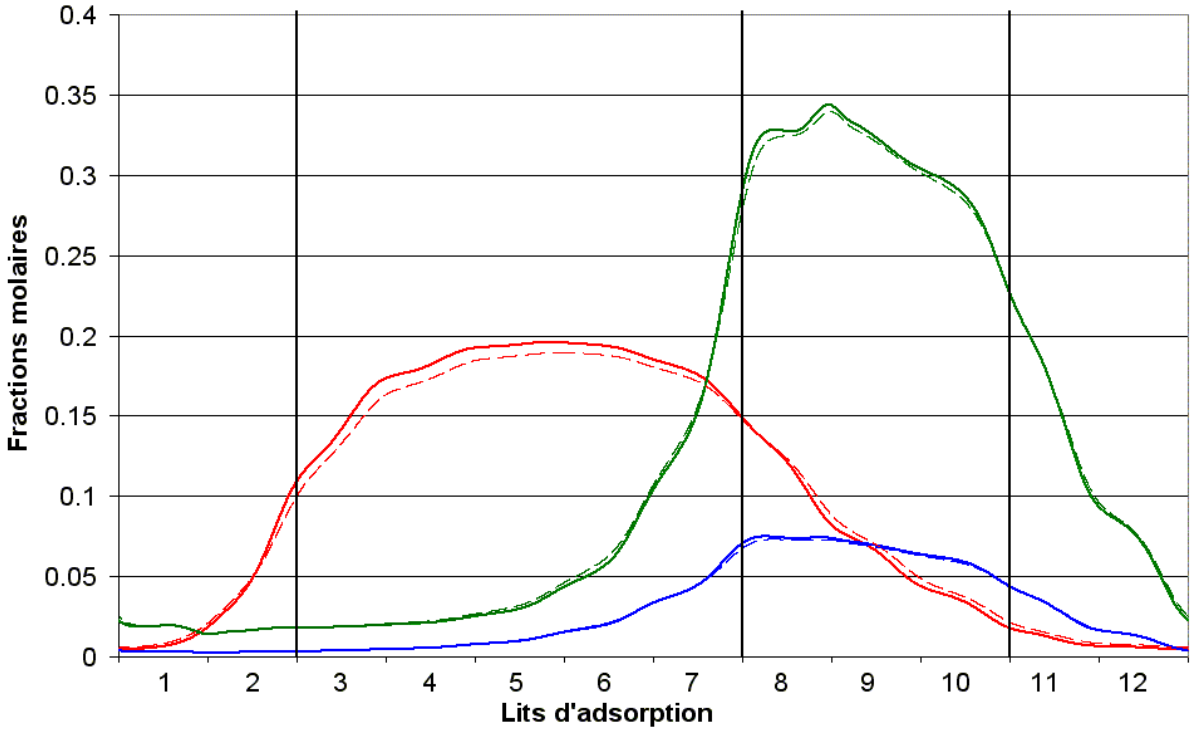


Figure 9-8 : Comparaison des profils obtenus par simulation avant et après la baisse proportionnelle des débits

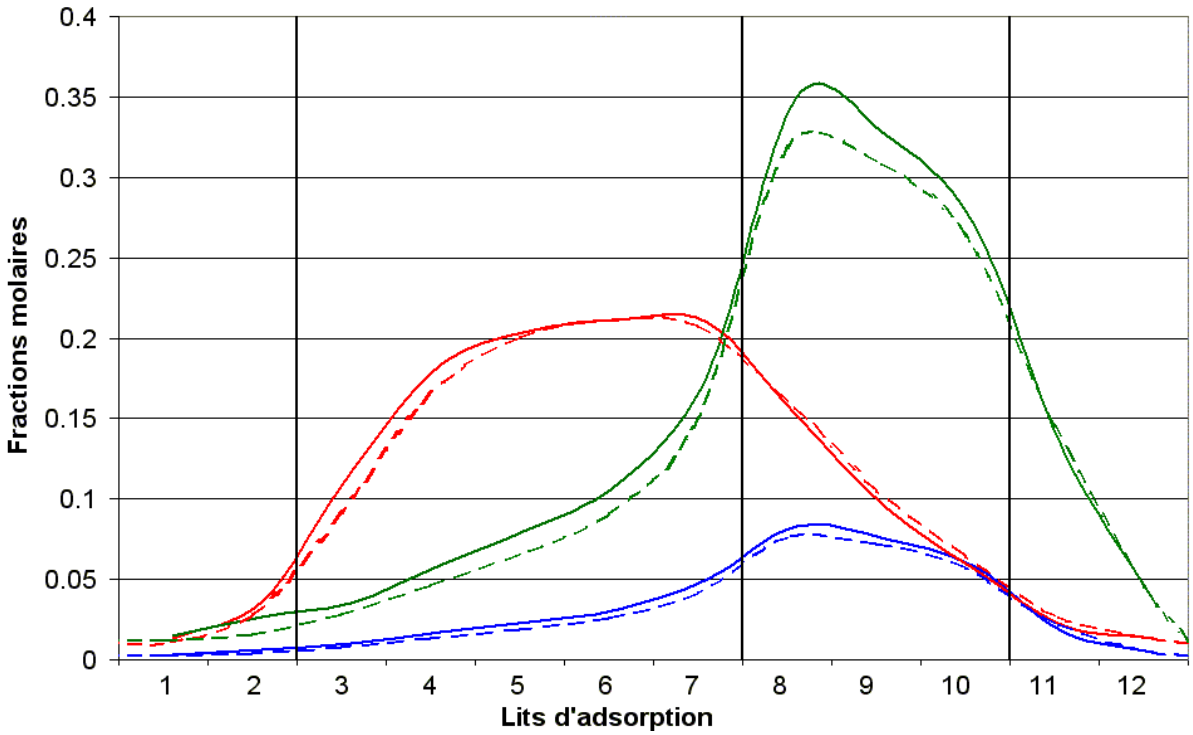
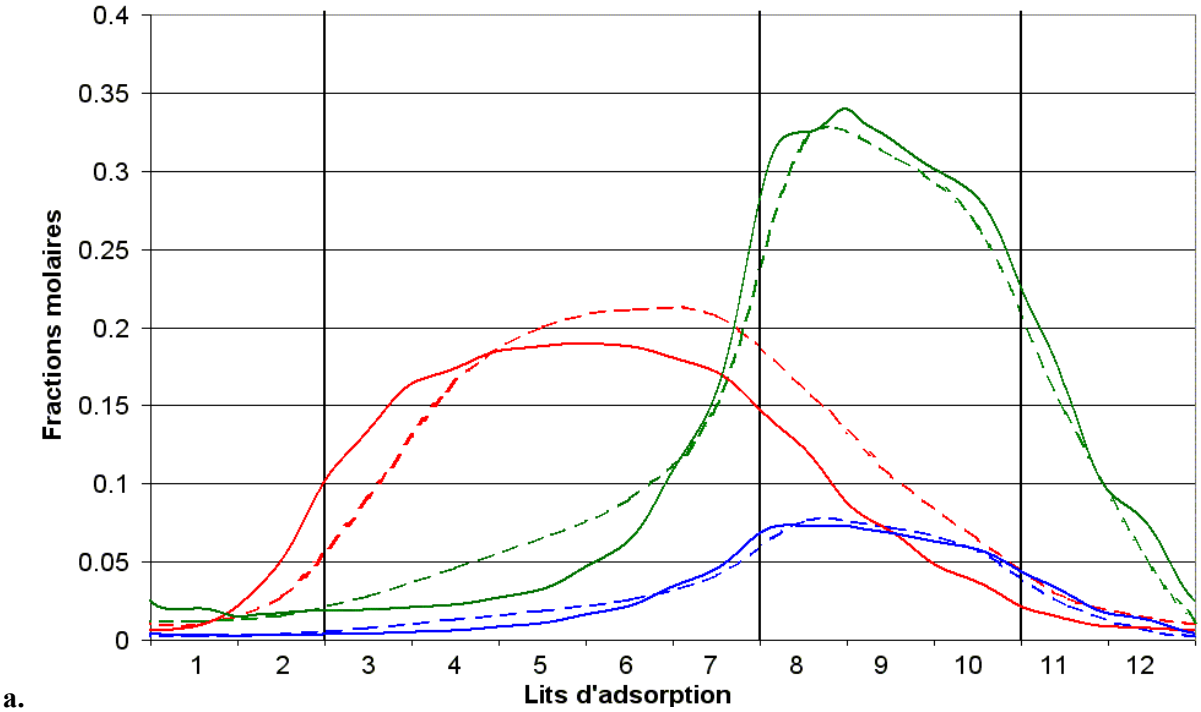
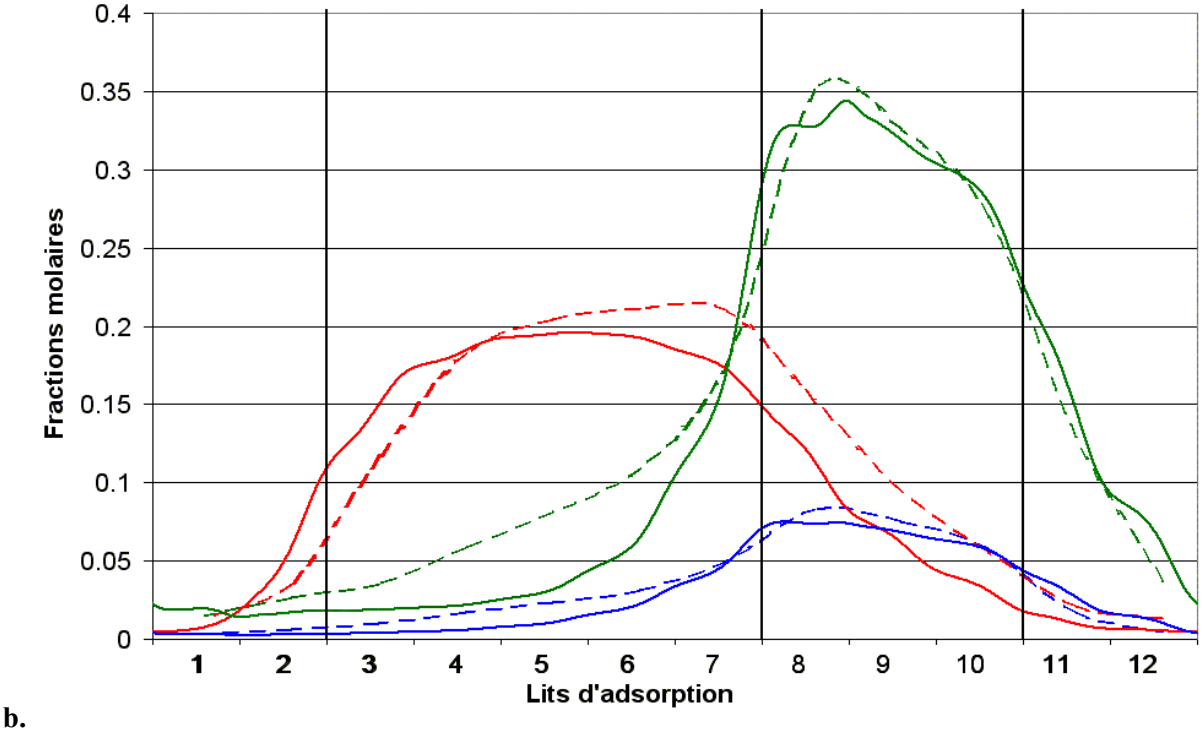


Figure 9-9 : Comparaison des profils obtenus expérimentalement avant et après la baisse proportionnelle des débits



a.



b.

Figure 9-10 : Comparaison des profils obtenus expérimentalement (traits discontinus) et par simulation (traits continus) avant (a.) et après (b.) la baisse proportionnelle des débits

9.1.3 Conclusion

Les résultats de simulation ne représentent pas parfaitement les résultats expérimentaux. Cependant, les résultats obtenus par simulation, et présentés dans ce chapitre, laissent à penser que les hypothèses de non-idéalité posées en début de paragraphe sont susceptibles d'être la cause des mauvaises performances de l'unité OC.

Le problème le plus important semble venir des bacs de stockage. Leur comportement piston-dispersif a, contrairement à ce que l'on pouvait penser, un effet néfaste sur les performances de l'unité à cause du volume qui doit être conservé en fond de bac. Ces résultats manquent un peu de précision en partie à cause du système étudié. En effet, la modélisation de la sélectivité variable n'est pas parfaite et il est difficile d'obtenir de bons résultats de simulation, même en simulant les résultats d'une unité expérimentale de LMS.

C'est pourquoi la suite de l'étude concernant l'unité OC a été effectuée avec un adsorbant industriel dont nous maîtrisons mieux les paramètres.

9.2 Résultats de simulation d'une unité OC modifiée

D'après les résultats de simulation du paragraphe précédent, les problèmes de performance viennent en partie d'une mauvaise gestion du mélange dans les bacs de stockage. L'étude paramétrique du chapitre 1 a montré qu'un OC dont les effluents de sortie étaient parfaitement mélangés dans les bacs de stockage devait permettre une étude des procédés LMS.

Nous allons donc tester un simulateur modifié de l'unité OC afin de voir si un mélange parfait des effluents de sortie de la colonne avant stockage nous donne les mêmes conclusions. Pour valider l'utilisation de l'unité OC pour l'étude des procédés LMS, les simulations vont être effectuées avec un adsorbant industriel du même type que celui utilisé dans le chapitre 1.

9.2.1 Description du modèle modifié

Le modèle utilisé est quasiment identique à celui utilisé dans le paragraphe précédent. La représentation des volumes non sélectifs en amont et en aval de la colonne n'a pas été modifiée, tout comme la discrétisation et la résolution du lit d'adsorbant (cf. figure 9-11).

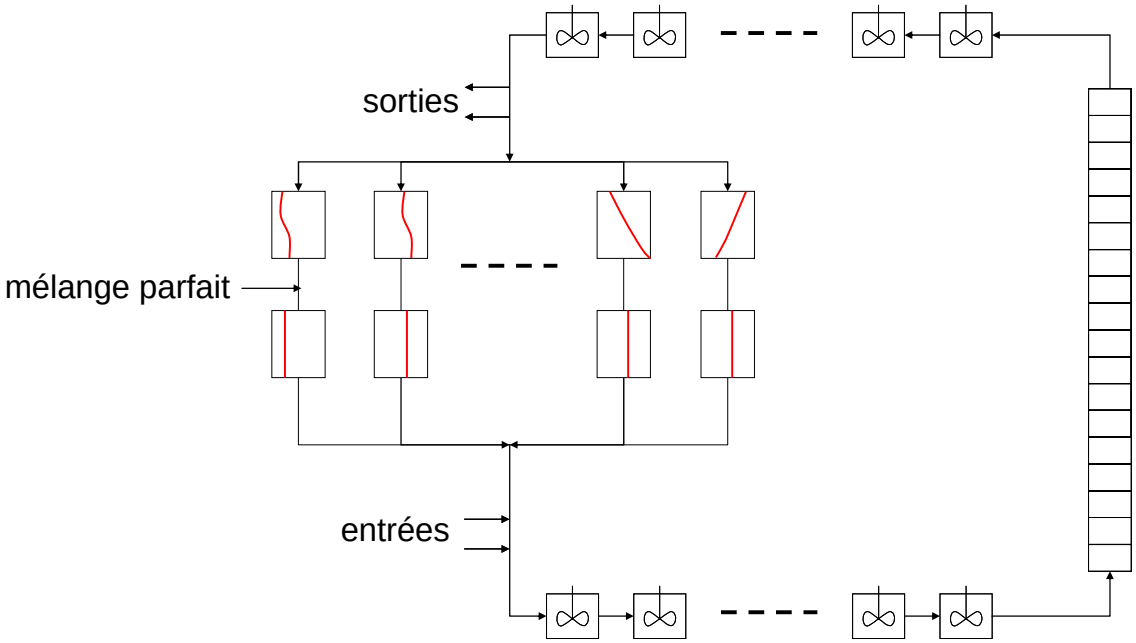


Figure 9-11: Schéma représentant le modèle de l'unité OC après modification de l'unité

Par contre, la dilution, le pourcentage de profil déplacé et le volume supplémentaire en début de ligne amont ont été supprimés. En effet, si l'effluent est mélangé en sortie de colonne, une fois le régime périodique atteint, la concentration sera constante dans les bacs de stockages. Le fond du bac n'aura donc plus d'influence.

Dans le modèle, les profils de concentrations dans chaque bac sont mélangés après leur passage dans le volume non sélectif situé en aval de la colonne, de la même façon que dans le modèle de OC utilisé dans le chapitre 1.

9.2.2 Paramètres de simulation

Les paramètres du solide, les paramètres géométriques, et les conditions opératoires utilisés sont donnés dans les tableaux 9-8 à 9-10. La charge comporte 21,3% de OX, 64,3% de MOX et 13,1% d'EB.

Les simulations ont été effectuées sur une configuration à 12 lits afin de profiter de la meilleure discrétisation des profils de sortie de la colonne que nous apporte a priori l'utilisation de deux bacs de stockage par étape (cf. paragraphe 7.1.1).

Tableau 9-8 Paramètres géométriques et configuration du LMS et du OC

Paramètres géométriques et configuration du LMS		
D_{ax}	0	m^2/s
ε	0,315	-
nombre de lits	12	-
hauteur des lits	1,1	m
diamètre des lits	0,01	m
temps de commutation	142	s
T°C adsorption	175	°C
configuration des lits	2-5-3-2	-

Tableau 9-9 : Paramètres de l'adsorbant

Sélectivités et capacité d'adsorption du tamis		
b_{PX}	9,3302	m^3/kg
b_{MOX}	2,4717	m^3/kg
b_{EB}	4,5283	m^3/kg
$b_{PDEB\ lim1}$	5,194	m^3/kg
q_{sat}	0,15	kg/kg
Diffusivités		
k_c	4,5	min^{-1}
k_m	30	min^{-1}
Masse volumique et fraction de vide		
ρ	2085	kg/m^3
ε_{grain}	0,351	

Tableau 9-10 : Débits utilisés dans les simulateurs pour l'acquisition des courbes d'isopuretés et d'isorendements

	LMS	OC
Désorbant	77 cm^3/min	77 cm^3/min
Charge	29 cm^3/min	29 cm^3/min
Extrait	54 à 64 cm^3/min	30 à 54 cm^3/min
Zone 4	86 à 96 cm^3/min	198 à 212 cm^3/min

Au vu des résultats de simulation obtenus avec le désorbant BaLSX, il apparaît que, même dans le cas d'un modèle uniquement dispersif (cf. figure 9-3), une partie du PX passe de la zone 1 à la zone 4. Le débit de solvant ne semble pas assez important. Il a donc été augmenté afin d'avoir une zone 1 suffisamment efficace. Le débit de charge correspond à une PROD de type industrielle (si on considère que 97% du PX introduit est récupéré). Ensuite, différents débits de zone 4 et d'extrait ont été testés, à la fois en OC et en LMS, afin de comparer les performances atteignables par ces deux systèmes (cf.
tableau 9-10).

9.2.3 Résultats de simulation

Courbes d'isopureté et d'isorendement

Les résultats sont présentés sous forme de courbes isorendement et isopureté dans un repère débit de zone 4/débit d'extrait. Ce graphique nous permet de voir que, dans les conditions testées, le système OC modifié peut atteindre une pureté de 99,7% pour un rendement légèrement inférieur à 50% (figure 9-12). Les simulations ont aussi été effectuées avec un système LMS classique utilisant les mêmes paramètres géométriques et thermodynamiques. Le débit de zone 4 est ajusté en fonction des volumes non sélectifs afin d'atteindre des spécifications en pureté du même ordre de grandeur.

Les rendements atteints avec le système OC à ce niveau de pureté sont près de deux fois plus faibles que ceux obtenus sur avec le simulateur LMS (figure 9-13). Cependant, l'aspect général des courbes de niveau de pureté et de rendement du simulateur OC est similaire et leurs évolutions sont proches de celles observées sur les résultats obtenus avec le simulateur LMS mais à des niveaux de pureté et de rendement différents :

- à rendement élevé, on observe une chute brutale de la pureté lorsque l'extrait augmente (à 98.5% pour le OC et à 99.5 pour le LMS)
- les courbes d'isorendements sont rectilignes et se resserrent au fur et à mesure que le rendement augmente jusqu'à atteindre un rendement limite (situé autour de 98.7% en LMS et de 95% en OC).

Les critères cibles de pureté, de rendement et de taux de solvant doivent être adaptés à ce nouvel outil, comme nous l'avons déjà vu lors de l'étude paramétrique présentée dans le paragraphe 7.2. Les simulations effectuées avec le tamis industriel montrent que le système OC modifié semble présenter une certaine sensibilité aux critères habituellement utilisés en

LMS mais à des niveaux différents. A ce titre, il pourrait être intégré à une méthodologie d'étude des procédés LMS et LMSR.

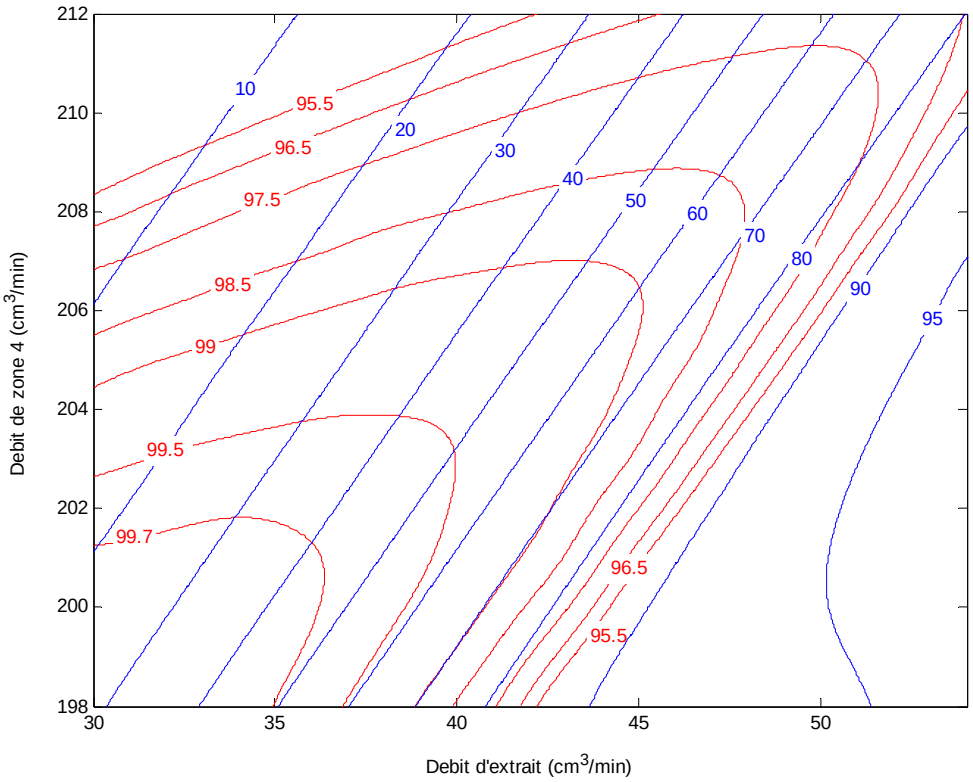


Figure 9-12: Courbes isopureté (en rouge) et isorendement (en bleu) obtenus par simulation d'une unité OC dont les profils sont parfaitement mélangés dans les bacs

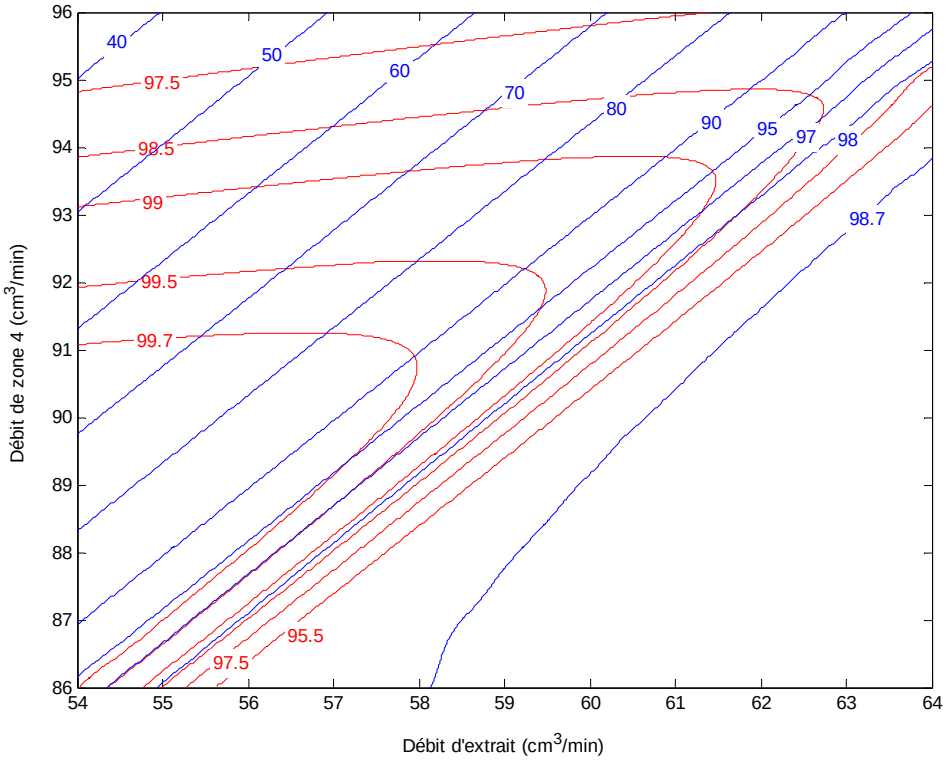


Figure 9-13: Courbes isopureté (en rouge) et isorendement (en bleu) obtenus par simulation d'une unité LMS classique

9.3 Conclusions

Les faibles performances obtenues sur l'unité pilote OC nous ont amenés à formuler plusieurs hypothèses pouvant les expliquer. Nous avons testé ces hypothèses grâce à un modèle détaillé de l'unité OC.

Ce modèle permet la prise en compte :

- des volumes non-sélectifs (lignes, pompes et échangeurs situés entre les bacs de stockage et la colonne),
- des phénomènes de mélange dans les bacs (bacs piston-dispersifs, conservation d'un volume en fond de bac, géométrie particulière du fond de bac),
- de la dilution des profils de stockage dans les bacs (compensation des dérives de niveaux de bacs).

Les simulations effectuées à l'aide de ce modèle nous ont permis de valider l'impact de certaines de ces hypothèses. Ainsi, un fonctionnement piston-dispersif des bacs de stockage, associé à l'obligation de conserver un volume mal rincé en fond de bac, permet d'obtenir des performances et des profils de concentration se rapprochant de ceux observés expérimentalement.

Les pertes de performances semblent être principalement liées aux problématiques de mélange qui sont mal maîtrisées dans les bacs de stockage. Vu que les performances d'un OC "idéal" (dont les bacs sont parfaitement mélangés) semblent convenir à l'étude des LMS, le modèle de l'unité a été modifié afin de tester l'unité avec un système de mélange dans les bacs.

Notons d'autres part que les simulations ne prennent pas en compte tous les éléments mécaniques de l'unité pilote. Un problème potentiel, qu'il serait utile d'approfondir, est celui des couronnes de distribution en amont et en aval des bacs de stockage. Leur volume représente 10 à 15% du volume stocké dans les bacs de stockage et est commun à tous les bacs de stockage. Leur forme particulière peut engendrer une pollution aléatoire pouvant nuire fortement aux performances de l'unité. Un rinçage de ces volumes permettrait d'éviter tout désagrément.

Bien que les performances simulées restent éloignées de celles d'un LMS, elles nous permettent d'envisager une utilisation de l'unité comme outil expérimental de la méthodologie d'étude des LMS et des LMSR.

Dans le cadre des LMSR, cette unité compacte présente même un intérêt tout particulier. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'aborder expérimentalement l'étude du LMSR grâce au pilote OCR. Toutefois, une étude approfondie du procédé a été effectuée par simulation et constitue la dernière partie de cette thèse.

Partie 4: Étude du procédé LMSR pour la production de PX

La méthodologie développée présente un intérêt dans le cadre de l'étude des LMS non réactifs mais elle revêt un intérêt tout particulier dans le cadre de l'utilisation du LMSR pour la production de PX qui n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée expérimentalement. La difficulté de mise en œuvre expérimentale joue un rôle important dans cette absence d'étude. En effet, un système utilisant 24 lits d'adsorbant nécessiterait l'utilisation de plusieurs réacteurs, ce qui représente un coût de fonctionnement et d'investissement important.

C'est pourquoi, à notre connaissance, la seule étude publiée portant sur la production de PX n'a été effectuée que par simulation [Minceva et al., 2008]. De plus, elle met en jeu un système simplifié : l'EB, qui est la molécule qui pose le plus de problèmes lors de la production de PX, n'est pas présente dans la charge traitée. L'EB a généralement plus d'affinité pour l'adsorbant que le MX et l'OX, ce qui le rend difficile à séparer du PX. De plus, il ne peut pas être isomérisé dans les réacteurs en phase liquide qui sont utilisés dans notre cas.

L'unité pilote One-column réactif n'a pas pu être utilisée en configuration réactive mais nous allons voir dans cette partie quelles performances et quels avantages peuvent être espérés avec une charge réelle en utilisant le procédé de LMSR grâce aux simulateurs présentés dans le chapitre méthodologie et dans l'annexe B.

Nous allons d'abord comparer le LMSR au LMS, en conservant le schéma de principe introduit par Minceva (figure 10-0). Nous verrons, lors de l'étude de ce système, ce qui différencie les deux systèmes. Cela va nous amener, entre autre, à nous intéresser à un nouvel adsorbant qui semble plus adapté au système réactif et aux conditions opératoires nécessaires au bon fonctionnement d'un LMSR produisant du PX.

Ensuite, nous verrons quelles modifications doivent être apportées au LMSR pour qu'il puisse être intégré efficacement au schéma global de production de PX.

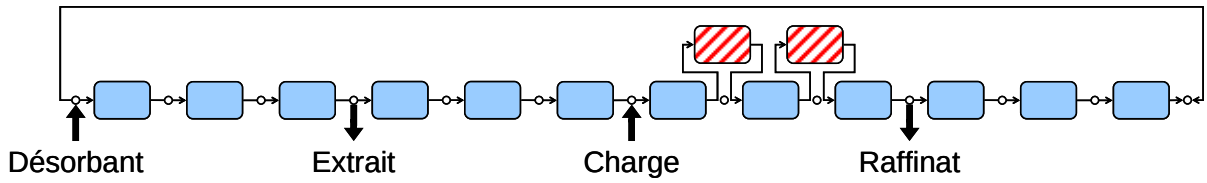


Figure 10-0: LMSR de type Hashimoto pour l'isomérisation et la séparation des xylènes - : réaction, : adsorption. D'après [Minceva et al., 2008]

10 Première approche du LMSR pour la production de PX

L'intégration d'une opération de séparation au sein d'un réacteur chimique a pour but la réduction des opérations de post-traitement grâce à un déplacement de l'équilibre thermodynamique. Nous avons vu dans l'introduction de la partie 2 (p. 61) que, dans le cas de la production de PX, près de 75% de l'alimentation du LMS provient d'une boucle de recyclage dans laquelle le raffinat est remis à l'équilibre d'isomérisation.

Un premier calcul rapide va nous permettre de voir que la suppression de ce flux de recyclage, qui représente l'idéal en termes d'intensification, n'est pas envisageable.

Ensuite, nous verrons comment se comporte un LMSR intégré dans une boucle existante de production de PX. Dans cette première étude, les paramètres d'un adsorbant industriel vont être utilisés pour comparer les résultats de simulation obtenus en LMSR à ceux obtenus en LMS.

La comparaison des zones de fonctionnement des deux systèmes nous a amenée à évaluer un autre adsorbant. Les tests sur banc de perçage, présentés dans la dernière partie de ce chapitre (10.4), nous ont permis de déterminer les principales caractéristiques de ce tamis afin d'évaluer son intérêt pour une utilisation en LMSR.

Cette première étude servira de base à l'intégration du système LMSR dans la boucle complète de production de PX.

10.1 Procédé LMSR "idéal"

L'intérêt d'un réacteur multifonctionnel intégrant la séparation est de diminuer les coûts de séparation ou de recyclage postérieurs à l'opération. Nous avons vu dans l'étude bibliographique (p. 7) et dans la partie 2 (p. 61) que près de 75% du débit d'alimentation du LMS provient de la boucle de recyclage.

L'objectif de l'utilisation du LMSR est d'éliminer ce flux de recyclage. Afin d'estimer le gain potentiel du procédé LMSR, nous avons effectué un calcul simplifié. Nous avons considéré un LMSR idéal en utilisant les hypothèses suivantes:

- la séparation dans chaque lit d'adsorbant est idéale (on ne retrouve pas de PX en sortie)
- l'équilibre d'isomérisation est atteint en sortie de chaque réacteur.

Nous considérons aussi une alimentation sans EB. L'EB n'étant pas isomérisé, cela permet de ne plus avoir de C_8 aromatique dans le raffinat si l'équilibre est totalement déplacé.

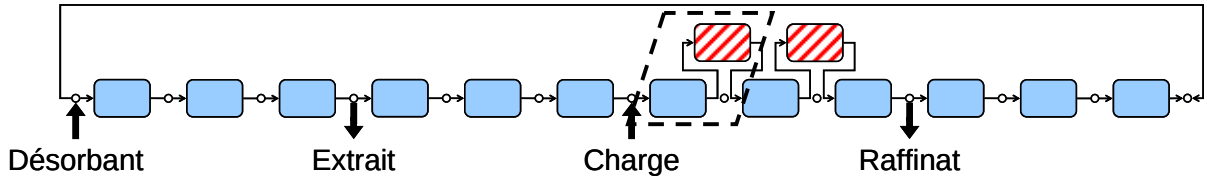


Figure 10-1 Schéma d'un LMSR de type Hashimoto pour la production de PX

Avec ces hypothèses, un bilan sur un couple lit d'adsorbant/réacteur situé en zone 3 (entouré de pointillés noirs sur la figure 10-1), nous permet d'obtenir la concentration de MOX après le passage dans le lit d'adsorbant et dans le réacteur (C_{MOX}^{Sortie}) en fonction de la concentration d'entrée dans le lit d'adsorbant ($C_{MOX}^{Entrée}$) et de la fraction de MOX à l'équilibre ($x_{MOX}^{Equilibre\ isom.}$) :

$$C_{MOX}^{Sortie} = C_{MOX}^{Entrée} . x_{MOX}^{Equilibre\ isom.} \tag{10-1}$$

En utilisant *n* couples réacteur/lit d'adsorption placés en zone 3, la quantité de MOX au raffinat est une série géométrique de terme initial égal à la concentration de MOX dans la charge et de raison égal à la fraction de MOX à l'équilibre avec le rang *n* correspondant au nombre de couples lit d'adsorbant-réacteur :

$$C_{MOX}^{R} = C_{MOX}^{F} . \left(x_{MOX}^{Equilibre\ Isom.} \right)^{n} \tag{10-2}$$

Ce modèle nous donne très rapidement le rendement en PX en fonction du nombre de couples lit d'adsorbant-réacteur pour différentes valeurs d'approche de l'équilibre dans le réacteur d'isomérisation (figure 10-2).

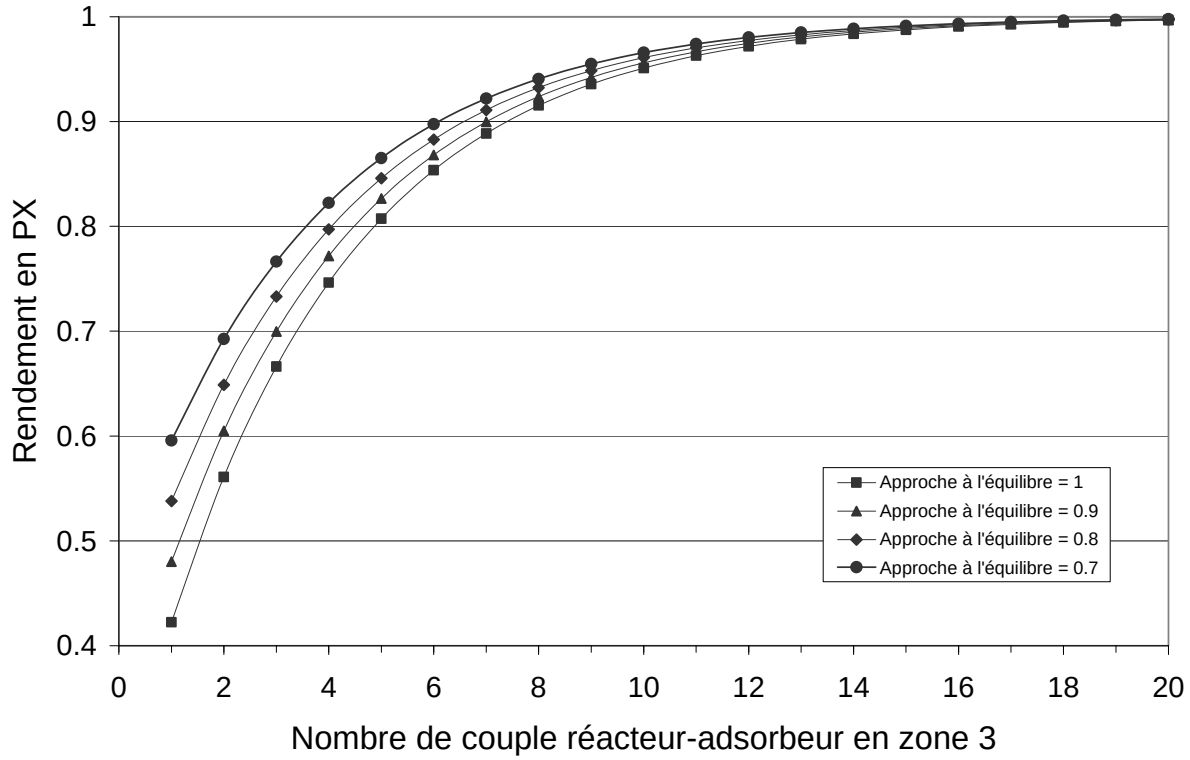


Figure 10-2 Fractions de sortie de MOX au raffinat en fonction du nombre de couples réacteur-adsorbeur utilisés en zone 3 avec un LMSR idéal pour différentes valeurs d'approche à l'équilibre atteintes dans le réacteur d'isomérisation

La suppression du flux de recyclage est donc théoriquement impossible : il faudrait pour cela un grand nombre de réacteurs en zone 3 et une approche à l'équilibre élevée dans chacun de ces réacteurs, même avec ce système idéal plutôt avantageux. L'objectif est donc plutôt de

réduire ce flux de recyclage tout en conservant la production de PX à un niveau équivalent à celui obtenu avec un schéma de production classique. Pour cela, nous allons d'abord comparer les performances des deux procédés.

10.2 Comparaison LMSR/LMS

Pour ces premiers tests, les paramètres géométriques utilisés correspondent à ceux des unités pilotes présentes à l'IFP. Quant aux paramètres thermodynamiques, ce sont ceux d'un adsorbant industriel classique. L'ensemble de ces paramètres, présenté dans le paragraphe suivant, va être utilisé dans les simulateurs LMS et LMSR détaillés en annexe B.

10.2.1 Paramètres de simulation

L'adsorbant utilisé dans les premières simulations est une zéolithe de type BaX classiquement utilisée dans l'industrie. Les paramètres thermodynamiques correspondant à cet adsorbant sont présentés dans le tableau 10-1.

Si l'adsorbant est un adsorbant industriel, le désorbant, lui, n'est pas celui qui est le plus utilisé au niveau industriel. Le paradiéthylbenzène, classiquement utilisé pour la séparation des xylènes, a pour le moment été écarté dans le cadre de la séparation réactive car des tests d'isomérisation, menés à l'IFP, ont montré que, à l'instar des xylènes, le paradiéthylbenzène s'isomérise sur le catalyseur utilisé ([Bergeot et al., 2010], [Bergeot et al., 2009]). La formation de métadiéthylbenzène (MDEB) et d'orthodiéthylbenzène (ODEB) changerait la force du désorbant. En général, afin de faciliter le réglage du LMS, un désorbant à force relativement constante est utilisé. Ici, le paradiéthylbenzène s'adsorberait différemment de l'ODEB et du MDEB sur l'adsorbant. Pour simplifier les réglages du système, le désorbant utilisé est le toluène qui ne pose pas ce problème d'isomérisation.

Le catalyseur est une zéolithe ZSM-5 souvent utilisée pour ce type de réaction. Une campagne de tests en lit fixe a été menée pour vérifier que des valeurs suffisamment proches de l'équilibre pouvaient être atteintes en phase liquide ([Bergeot et al., 2010], [Bergeot et al., 2009]).

La quantité de catalyseur utilisée dans ces tests correspond à la quantité qui pourrait être chargée dans l'unité One-column réactif. Les paramètres géométriques des lits d'adsorbant sont identiques à ceux que l'on peut retrouver sur les unités pilotes à l'IFP (cf. tableau 10-1).

Une répartition 5-9-7-3 est utilisée. Le réglage des zones a été optimisé de façon à obtenir une productivité proche de celles observées dans l'industrie avec le LMS tout en conservant les spécifications sur l'extrait et une récupération d'au moins 96% du paraxylène.

$$RDTXYL = \frac{x_{px}^{X} Q_X}{(x_{px}^{F} + x_{mx+ox}^{F}) Q_F} \cdot 100 \qquad (10\text{-}3)$$

Cette notion de rendement en PX telle qu'elle est définie jusqu'à présent n'a d'ailleurs pas beaucoup de sens dans le cas d'un LMSR. En effet, le rendement en PX sera certainement

supérieur à 100% car du PX est produit dans l'unité. La conversion de l'OX et du MX, qui a lieu dans les réacteurs placés en zone 3, ne sera pas correctement mise en évidence. Un nouveau critère de performance a donc été choisi : le rendement xylène (équation (10-3)), qui est défini comme la quantité de paraxylène dans l'extrait par rapport à la quantité totale de xylène introduite.

Tableau 10-1 Paramètres géométriques et thermodynamiques

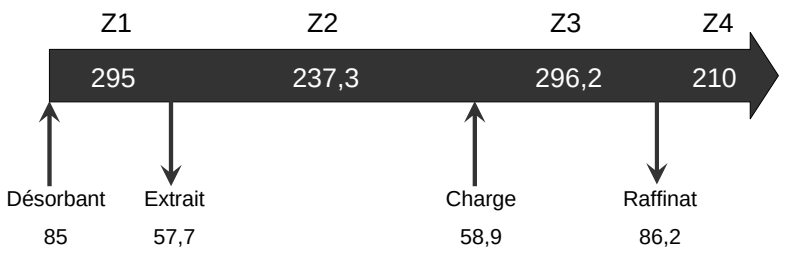
Paramètres du réacteur		Paramètres des lits d'adsorbant		Paramètres thermodynamiques de l'adsorbant BaLSX	
longueur	0.8 m	longueur	1.13 m	k_c	10 min^{-1}
diamètre	0.033m	diamètre	0.0211 m	k_m	100 min^{-1}
fraction de vide	0.32	fraction de vide	0.321	fraction de vide du grain	0.4084
température	300°C	température	175°C	b_{PX}	9,3302 m^3/kg
				b_{MX} & b_{OX}	2,4717 m^3/kg
densité du catalyseur	1150 kg/m^3	densité de l'adsorbant	2013 kg/m^3	b_{EB}	4,5283 m^3/kg
				b_{TOL}	5,194 m^3/kg
				q_{sat}	0,1188 kg/kg

La charge utilisée est un mélange de xylènes dont la composition est proche de celle pouvant être rencontrée dans l'industrie (24% de PX, 31% de MX, 34% d'OX et 11% d'EB).

10.2.2 Réglage du LMS

Pour tester le modèle de LMSR, différentes simulations ont été comparées. En premier lieu, les simulations ont été effectuées à partir de paramètres de fonctionnement utilisés en séparation seule. Les débits sont réglés en séparation seule afin d'obtenir une pureté répondant aux spécifications (supérieure à 99.7%) et un rendement en PX conforme aux normes industrielles (de l'ordre de 97%). Ces réglages sont présentés dans le tableau 10-2. Bien que ces réglages n'aient pas été optimisés rigoureusement, notamment au niveau des débits de charge et de désorbant, le réglage choisi correspond à une utilisation de l'unité de séparation dans des conditions proches de conditions optimales (débits de charge, d'extrait et de désorbant).

Tableau 10-2 Réglages utilisés pour la comparaison LMS/LMSR

Configuration		Représentation des débits (cm^3/min)
Zonage	5-9-7-3	
Désorbant	TOL	
t_{com}	70,3 s	
T°C adsorption	175°C	
Pression	10 bars	
Tamis	BaX	

10.2.3 Simulation en LMSR

Ensuite, ces réglages ont été utilisés dans le simulateur de LMSR. Un réacteur a été placé entre chaque lit d'adsorbant de la zone 3 (soit 6 réacteurs en tout). Les différents profils sont présentés figure 10-3 et les performances sont comparées dans le tableau 10-3. L'ajout de réaction n'augmente pas les performances du système. La pureté reste conforme aux spécifications mais le rendement n'augmente pas. Il y a bien création de PX en zone 3 mais il se retrouve entièrement dans le raffinat. La figure 10-3 montre bien le phénomène d'accumulation du PX en zone 3 avec une augmentation nette de la concentration de PX au niveau du raffinat.

Tableau 10-3 Comparaison des performances obtenues avec les simulateurs LMS et LMSR pour des réglages identiques

LMS		LMSR	
PUR	99,80%	Pureté	99,80%
RDTXYL	26,2%	RDTXYL	26,1%

Les réglages du LMSR semblent différents de ceux d'un LMS. Avec les réglages utilisés, l'ajout de réaction ne permet pas pour autant une augmentation de la production de PX.

En LMS, la quantité maximale de PX pouvant être séparée dans une unité de LMS est liée à la capacité du tamis. Or, les réglages utilisés ont été obtenus afin d'atteindre des performances en LMS. Dans les conditions utilisées, le tamis ne peut pas contenir plus de PX en zone 2. Le PX produit grâce aux réacteurs du LMSR reste donc en zone 3 et est récupéré dans le raffinat.

Une méthode d'étude, développée pour l'étude des LMS non réactifs, va être utilisée afin de déterminer les paramètres de fonctionnement optimaux d'un tel LMSR.

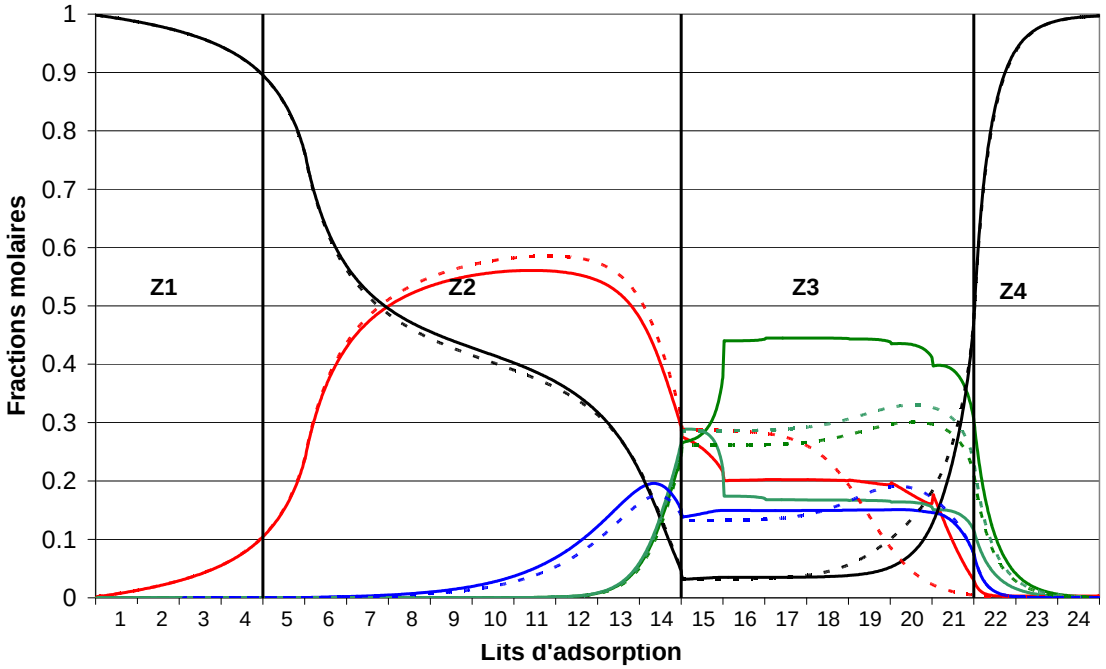


Figure 10-3 Comparaison des profils de concentration en LMSR (traits continus) et en LMS pointillés) avec les mêmes réglages de débits

10.3 Régions de fonctionnement d'un LMSR

10.3.1 Méthode d'étude des régions de fonctionnement

La méthode d'étude utilisée ici est proche de celle des volumes de séparation développée par Azevedo et al. (1999) et que nous avons vue dans la partie bibliographique (§ 3.2.2). Un simulateur LMV analogue, prenant en compte les phénomènes de transfert dans l'adsorbant, est utilisé pour déterminer des régions de fonctionnement.

Alors que les débits de zone 1 et de zone 4 sont introduits dans la méthode décrite dans le chapitre bibliographique, ils sont ici fixés afin de satisfaire largement aux conditions de fonctionnement (désorption de tous les composés en zone 1 et purification du désorbant en zone 4, quelles que soit les conditions opératoires en zone 2 et 3).

Ensuite, un maillage de conditions de débits de zone 2 et 3 est balayé grâce à un modèle de LMV ou de LMVR afin de connaître les performances atteintes en fonction de ces débits. Puis, une interpolation par une fonction de lissage permet d'interpoler les résultats entre les points simulés.

10.3.2 Paramètres de simulation

Les paramètres géométriques et thermodynamiques utilisés sont identiques à ceux présentés dans le paragraphe 10.2. La composition de la charge est elle aussi inchangée. Pour étudier les conditions de séparation en zone 2 et 3, le débit de TOL a été augmenté de 8% (passant de 85 cm^3/min à 92 cm^3/min). Le débit de zone 4 a été diminué de 5% (passant de 210 à 200 cm^3/min). Le temps de commutation a été conservé à 70,3 s.

10.3.3 Résultats et interprétations

La pureté demandée est de 99,8% pour un RDTXYL de 26,2% (correspondant à la récupération de 97% du PX introduit dans le système). Ces conditions ont été testées grâce à des modèles LMV et LMVR. Les régions de fonctionnement des deux systèmes sont comparées sur la figure 10-4.

En système réactif, avec l'ajustement des débits, le rendement peut désormais être supérieur à 26,98%, ce qui correspond au rendement maximal d'un système non réactif avec la charge testée (récupération de tout le PX introduit dans le système). Les différents rendements sont tracés en pointillés sur la figure 10-4. On peut constater que le rendement augmente lorsque la charge diminue (la charge correspondant à la différence de débit entre les zones 2 et 3).

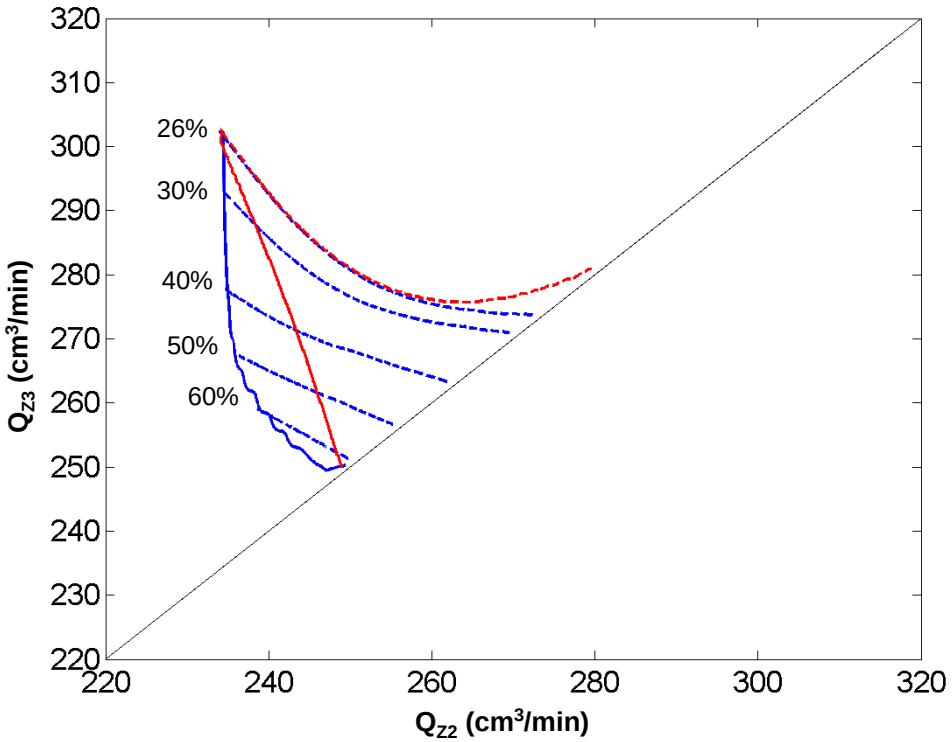


Figure 10-4 Région de fonctionnement pour un LMVR utilisant la zéolithe BaX et pour un LMV utilisant le même adsorbant (trait continu: limites de pureté, traits pointillés: limite de rendement; rouge: LMV, bleu: LMVR à 6 réacteurs)

Contrairement au cas non réactif, le débit de zone 2 ne doit pas nécessairement augmenter lorsque le débit de charge diminue faiblement. La baisse de charge est compensée par la production de PX en zone 3. La quantité de PX récupérée dans l'extrait ne diminue pas directement avec la baisse de charge.

Ce phénomène est observable pour des débits de charge allant jusqu'à environ 65% de la charge maximale admissible par le procédé. Si la charge est diminuée davantage, le débit de zone 2 doit être ajusté afin de conserver la pureté. La productivité chute alors fortement. Il n'est pas possible d'augmenter le RDTXYL tout en conservant une productivité élevée.

A charge réduite, produire une quantité de PX constante n'est pas possible à cause de l'EB. La quantité d'EB se retrouvant au niveau de la charge est trop importante par rapport à la quantité de PX. L'EB va s'accumuler autour de la zone d'alimentation, ne laissant pas de place dans le solide pour le PX créé en zone 3. L'EB va continuer à s'accumuler dans la zone d'alimentation puis sa concentration va avoir tendance à augmenter dans les zones 2 et 3, rendant difficile l'obtention des spécifications sur la pureté (figure 10-5).

Pour stopper l'EB en zone 3, il faut augmenter le débit en zone 2, ce qui limite la production de PX dans l'extrait.

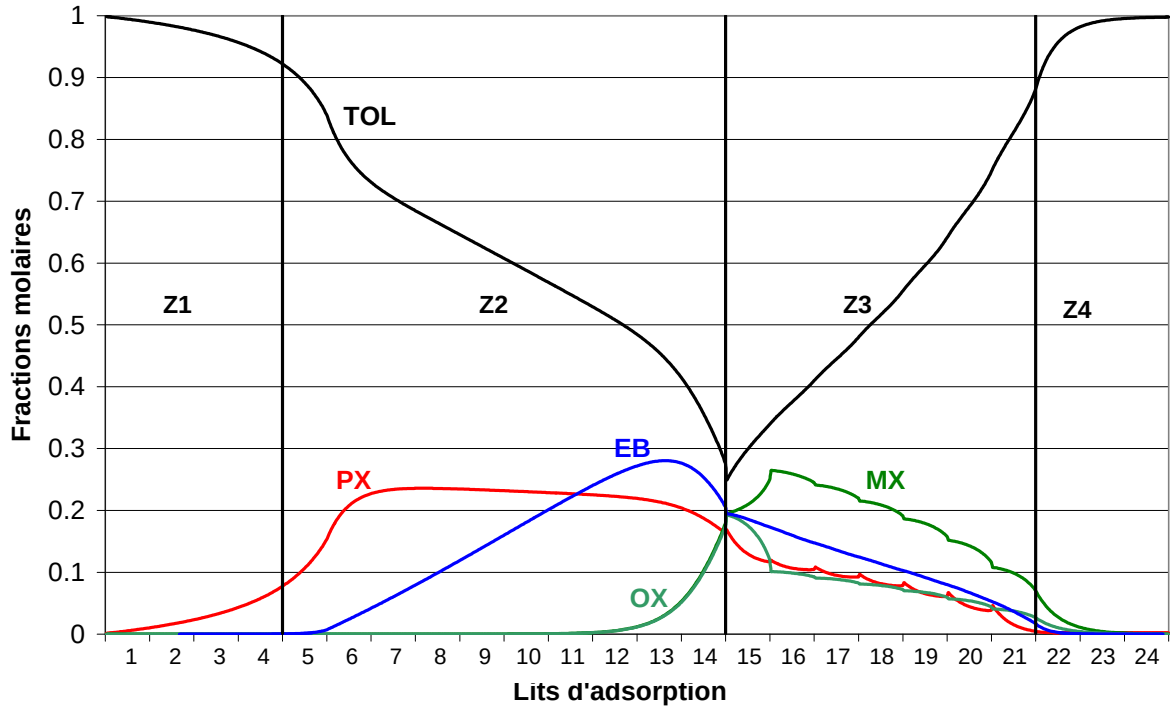


Figure 10-5 Profils de concentration obtenus en LMVR en utilisant les paramètres d'un tamis BaX et un débit de charge réduit (débit de charge réduit de 75%)

Afin de conserver une PROD élevée, la solution la plus simple est celle choisie par Minceva et al. pour son étude : traiter une charge sans EB [Minceva et al., 2008] (dont l'EB serait séparé en amont grâce à une autre technique de fractionnement). De nouvelles simulations utilisant un adsorbant légèrement différent ont été réalisées afin de tester un système sans EB (tableau 10-4 et figure 10-6).Ils montrent que le système est en effet plus facile à régler. La marge de fonctionnement est plus importante grâce à un réglage débit de charge/débit d'extrait facilité (figure 10-6).

Tableau 10-4 Paramètres géométriques et thermodynamiques de l'adsorbant pour la charge sans EB

Paramètres du réacteur		Paramètres des lits d'adsorbant		Paramètres physico-chimiques de l'adsorbant	
longueur	0.8 m	longueur	1.13 m	k_c	9,18 min^{-1}
diamètre	0.033m	diamètre	0.0211 m	k_m	30 min^{-1}
fraction de vide	0.32	fraction de vide	0.321	fraction de vide du grain	0,352
température	300°C	température	175°C	b_{PX}	5,865 m^3/kg
				b_{MX} & b_{OX}	1,777 m^3/kg
densité du catalyseur	1150 kg/m^3	densité de l'adsorbant	2013 kg/m^3	b_{TOL}	3,827 m^3/kg
				q_{sat}	0,15 kg/kg

Une autre solution envisageable est l'utilisation d'un adsorbant dont l'affinité avec l'EB serait proche de l'affinité avec le MOX. Le système se rapprocherait alors du système sans EB. La zéolithe choisie a été évaluée par des tests de perçage puis les paramètres correspondant ont été utilisés dans le simulateur LMVR.

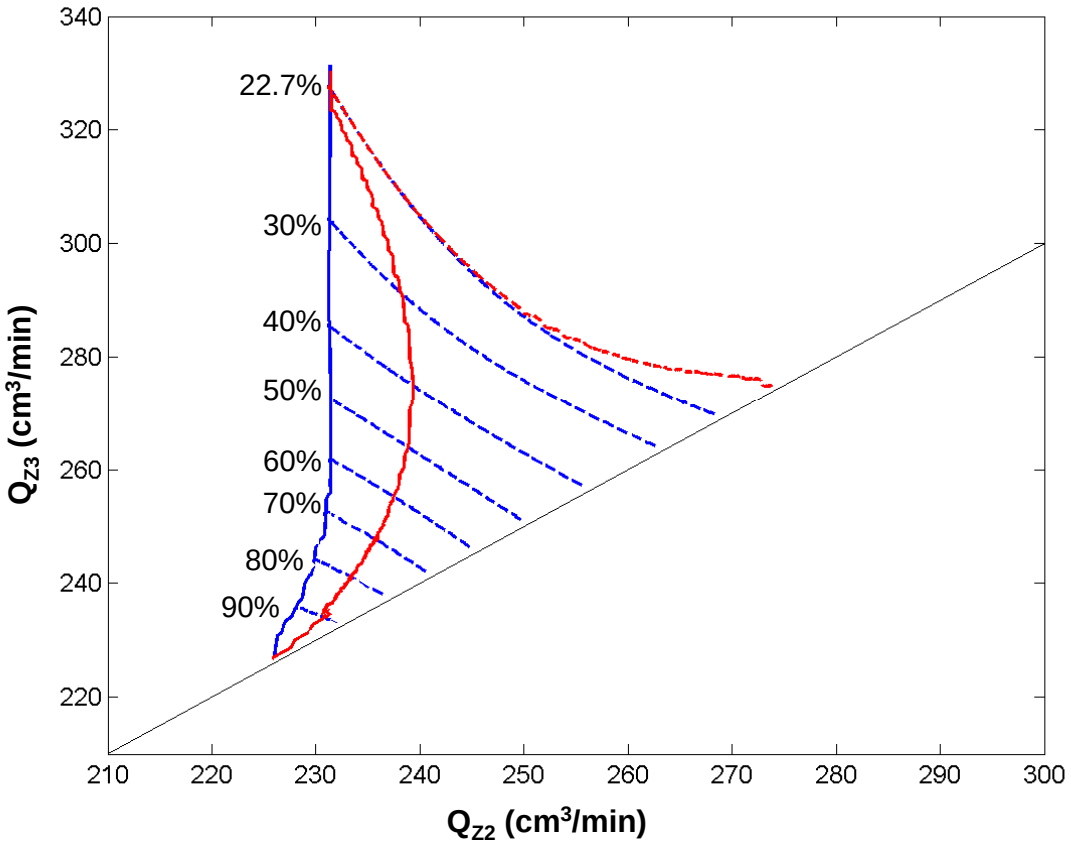


Figure 10-6 Régions de fonctionnement en TMB (rouge) et enTMBR (bleu) avec une zéolithe BaX et une charge sans EB. D'après [Bergeot et al., 2010]

10.4 Test de la zéolithe BaLSX

10.4.1 Tests de perçage

La zéolithe BaLSX semble correspondre à ces critères. La température d'utilisation a été augmentée afin de rapprocher la sélectivité PX/EB de la sélectivité PX/MOX. Les tests ont donc été effectués à 200°C. Afin de valider l'intérêt que ce tamis peut apporter au procédé LMSR, plusieurs tests de perçage ont été effectués. La description complète des tests et des résultats obtenus est fournie dans l'annexe C.

Tableau 10-5 – Comparaison des sélectivités PX/MX et MX/EB obtenues expérimentalement lors des tests de perçage/déperçage sur tamis BaLSX à 200°C et des sélectivités de la BaX utilisée dans le paragraphe 10.2

	Adsorbant de type BaLSX	Adsorbant de type BaX
$\alpha_{PX/MX}$	3,209	3,775
$\alpha_{MX/EB}$	0.905	0,546

Les principaux résultats de ces tests sont présentés dans le tableau 10-5. A priori, grâce à ce nouvel adsorbant, l'EB devrait plus facilement se stabiliser en zone 3 grâce à un plus faible écart d'affinité entre l'EB et MOX.

10.4.2 Simulations

Ces paramètres ont été utilisés dans le simulateur LMVR afin de calculer les régions de fonctionnement de ce nouvel adsorbant. La méthode utilisée pour tester l'adsorbant industriel a de nouveau été utilisée avec la même configuration que celle utilisée dans le paragraphe 10.3. Cette fois, la charge peut être diminuée plus facilement et le gain en RDTXYL se fait en limitant l'augmentation du débit de zone 2 observée avec le tamis BaX (cf. figure 10-4).

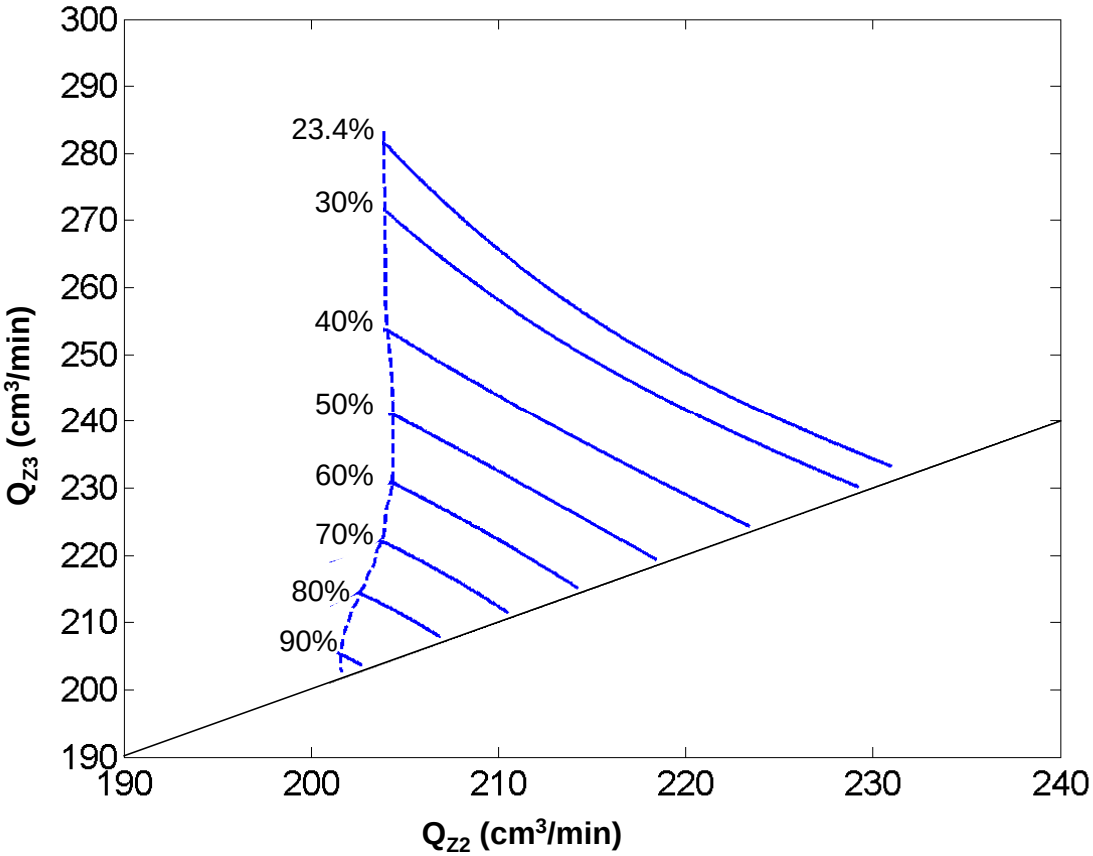


Figure 10-7 Régions de fonctionnement en LMSR avec le tamis BaLSX

Ce nouveau tamis présente des caractéristiques intéressantes pour une utilisation en LMSR. La latitude de réglage est plus importante avec ce type de tamis. La gamme de débit de charge et d'extrait utilisable est plus importante qu'avec l'adsorbant industriel.

10.5 Conclusion

Ces premiers résultats mettent en avant les différences de réglage et de paramètres entre LMS et LMSR dans le cas de la production de PX. Les débits utilisés en LMSR doivent faire l'objet d'une optimisation particulière. Encore plus qu'en LMS, la présence d'EB modifie les paramètres de réglages en LMSR. De ce fait, les adsorbants industriels semblent limiter les conditions de fonctionnement du LMSR.

A la suite de ces observations, nous avons testé un nouvel adsorbant qui nous a permis de tester l'impact de la sélectivité PX/EB sur le LMSR. Les tests de perçage montrent que cette zéolithe, de type BaLSX, possède une meilleure sélectivité PX/EB qui permet une plus large gamme de réglages lors d'une utilisation en LMSR. Grâce à cette gamme de réglage plus large, le rendement du procédé peut être augmenté. Cependant, il faut pour cela diminuer la charge du LMSR. La charge du LMSR est directement liée à la charge globale de la boucle de production de PX et au débit de recyclage, il faut donc considérer l'ensemble de la boucle afin d'optimiser correctement le LMSR. Cette étude est présentée dans le dernier chapitre de cette thèse.

11 Optimisation du LMSR avec le nouvel adsorbant

Les simulations présentées dans le chapitre précédent ont mis en évidence les différences de conditions de fonctionnement entre un LMSR et un LMS.

Elles ont montré que la sélectivité intermédiaire de l'EB, qui est déjà la principale difficulté lors du réglage du procédé de séparation, pose un problème plus grand lors du réglage du procédé de séparation réactive car la marge de réglage sur le débit de zone 2 est plus réduite. Le nouvel adsorbant permet de mieux ajuster les débits de fonctionnement de ce LMSR grâce à une sélectivité PX/EB accrue, proche de la sélectivité PX/MX. Cependant, une seule configuration (à 6 réacteurs) a été étudiée. Une étude plus complète du procédé, utilisant ce nouvel adsorbant, va être effectuée dans ce chapitre.

En premier lieu, l'impact du nombre et du positionnement des réacteurs va être testé par la méthode déjà utilisée dans le chapitre précédent (variation des vitesses en zone 2 et 3). Ensuite, les débits en zone 1 et 4 seront optimisés afin de pouvoir évaluer les conditions de fonctionnement optimales d'une unité de production de PX utilisant un LMSR.

11.1 Optimisation du nombre et de l'emplacement des réacteurs

La première interrogation concerne le nombre et l'emplacement des réacteurs. Le schéma originel [Hashimoto et al., 1983] considérait un réacteur entre chaque 5lit d'adsorbant de la zone 3. Une telle configuration nécessite un nombre important de réacteurs et une complexification importante du système de vannes, ce qui va engendrer une augmentation du prix du système. Il paraît intéressant de limiter ce nombre de réacteurs au niveau industriel. Différentes configurations ont été testées afin de voir si une solution comprenant moins de six réacteurs était envisageable.

La méthode utilisée pour les comparer est identique à celle présentée dans le paragraphe 10.3. Un débit important en zone 1 et un débit faible en zone 4 sont imposés et les zones de fonctionnement des différentes configurations de LMSR sont étudiées en faisant varier les débits des zones 2 et 3.

11.1.1 Paramètres de simulation

La répartition des lits d'adsorbant reste la même que celle étudiée dans le chapitre précédent. Cette configuration est adaptée si on veut pouvoir obtenir une quantité de paraxylène du même ordre de grandeur en LMSR qu'en LMS puisque les zones 1 et 2 ne seront que peu modifiées. La taille du réacteur reste basée sur celle de l'unité One-column. L'adsorbant est la zéolithe BaLSX et le catalyseur toujours la zéolithe HZSM-5. La charge utilisée est toujours un mélange de C_8 aromatiques composé de 24% de PX, 31% de MX, 34% d'OX et 11% d'EB.

Les seuls changements concernent le nombre et l'emplacement des réacteurs. Les données de simulations sont rappelées dans le tableau 11-1.

Tableau 11-1 Paramètres géométriques et thermodynamiques

Paramètres du réacteur		Paramètres des lits d'adsorbant		Paramètres physico-chimiques de l'adsorbant	
longueur	0.8 m	longueur	1.13 m	k_c	6,3 min^{-1}
diamètre	0.033m	diamètre	0.02 m	k_m	25 min^{-1}
fraction de vide	0.32	fraction de vide	0.32	fraction de vide du grain	0.352
température	300°C	température	200°C	b_{PX}	5,1 m^3/kg
				b_{MX} & b_{OX}	1,5883 m^3/kg
densité du catalyseur	1150 kg/m3	densité de l'adsorbant	2013 kg/m3	b_{EB}	1,7647 m^3/kg
				b_{TOL}	3,4 m^3/kg
				q_{sat}	0,148 kg/kg

Le débit de désorbant est de 100 cm^3/min et le débit de zone 4 est de 176 cm^3/min. Ces débits sont volontairement sur-optimaux. Ils diffèrent d'environ 5 à 10% des débits optimaux pour éviter qu'ils aient un impact sur le réglage des zones 2 et 3. Le temps de commutation est de 71 s.

Les différentes répartitions de réacteurs étudiées sont présentées dans le tableau 11-2. Dans les cas à 3 et 4 réacteurs, deux répartitions ont été testées parmi les diverses possibilités qui s'offraient à nous. L'une dans laquelle les réacteurs sont répartis uniformément dans la zone 3, et l'autre, où les réacteurs sont localisés en fin de zone 3.

Tableau 11-2 Configurations de LMSR étudiées

Nombre de réacteurs	configuration			
	Z1	Z2	Z3	Z4
1	5	9	4-R-3	3
2	5	9	2-R-2-R-3	3
3_{fin}	5	9	4-R-1-R-1-R-1	3
3	5	9	2-R-2-R-2-R-1	3
4_{fin}	5	9	3-R-1-R-1-R-1-R-1	3
4	5	9	2-R-2-R-1-R-1-R-1	3
5	5	9	2-R-1-R-1-R-1-R-1-R-1	3
6	5	9	1-R-1-R-1-R-1-R-1-R-1-R1	3

Les conditions de fonctionnement des différentes configurations sont d'abord comparées au cas non réactif pour des RDTXYL identiques. Puis, les résultats des configurations réactives sont étudiés en détail afin de déterminer quelle configuration est la plus efficace.

11.1.2 Comparaison des cas réactifs et du cas non réactif

Les résultats obtenus sont du même type que ceux présentés pour le cas du LMSR utilisant l'adsorbant industriel (paragraphe 10.3).

Le graphique présenté figure 11-1 concerne les configurations à 1 et à 6 réacteurs ainsi que le procédé non réactif pour un RDTXYL identique de 26,2%. Ce rendement représente la récupération dans l'extrait de l'équivalent de 97% du paraxylène introduit par la charge.

Deux principales constatations peuvent être faites :

- une au niveau de la productivité maximale
- l'autre au niveau du triangle complet.

Effets de la réaction sur la productivité maximale

La productivité maximale correspond au sommet du triangle. C'est le débit de charge maximal (différence entre les débits de zone 2 et 3) permettant d'atteindre la PUR et le RDTXYL requis.

Influence de la réaction avec une charge proche de l'équilibre

On remarque sur la figure 11-1 que l'ajout de réaction ne fait varier que très légèrement la productivité maximale pour une composition de charge proche de l'équilibre.

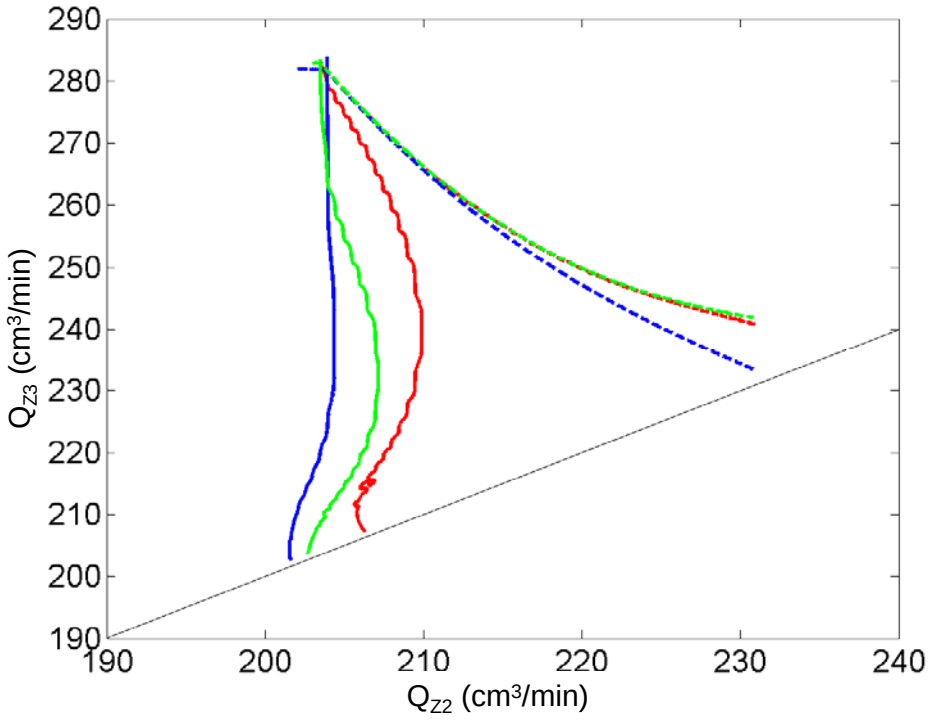


Figure 11-1 Zones de fonctionnement pour différentes configurations - sans réaction (rouge), 6 réacteurs (bleu), et 1 réacteur (vert) - pour une pureté de 99.8% et un rendement de 26,2% (équivalent à une récupération de 97% du paraxylène introduit en séparation seule)

En fait, la productivité d'un LMS non réactif est limitée par la quantité de PX admissible en zone 2. Cette quantité est déterminée par la thermodynamique et l'hydrodynamique du système (sélectivités, capacité d'adsorption et résistances au transfert dans le solide). L'ajout

de réaction n'agit que faiblement sur la PROD maximale car le solide est saturé en zone 2 dans ces conditions de fonctionnement ; le PX créé ne peut donc pas être adsorbé par le solide et récupéré dans l'extrait.

La composition de la charge a aussi une influence sur la PROD maximale.

En LMS, à débit de charge constant, plus la quantité de PX dans la charge est élevée, plus la fraction de PX est élevée en entrée de zone 2 et plus la séparation est facile. Le débit d'extrait peut alors être légèrement augmenté, augmentant la PROD maximale.

En LMSR, l'ajout de réaction en zone 3 agit sur la composition en entrée de zone 2 de la même façon qu'une modification de la teneur en PX dans la charge.

Dans notre cas, la charge contient 24% de PX. En sortie de réacteur, l'équilibre est à 22,47% de PX car l'EB est inerte (cf. tableau 1-3). Le premier réacteur va, en plaçant le mélange proche de l'équilibre, diminuer la quantité de PX en sortie du lit 15 (carré grisé sur la figure 11-2) et ainsi limiter la fraction de PX à une valeur légèrement inférieure à celle de la charge. La composition en entrée de zone 2 va être diminuée par la présence de ce premier réacteur proche de l'injection de charge (cf. rond grisé figure 11-2). La réaction va donc défavoriser le système car elle rend la charge un peu plus difficile à traiter (moins de PX par rapport aux autres C_8 aromatiques).

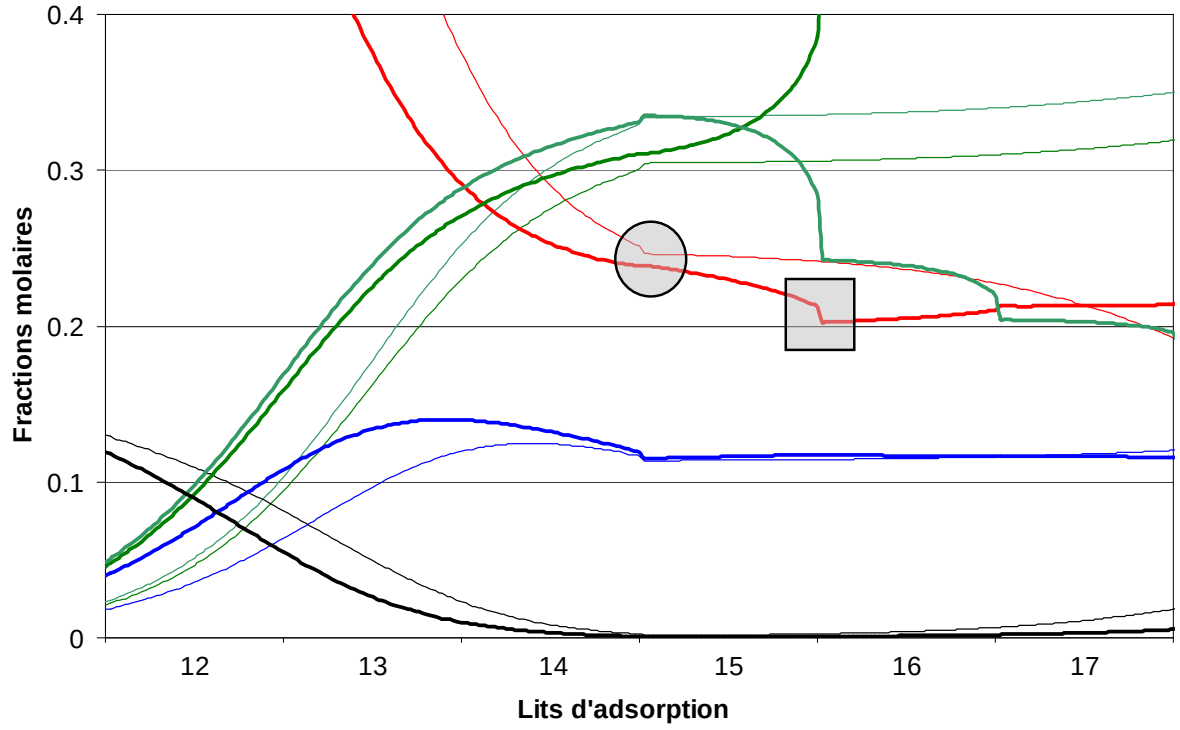


Figure 11-2 Comparaison des profils de concentration au niveau de la charge en LMVR (traits épais) et en LMV (traits fins) pour une charge à l'équilibre thermodynamique

Différentes simulations ont été effectuées pour étudier l'effet d'une diminution de la teneur en PX dans la charge sur la productivité maximale du système réactif.

Influence de la réaction avec une charge inférieure à l'équilibre

La quantité de PX dans la charge a été diminuée. La nouvelle composition de la charge contient 16% de PX (au lieu des 24% considérés dans le paragraphe précédent).

Cette fois, le premier réacteur permet d'augmenter la teneur en PX en sortie du lit 15 en ramenant le mélange à des teneurs proche de l'équilibre (carré grisé sur la figure 11-3). Cela va permettre d'atteindre et de maintenir une quantité de PX au niveau de la charge plus importante que dans le cas non réactif (rond grisé sur la figure 11-3). Ce système contenant plus de PX au niveau de la charge est plus facile à traiter. La quantité de charge maximale admissible est augmentée (92,4 cm^3/min en LMSR contre 87,8 cm^3/min en LMS). A RDTXYL et à PUR égaux, la PROD maximale du système à 6 réacteurs devient alors supérieure à celle du système non réactif.

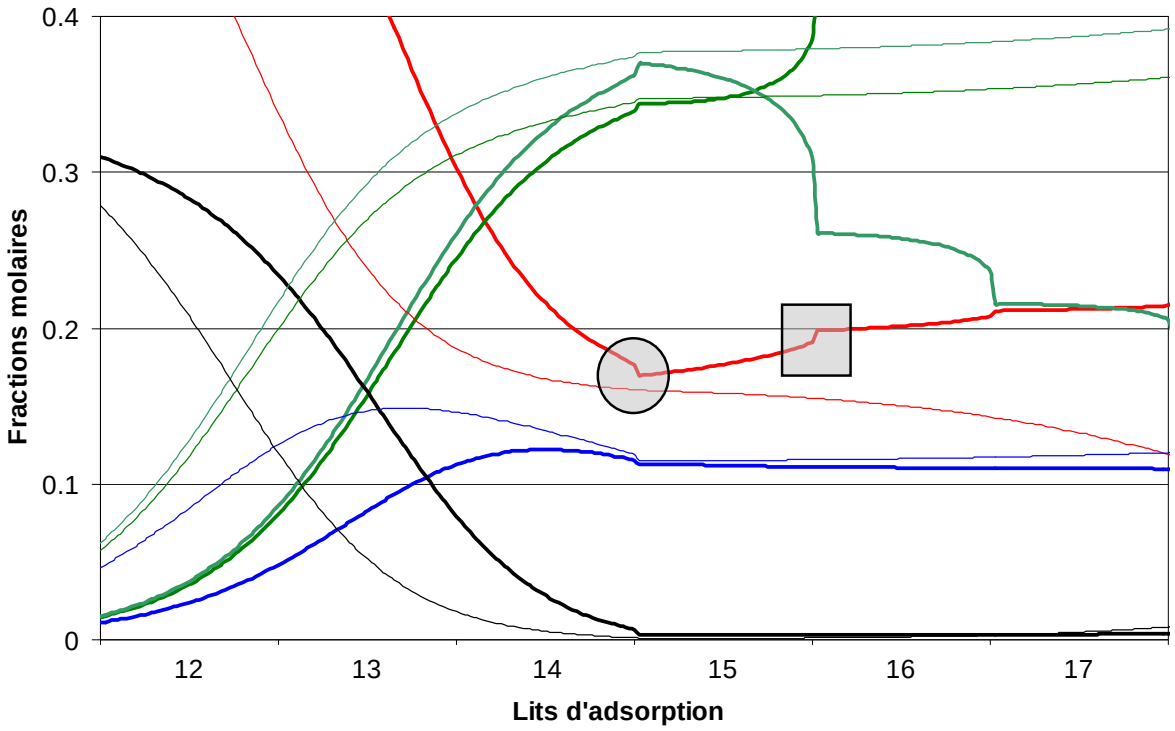


Figure 11-3 Comparaison des profils de concentration au niveau de la charge en LMVR (traits épais) et en LMV (traits fins) pour une charge à teneur en PX inférieure à l'équilibre

Zones complètes de fonctionnement

Au niveau des zones de séparation complète (cf. figure 11-1), on peut remarquer que plus il y a de réacteurs en zone 3, plus la zone de fonctionnement dans le repère Q_{Z2}/Q_{Z3} s'élargit vers la gauche mais reste à peu près constante vers la droite. La zone est délimitée par une limite de pureté (à gauche) et une limite de rendement (à droite). Les deux courbes se comportent différemment en fonction du nombre de réacteurs.

Courbe de rendement

Le faible décalage de la courbe de rendement (à droite sur la figure 11-1) s'explique par la position du 1er réacteur en zone 3.

En LMS non réactif, le paraxylène s'accumule en zone 3, augmentant de ce fait la concentration du PX au voisinage de l'injection de la charge, permettant ainsi une récupération plus importante de paraxylène.

La présence de réacteurs proches de l'alimentation en zone 3 empêche la concentration en paraxylène d'augmenter au-delà de l'équilibre d'isomérisation autour du point d'alimentation comme on peut le voir sur la figure 11-4. Le PX ne peut pas s'accumuler en zone 3 ce qui limite la hauteur du plateau en zone 2 et la concentration dans l'extrait.

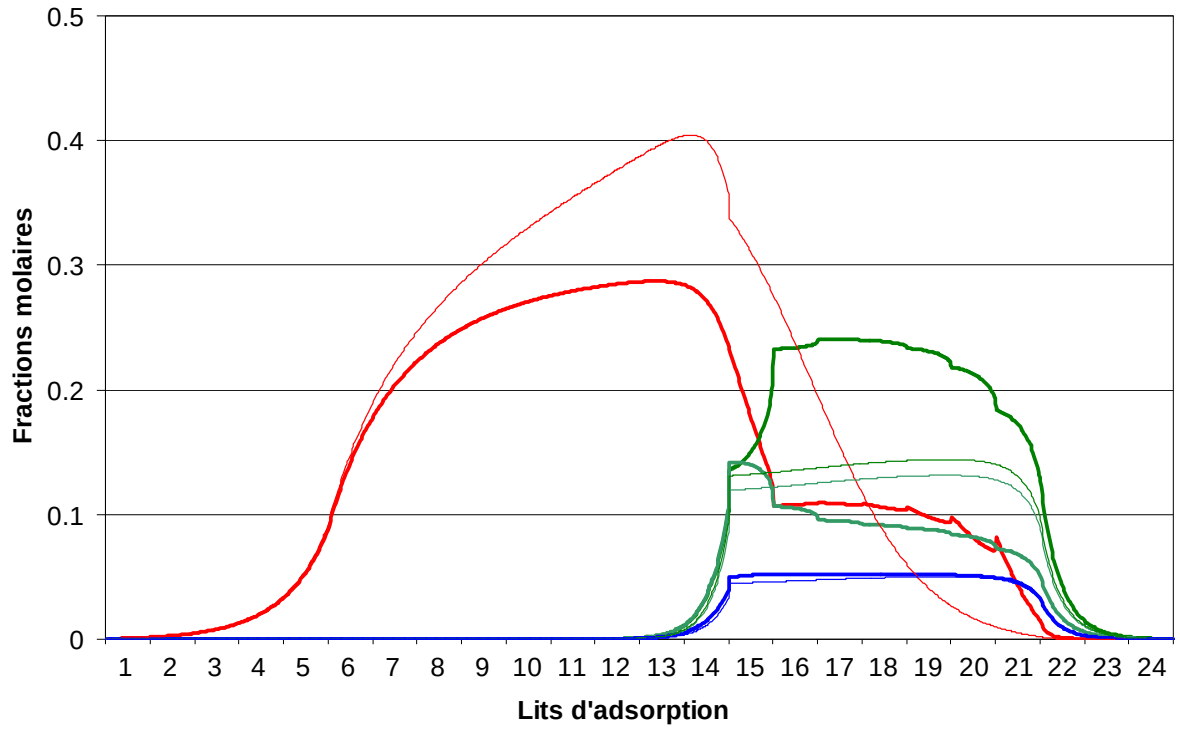


Figure 11-4 Comparaison des profils le long de l'adsorbeur en LMSR pour une configuration à 6 réacteurs (traits épais) et en LMS (traits fins) pour des débits se situant autour de la limite de rendement (à droite de la zone de fonctionnement)

Cette différence entre système réactif et non réactif s'atténue lorsque le débit de charge augmente car la quantité totale de xylène plus élevée permet d'obtenir une quantité de PX plus importante au niveau de l'injection de charge grâce à la conversion des xylènes en PX.

Courbe de pureté

Le décalage au niveau de la courbe de pureté (à gauche sur la figure 11-1) s'explique différemment.

En LMS, la baisse du débit de charge doit forcément être compensée par une diminution de l'extrait. Si le débit d'extrait n'est pas ajusté, la capacité libérée par la baisse du débit de charge est occupée par les autres C_8 aromatiques et la pureté n'est pas atteinte (en pointillés sur la figure 11-5).

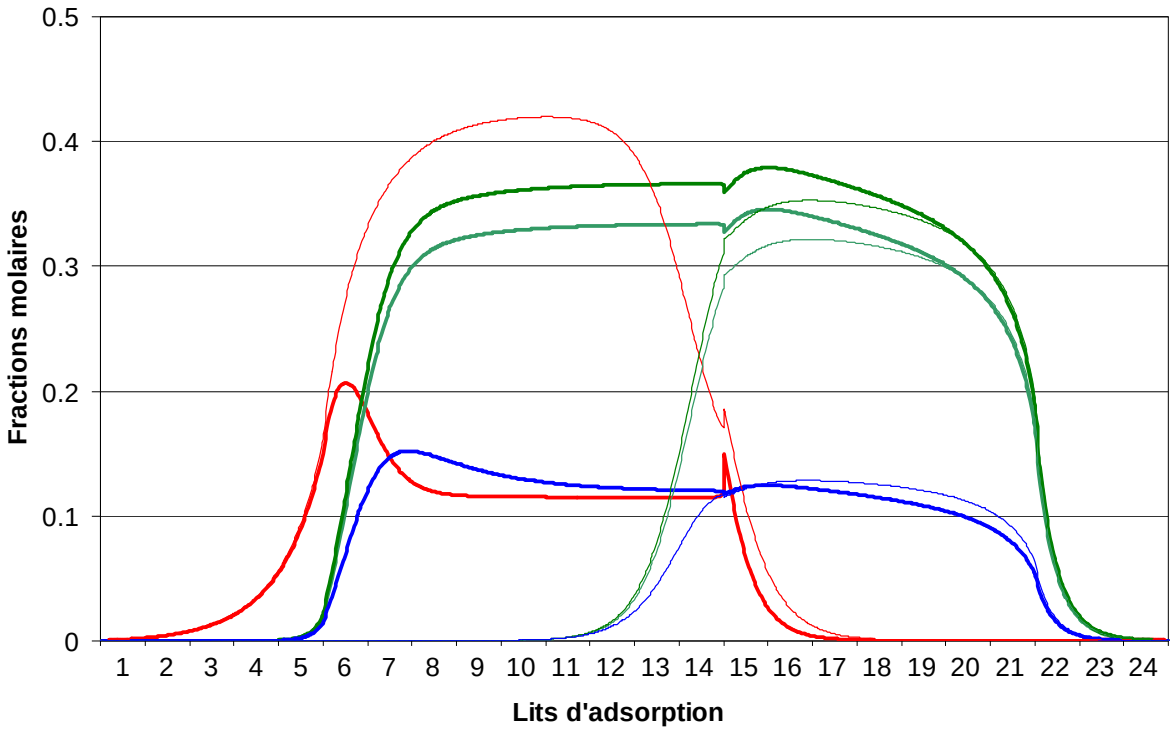


Figure 11-5 Profil le long de l'adsorbeur dans un LMS à 58% de sa capacité maximale. Débit d'extrait ajusté (trait fins), débit d'extrait identique à la capacité maximale (traits épais).

En LMSR, la baisse de charge peut être compensée par la production de PX en zone 3, la diminution du débit d'extrait est beaucoup moins importante.

La capacité libérée en zone 2 par la baisse de charge va être occupée par le PX formé dans les réacteurs d'isomérisation en zone 3. La quantité de PX au niveau de l'injection est suffisamment importante pour ne pas avoir à augmenter le débit de zone 2 (cf. figure 11-5): la courbe de pureté se décale vers la gauche (figure 11-1). Le LMSR permet de conserver une PROD importante malgré la baisse du débit de charge. Comme on peut le voir sur la figure 11-6, la quantité de PX en zone 2 et dans l'extrait reste à un niveau élevé malgré la baisse de charge. Le débit d'extrait n'a pas besoin d'être diminué, seul le débit de charge (et celui de raffinat, de façon mathématique) diminue.

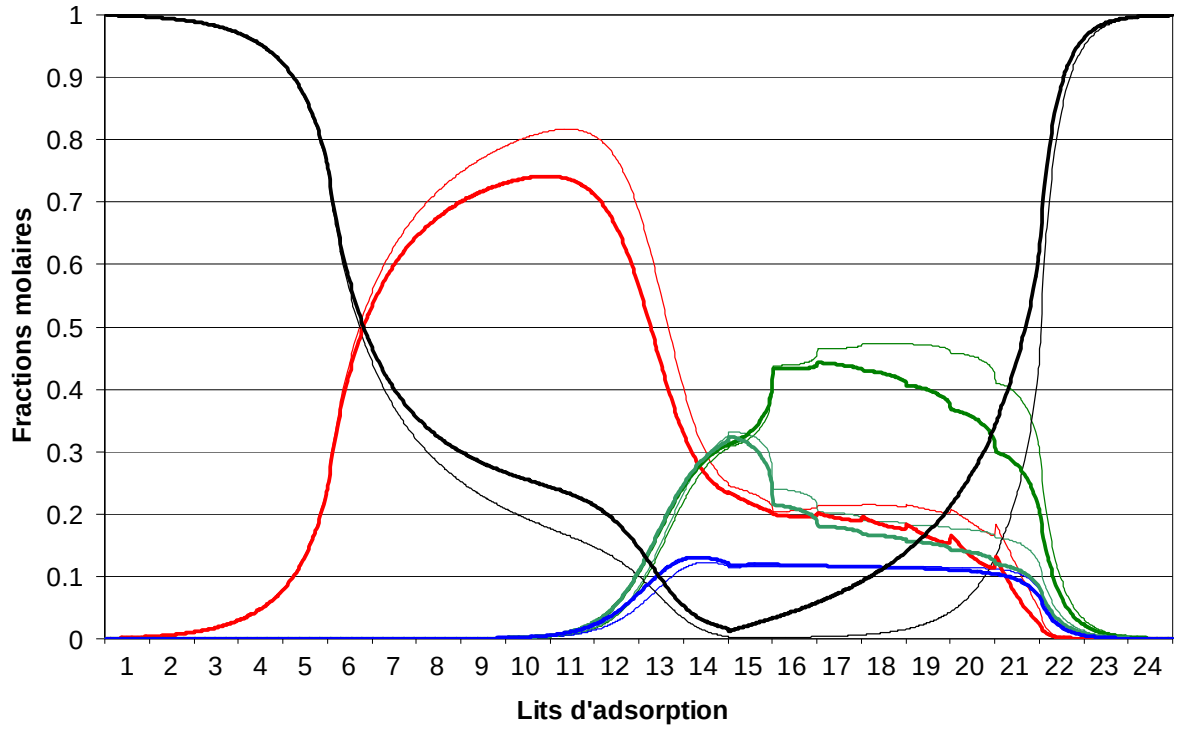


Figure 11-6 Comparaison des profils le long d'un LMSR avec une charge de 45 cm^3/min (trait épais) ou de 75 cm^3/min (traits fins).

Nous avons vu qu'en LMS, une baisse de charge se traduit par une baisse de la productivité puisque le RDTXYL est limité par la quantité de PX introduite. En revanche, dans les cas réactifs, la PROD peut rester élevée grâce à une augmentation du RDTXYL.

Comparaison des courbes "charge-productivité"

En LMS, à pureté constante, la productivité est quasiment proportionnelle à la charge (cf. en trait continu sur la figure 11-7). En effet, une fois le rendement xylène maximal atteint, la productivité est fonction de la quantité de paraxylène rentrant dans le système et donc du débit de charge et de la concentration en PX dans celle-ci. Si la totalité du PX est récupérée dans l'extrait, seule la quantité de PX introduite dans le LMS détermine la productivité.

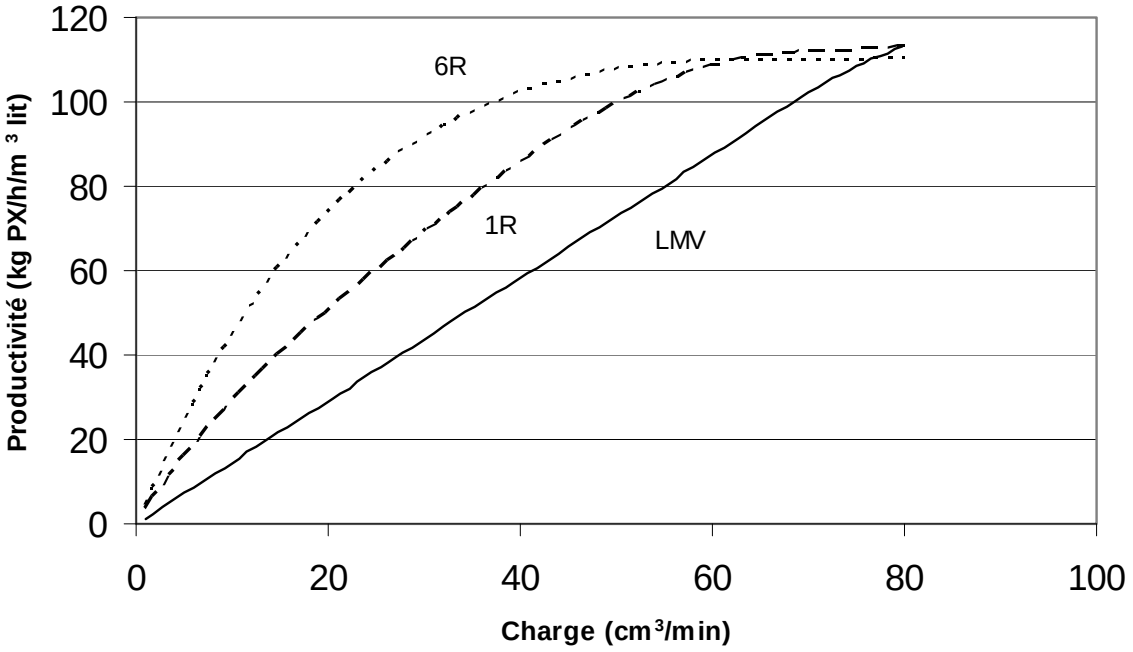


Figure 11-7 Comparaison des courbes de productivité en fonction de la charge pour 6 réacteurs (trait pointillé), 1 réacteur (trait discontinu) et pour le LMS non réactif (trait continu)

Pour les configurations LMSR, le cas de figure est différent puisqu'il y a production de PX dans l'unité. La productivité n'est plus seulement liée à la charge car le rendement en xylène peut dépasser 26,97%. La quantité de PX récupérée dans l'extrait peut être plus importante que la quantité de PX introduite par la charge. La productivité n'est plus proportionnelle à la charge. La figure 11-7 montre l'évolution de la productivité en fonction de la charge pour différentes configurations. Lorsque le débit de charge est diminué, la productivité du système diminue moins vite dans le cas d'un LMSR que dans le cas d'un LMS.

Cependant, malgré l'augmentation du RDTXYL, la baisse d'alimentation entraîne une légère baisse de la productivité du système. Il faut donc trouver un compromis entre la baisse de productivité et l'augmentation du rendement qui permet la diminution du flux de recyclage.

11.1.3 Comparaison des différentes configurations réactives

Il a été démontré au début de cette partie qu'une suppression de la boucle d'isomérisation n'était pas envisageable. L'objectif est donc de réduire au maximum le débit de cette boucle d'isomérisation. Cette réduction ne doit pas se faire au détriment de la productivité de l'unité de séparation. Nous allons donc comparer les performances des systèmes réactifs en fonction du nombre de réacteurs dans les conditions opératoires présentées dans le paragraphe 11.1.1.

Choix d'une productivité cible

Nous avons vu que la baisse de productivité en LMSR n'était plus liée uniquement au débit de charge. La baisse du débit de charge est compensée par une augmentation du rendement xylène qui peut être visualisée sur la figure 11-8.

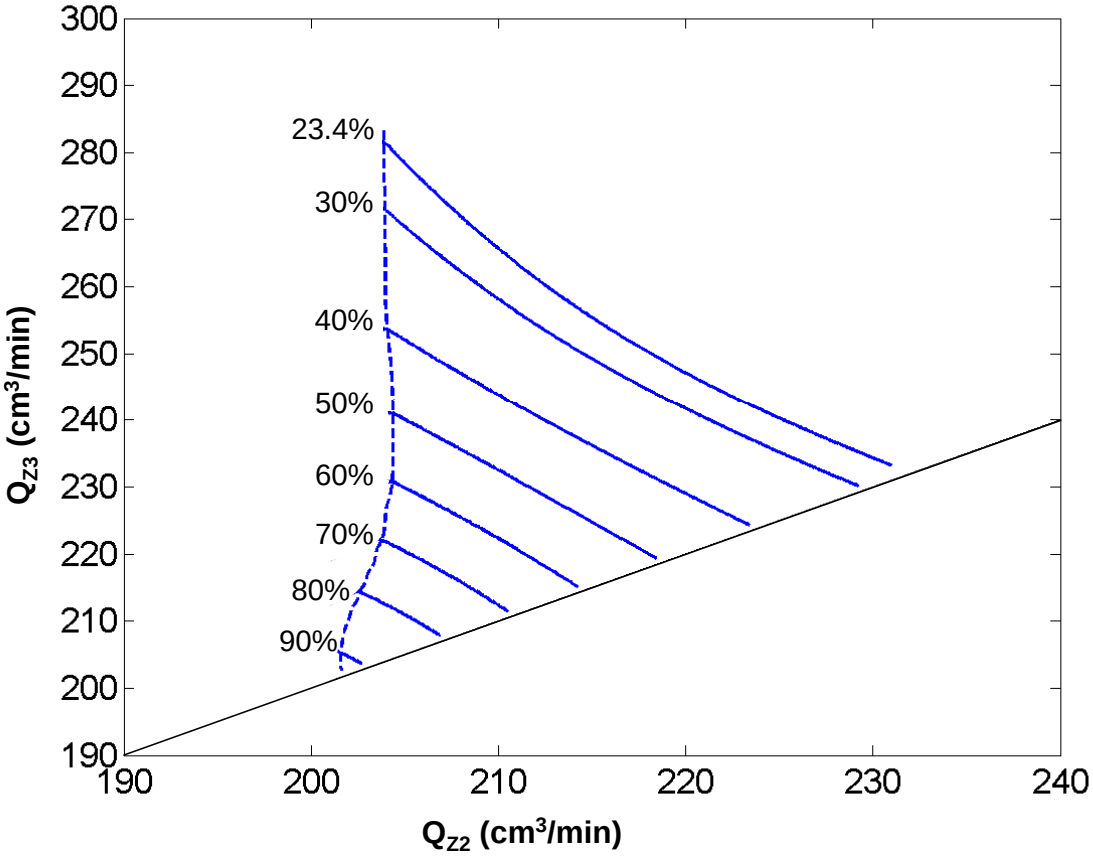


Figure 11-8 Visualisation des différents rendements atteignables en LMSR (6 réacteurs) grâce à une baisse de la charge

Toutefois, cette baisse du débit de charge n'est pas entièrement compensée. La productivité diminue, quelle que soit la configuration utilisée (figure 11-9). Les points représentent des baisses de productivité de 5% (points noirs), 10% (triangles gris) et 15% (carrés noirs). Nous pouvons voir qu'une perte de seulement 5% en productivité permet une baisse du débit de charge comprise entre 39% (pour 6 réacteurs) et 28% (pour 1 réacteur). Ensuite, la diminution de la productivité s'accentue en fonction de la baisse de charge. Nous avons donc déterminé un objectif de productivité à 5% de la productivité maximale du système non réactif. Reste maintenant à savoir quelle configuration est la plus efficace pour atteindre cet objectif.

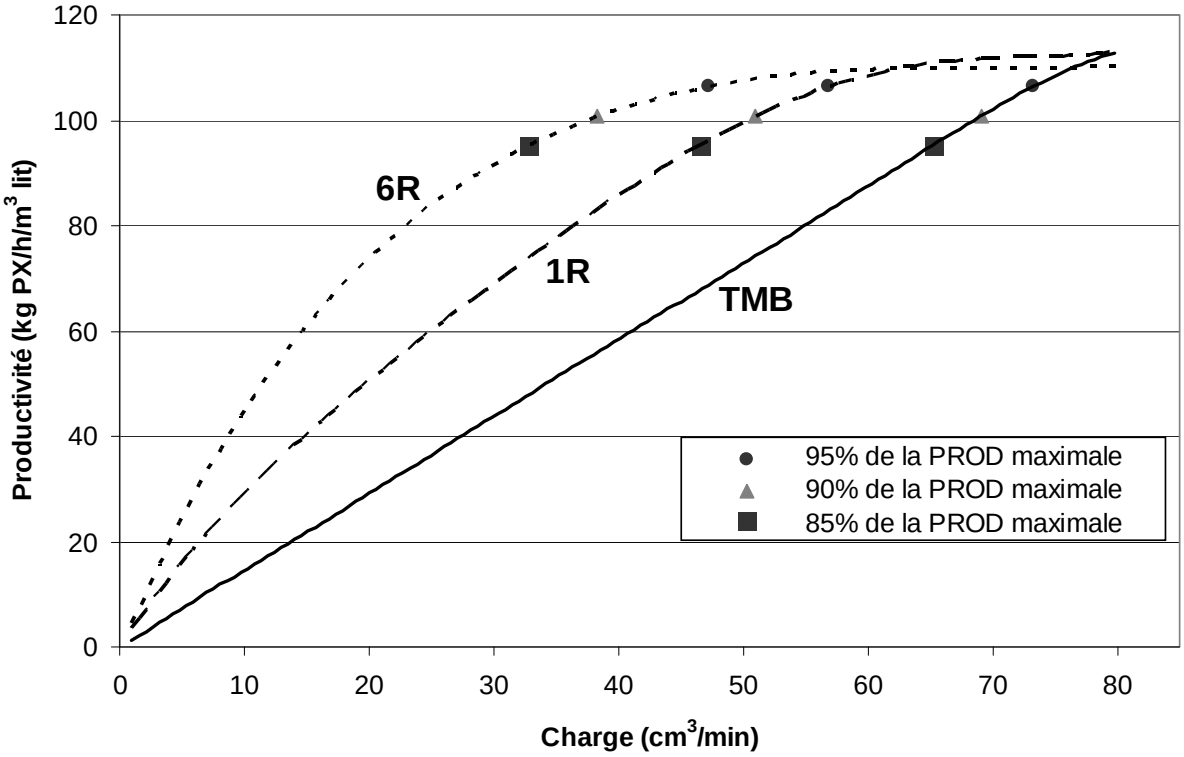


Figure 11-9 Comparaison des courbes de productivités en fonction de la charge pour 1 réacteur (trait discontinu), 6 réacteurs (trait pointillé) et pour le LMS non réactif (trait continu).

Comparaison des performances des différentes configurations

L'objectif étant de réduire le débit parcourant la boucle d'isomérisation, nous nous sommes intéressés à l'évolution du rapport entre le flux de xylène recyclé dans le LMS(R) et la charge fraîche à productivité constante. Les résultats, présentés sur la figure 11-10, montrent une diminution importante de la proportion du flux de recyclage jusqu'à trois réacteurs puis elle est moins prononcée pour les configurations à 4, 5 et 6 réacteurs. Dans le cas étudié, le minimum est observé pour la configuration à 5 réacteurs avec un rapport quasiment divisé par deux. Ce minimum, comme nous l'avons vu au paragraphe 11.1.2, est en fait dépendant de la charge. Une charge contenant moins de PX favoriserait, a priori, la configuration à 6 réacteurs.

Les configurations comportant plusieurs réacteurs, mais placés en fin de zone 3, offrent des performances moindres par rapport aux configurations dont les réacteurs (en nombre égal) sont mieux répartis le long de la zone 3. Les réacteurs sont moins efficaces, le rendement est plus faible, il faut donc plus de charge pour avoir la même productivité.

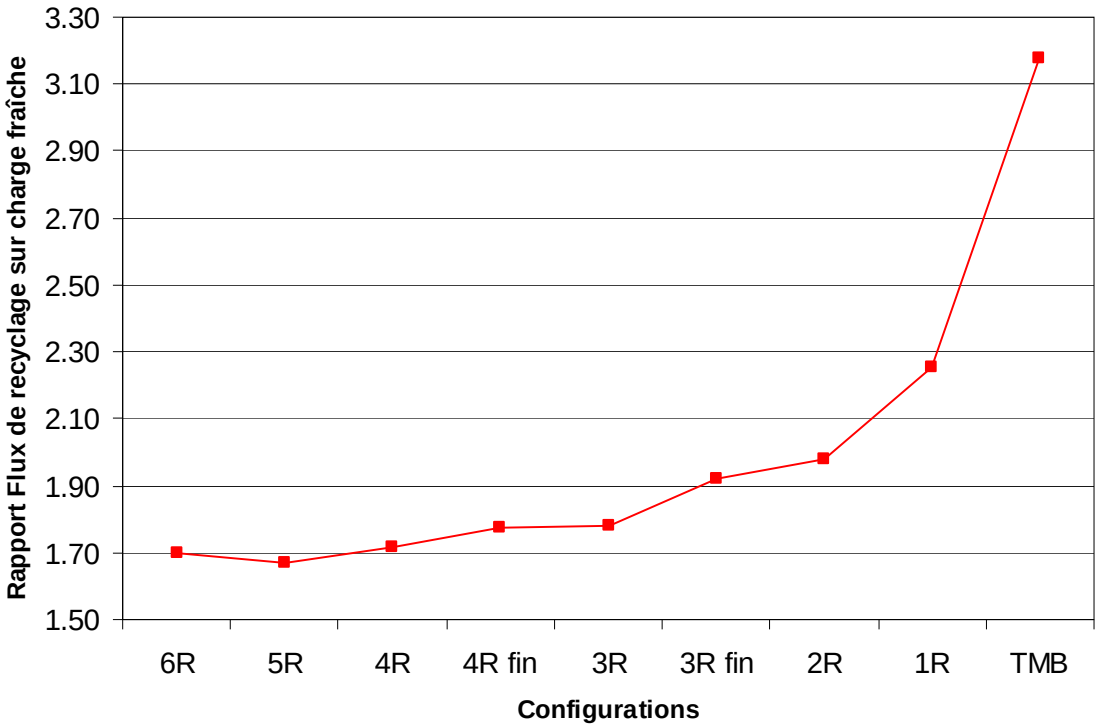


Figure 11-10 Évolution de la composition de la charge du LMS(R) en fonction des configurations à iso-productivité (95% de la productivité maximale)

La diminution du débit de recyclage est liée à la diminution de la charge qui, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, a permis une augmentation du rendement et une baisse du débit de raffinat. Les évolutions de ces différents débits sont représentées figure 11-11.

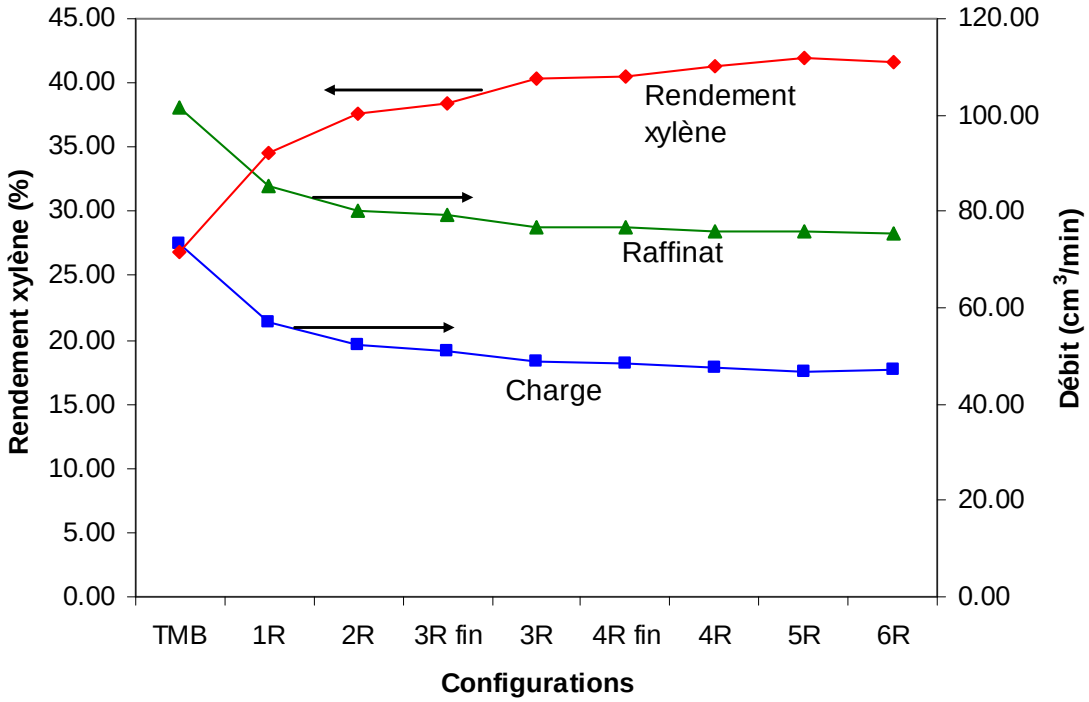


Figure 11-11 Évolution des débits et du rendement dans les différentes configurations pour une productivité égale à 95% de la productivité maximale du procédé non réactif

Nous pouvons à nouveau remarquer que les différentes valeurs évoluent peu entre 3 et 6 réacteurs alors que la quantité de catalyseur est doublée (4,5% de réduction du rapport recyclage sur charge fraîche). Pour cette raison, les débits de zone 1 et 4 vont être optimisés pour la configuration à 6 réacteurs, car c'est la configuration originelle [Hashimoto et al., 1983]et qu'elle présente d'excellentes performances, et pour la configuration à 3 réacteurs espacés, car le compromis performances/quantité de catalyseur qu'elle représente semble intéressant.

11.2 Optimisation du taux de désorbant

Le calcul simplifié présenté dans le paragraphe 10.1 a permis d'écarter la disparition du flux de recyclage. Les résultats du paragraphe précédent montrent qu'une réduction importante de ce flux peut toutefois être envisagée. Afin d'étudier l'impact du LMSR sur un schéma global de production de PX, les débits de zone 1 et 4 vont être optimisés dans les configurations à 3 et 6 réacteurs.

Points de départ et protocole

Les points de départ retenus pour ces tests sont les points obtenus à 95 % de la PROD maximale. Les résultats de ces tests permettront d'accéder à un schéma simplifié de production du PX qui sera comparé à un schéma similaire mais utilisant les résultats du LMV analogue à notre système.

A ces points de fonctionnements initiaux correspondent des débits de zone 2 et 3 qui permettent d'assurer la séparation. Les différents débits de zone choisis sont présentés dans le tableau 11-3.

Tableau 11-3 Conditions initiales pour l'optimisation du taux de désorbant

Configuration	Q_{Z2} (cm^3/min)	Q_{Z3} (cm^3/min)
6 réacteurs	204,15	251,37
3 réacteurs espacés	204,19	252,74
LMV	203,59	282,40

A partir de ces débits de zone, le débit de désorbant va être diminué progressivement et le débit de zone 4 va être augmenté afin de diminuer au maximum le taux de désorbant. Pour ne pas modifier les conditions de séparation, le débit d'extrait est ajusté afin de conserver de bonnes conditions de séparation (Q_{Z2} et Q_{Z3} restent constants).

Les différents résultats sont tracés dans un repère Q_D-Q_{Z4} dans lequel les limites de pureté et de rendement sont tracées. Le point optimal est donné par le débit de désorbant le plus faible obtenu pour une pureté et un rendement fixés par les conditions initiales.

Résultats

Les conditions de fonctionnement obtenues sont présentées dans le tableau 11-4 et seront utilisées pour l'étude de la boucle aromatique complète présentée dans le prochain paragraphe.

Les simulations montrent que les quantités de solvant nécessaires au fonctionnement des différentes zones restent similaires quelle que soit la configuration étudiée (tableau 11-4). De légères baisses sont cependant observées (1,7% pour la configuration à 6 réacteurs et 3,3% pour la configuration à 3 réacteurs).

Tableau 11-4 Conditions de débits optimisés pour les procédés sans réaction, avec 6 réacteurs et avec 3 réacteurs

Débits \ Configuration	TMB	3R	6R
Q_F (cm^3/min)	78,81	48.55	47.22
Q_X (cm^3/min)	68.3	65.28	66.98
Q_D (cm^3/min)	91.64	88.4	90.07
Q_{PA} (cm^3/min)	180.25	181.04	181.06

La baisse du débit de désorbant étant faible, la baisse de la quantité de désorbant à distiller en sortie d'extrait et de raffinat est faible aussi.

Comme nous sommes à PUR, RDTXYL, débit de charge constants dans chaque cas et que ces cas ont été choisis pour avoir la même PROD, la quantité de PX dans l'extrait est sensiblement la même. La quantité de désorbant nécessaire à la désorption du PX en zone 1 est identique aussi, peu importe le nombre de réacteurs en zone 3.

Au niveau du raffinat, la diminution de la concentration en xylène pouvait intuitivement nous faire espérer un gain en consommation de désorbant. La quantité de composés à adsorber en zone 4 étant plus faible, nous pouvions espérer que le débit de cette zone puisse être augmenté sans polluer le flux passant de la zone 4 à la zone 1. Cependant, le front étant dispersif, la concentration de MOX a peu d'influence sur le débit nécessaire en zone 4. Le gain en désorbant sera donc en théorie nul et en pratique négligeable.

Au vu des résultats obtenus, l'intégration des réacteurs d'isomérisation au cœur du procédé de séparation va permettre de réduire le flux de recyclage mais le gain en consommation de désorbant est quasiment nul. La taille des colonnes de distillation étant essentiellement basée sur le débit vapeur, qui est le débit de désorbant dans notre cas, le gain en investissement sur la taille des colonnes de distillation de l'extrait et du raffinat va être faible. Les gains vont devoir être effectués sur les autres parties réduites grâce à la réaction comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe.

11.3 Comparaison des schémas complets de production de PX

Les schémas présentés dans ce paragraphe sont calculés à partir des systèmes et des conditions opératoires simulés dans le paragraphe précédent (tableau 11-4).

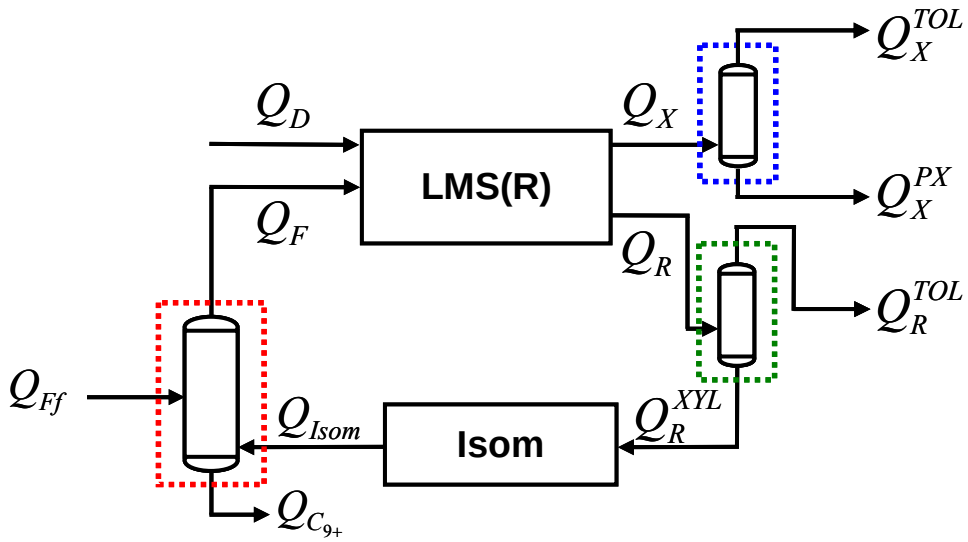


Figure 11-12 Schéma complet d'une boucle aromatique de production de PX utilisant du toluène

Les flux du schéma comprenant l'unité non réactive ont été calculés en utilisant du toluène comme désorbant (figure 11-12). Les flux des trois configurations sont présentés dans le tableau 11-5. Les distillations de l'extrait (en bleu), du raffinat (en vert) ont été considérées comme idéales. Les pertes dans la colonne de distillation des xylènes (en rouge), qui permet d'éliminer les produits les plus lourds, et celles dans le réacteur d'isomérisation ont été négligées ($Q_{C_{9+}} = 0$ et $Q_R^{XYL} = Q_{Isom}$).

Tableau 11-5 Flux des différents schémas de production de PX utilisant des configurations différentes

Débits \ Configuration	TMB	3R	6R
Q_X^{TOL} (cm^3/min)	49,9	47,8	49,5
Q_X (cm^3/min)	68,4	67,0	65,3
Q_R^{TOL} (cm^3/min)	41,8	40,6	40,6
Q_R (cm^3/min)	102,1	70,3	71,7
Q_{Isom} (cm^3/min)	60,4	31,1	29,7
Q_F (cm^3/min)	77,8	48,6	47,2
Q_{Ff} (cm^3/min)	17,5	17,5	17,5

Le débit d'extrait (Q_X) et la quantité de toluène dans cet extrait (Q_X^{TOL}) étant très similaires à ceux utilisés avec le système non réactif, le gain sur la distillation de l'extrait sera minime. Cette similitude est tout à fait normale étant donné que, pour maintenir la productivité constante, la même quantité de paraxylène est adsorbée par le solide. Il est donc normal que le débit nécessaire pour désorber ce PX soit identique (Q_X^{TOL} quasiment constant).

Au niveau du raffinat, le flux global à distiller (Q_R) est beaucoup plus faible dans le schéma utilisant un LMSR (environ 30%). Cependant, la baisse de débit au raffinat est uniquement due à une baisse de la quantité de xylènes dans le désorbant. Les quantités de toluène sont quasiment identiques dans les trois cas étudiés.

Le gain semble plus difficile à évaluer. Des simulations simplifiées ont donc été réalisées sur le logiciel ProII. De simples colonnes à plateaux et une équation d'état de Peng-Robinson ont été utilisées pour comparer les deux systèmes étudiés. Puis, le diamètre des colonnes a été évalué grâce au logiciel KGTower (de la société Koch-Glitsh).

Ces simulations nous donnent une réduction de la chaleur à apporter au rebouilleur d'environ 20% et une réduction du diamètre d'environ 10%. Ces gains, même s'ils ne sont pas négligeables, ne sont pas significatifs vu la précision des simulations. Des gains plus importants devraient apparaître au niveau des autres éléments de la boucle de recyclage.

La taille du réacteur pourra être diminuée de moitié tandis que la colonne de xylènes sera réduite d'environ 30%. Ce gain devrait se traduire à la fois par un gain énergétique (moins d'énergie à fournir pour la réaction, pour la distillation et pour la circulation des flux) et par un gain en investissement (taille du réacteur, de la distillation et des éléments de pompage).

Cette étude permet donc de voir que le gain énergétique par rapport au cas non réactif fonctionnant au toluène n'est pas négligeable mais il est à mettre en balance avec le surcoût énergétique représenté par la chauffe des réacteurs d'isomérisation intégrés au LMS.

Le même raisonnement doit être fait sur la réduction de l'investissement. Les gains apportés par les réductions de taille de la colonne des xylènes et du réacteur sont à mettre en balance avec le surcoût que représente le système LMSR : vannage plus complexe, coût des réacteurs d'isomérisation internes et augmentation éventuelle de la pression design. Cette augmentation de pression est relative à la température de fonctionnement qui reste à fixer pour le système. Elle devrait être a priori supérieure à la température actuelle (175°C) afin que l'isomérisation soit la plus efficace possible. Comme le procédé doit rester liquide, la pression de fonctionnement devra être réévaluée afin d'éviter toute vaporisation de produits.

11.4 Conclusion

L'étude effectuée sur le LMSR montre plusieurs résultats intéressants dans l'optique d'une mise en place de ce système au sein d'une boucle aromatique.

Premièrement, la réaction ne modifie quasiment pas la PROD maximale, et ce, quel que soit le nombre et l'emplacement des réacteurs. La PROD maximale est même diminuée par un mauvais placement des réacteurs. Ainsi, placer un réacteur près de la zone d'alimentation s'avère, le plus souvent, contre-productif. Cet effet est à relativiser cependant car il est fonction de la composition de la charge: si la quantité de PX dans la charge est inférieure à l'équilibre, l'ajout de la réaction va légèrement augmenter la PROD maximale.

Par contre, une PROD élevée peut être conservée grâce au LMSR tout en baissant la charge du système multi colonnes. La PROD est conservée grâce à une hausse du RDTXYL pouvant atteindre 60% (cf. figure 11-11).

Cette baisse du débit de charge permet la réduction du flux de recyclage. Ainsi, pour une PROD fixée à 95% de la PROD maximale, le flux peut être divisé par 2. Cette baisse dépend aussi du nombre et de l'emplacement des réacteurs. La baisse est importante jusqu'à 3 réacteurs mais l'ajout de réacteurs supplémentaires entraîne un gain beaucoup plus faible. Le placement des réacteurs joue aussi un rôle non négligeable: 4 réacteurs mal placés ne seront pas plus performants que 3 réacteurs correctement répartis dans la zone réactive (cf. figure 11-10 et figure 11-11).

Suite à ces résultats, nous avons fait le choix d'étudier la boucle aromatique complète sur le système qui semblait le plus pertinent (à 3 réacteurs répartis en zone 3), sur le système original (utilisant un réacteur entre chaque lit d'adsorbant) et de les comparer à une boucle aromatique classique.

Après optimisation, le débit de désorbant s'est révélé être équivalent pour tous les systèmes. Les gains obtenus sur les distillations d'extrait et de raffinat, où le TOL part en tête, se sont avérés faibles, car les débits de TOL à évaporer sont semblables. Un gain important est par contre réalisé sur le réacteur d'isomérisation, dont la taille est réduite de moitié, et sur la colonne de distillation des xylènes qui, elle, est réduite de moitié.

Le faible gain au niveau des distillations d'extrait et de raffinat souligne un problème lié à la configuration de LMSR étudiée : l'utilisation du TOL en tant que désorbant. Aujourd'hui, la plupart des unités industrielles utilisent le PDEB en tant que désorbant. Ce désorbant présente l'avantage d'être plus lourd que les xylènes permettant une réduction importante des coûts de séparation de l'extrait et du raffinat.

Une étude technico-économique complète devra déterminer si le passage au système LMSR/TOL permet un gain par rapport aux systèmes LMS/PDEB. L'objectif sera de voir si, dans le système utilisant le LMSR, les gains au niveau du recyclage (colonne de xylène, réacteur d'isomérisation et recyclage des flux) seront plus importants que les pertes engendrées par l'utilisation du toluène (au niveau des distillations d'extrait et de raffinat).

Si le gain devient marginal, l'utilisation du PDEB pour le procédé réactif devra être reconsidérée avec les différences que cela engendre. De nouvelles études devraient alors se pencher sur la question afin d’accroître l'intérêt du LMSR pour la production de PX.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de mettre en place une méthodologie permettant une étude expérimentale du système LMSR et de l'appliquer à la production de PX.

Un des problèmes de l'étude du LMS pour la production de PX est la réalisation des études expérimentales qui nécessitent des outils de taille relativement importante du fait du grand nombre de lits d'adsorbant utilisés. Ce problème est encore plus gênant lorsqu'il s'agit d'étudier un cas réactif. En effet, la thermodynamique (réaction équilibrée de type A↔B) contraint un ajout de la réaction par insertion des lits de catalyseur entre les déjà nombreux lits d'adsorbant, compliquant la mise en place expérimentale de ce LMSR.

L'étude bibliographique a permis de sélectionner un système expérimental innovant : le One-column analogue. Imaginé par Abunasser et Wankat [Abunasser et al., 2003] pour la production, ce système permet, en théorie, d'effectuer une séparation de type LMS en utilisant une seule colonne et un ensemble de bacs de stockage. Uniquement testé par simulation, l'IFP a conçu et développé la première et unique, à notre connaissance, unité pilote basé sur le concept One-column. Par ailleurs, un réacteur a été ajouté à cet unique lit d'adsorbant afin de pouvoir réaliser aussi bien des tests en LMS qu'en LMSR. La méthodologie que l'on veut développer dans cette thèse s'appuie sur ce système expérimental original et sur un ensemble de simulateurs permettant d'atteindre les performances d'un système industriel.

Nous avons d'abord cherché à valider cette méthodologie pour l'étude de la séparation non réactive des xylènes. Les simulateurs développés pendant cette thèse ont d'abord permis de comparer les systèmes OC et LMS pour la séparation de PX. Afin de montrer la pertinence d'une unité One-column dans le cadre d'une étude des LMS, nous avons effectué une étude paramétrique par simulation d'un One-column simplifié (dont les bacs sont parfaitement mélangés). Les résultats montrent une certaine sensibilité aux paramètres clés de la séparation des xylènes qui valide l'intérêt d'une telle unité.

L'étude expérimentale du système non réactif qui a suivi n'a pas permis de vérifier les résultats obtenus par simulation. Les performances obtenues sur l'unité One-column sont trop dégradées par rapport aux simulations de OC et aux résultats expérimentaux obtenus sur l'unité pilote classique de LMS. Les différentes modifications effectuées sur l'unité pilote n'ayant pas été probantes, nous nous sommes servis de la simulation afin d'évaluer les causes possibles des mauvaises performances.

Les résultats laissent penser qu'une gestion différente des profils dans les bacs pourrait améliorer le système. Afin de s'approcher au mieux du système testé par simulation lors de l'étude paramétrique, les profils de concentration sont mélangés dans les bacs de stockage. Les performances obtenues par simulation avec un modèle modifié de l'unité se rapprochent de celles observées lors de l'étude paramétrique et nous font penser qu'un tel outil pourrait permettre d'étudier les LMS et les LMSR. N'ayant pas eu le temps d'étudier le LMSR sur l'unité OC, nous nous sommes concentrés sur une étude par simulation des procédés réactifs.

L'étude du cas réactif montre que les conditions de fonctionnement optimales des LMSR sont clairement différentes de celles d'un LMS. Un nouvel adsorbant a d'ailleurs été testé et validé pour cette application. La BaLSX permet d'augmenter la gamme de débit utilisable

pour le LMSR, permettant une meilleure utilisation du système réactif. Ce nouvel adsorbant permet de convertir jusqu'à 60% des xylènes en PX tout en limitant la perte de productivité.

Ces nouveaux réglages imposent une diminution de la charge du LMSR par rapport au LMS classique. Il est donc nécessaire d'intégrer l'optimisation du LMSR dans un cercle plus large qui inclut la boucle d'isomérisation. Les résultats montrent qu'une réduction de 50% de la boucle d'isomérisation est possible tout en maintenant une capacité de traitement de C_8 aromatique élevée. Les gains énergétiques observés sont cependant relativement faibles à cause de l'utilisation du toluène, choisi comme désorbant car l'isomérisation en phase liquide s'accommode difficilement de PDEB (isomérisation en ODEB et MDEB qui modifie la gestion du LMSR).

L'application du LMSR au cas de la séparation réactive des xylènes semble être une piste intéressante dans un objectif d'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé de production de PX. La réduction du flux de recyclage est suffisamment importante pour espérer des gains substantiels pour peu qu'un désorbant mieux adapté soit utilisé.

La méthodologie d'étude que nous avons essayée de développer pendant cette thèse semble intéressante mais nécessite une unité expérimentale plus performante afin de pouvoir la valider et l'utiliser. Il faudrait pour cela effectuer des modifications sur l'unité actuelle. Ensuite, il serait intéressant de tester expérimentalement la configuration réactive étudiée dans cette thèse en utilisant le PDEB afin d'observer l'impact de l'utilisation d'un mélange de composés comme désorbant. Les différents simulateurs (de l'unité et d'un LMSR industriel) pourraient alors être affinés grâce aux résultats expérimentaux. Les données ainsi recueillies pourraient être utilisées pour une étude technico-économique détaillée d'un procédé industriel utilisant un LMSR.

Bibliographie

Abunasser, N. - *One column chromatographs with recycle analogous to a simulated moving bed*, Thèse de doctorat, Purdue University, Indiana, **2005**.

Abunasser, N.; Wankat Phillip C.; Kim, Y.-S.; Koo, Y. M. - One-Column Chromatograph with Recycle Analogous to a Four-Zone Simulated Moving Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003,** *42*, 5268-5279.

Abunasser, N.; Wankat, P. C. - One-Column Chromatograph with Recycle Analogous to Simulated Moving Bed Adsorbers: Analysis and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004,** *43*, 5291-5299.

Abunasser, N.; Wankat, P. C. - Improving the Performance of One Column Analogs to SMBs. *AIChE J.* **2006,** *52*, 2461-2472.

Adam, P.; Nicoud, R. N.; Bailly, M.; Ludemann-Hombourger, O. - Process and device for separation with variable-length. U. S. A. Brevet 6,136,198, **2000**.

Al-Khattaf, S. - Xylenes Reactions and Diffusions in ZSM-5 Zeolite-Based Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007,** *46* (1), 59-69.

Alario, F.; Marcilly, C.; Barraqué, M. - Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie J5920; *Techniques de l'ingénieur* **1997**.

Allen, R. H.; Yats, L. D. - Kinetics of Three-compound Equilibrations. II. The Isomerization of Xylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1959,** *81* (20), 5289-5292.

Allen, S. J.; Mckay, G.; Porter, J. F. - Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004,** *280* (2), 322-333.

Araujo, J. M. M.; Rodrigues, R. C. R.; Mota, J. P. B. - Use of Single-Column Models for Efficient Computation of the Periodic State of a Simulated Moving-Bed Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006,** *45* (15), 5314-5325.

Ash, G.; Barth, K.; Hotier, G.; Mank, L.; Renard, P. - Eluxyl: a New Paraxylene Separation Process. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **1994,** *49* (5), 541-549.

Azevedo, D. C. S.; Rodrigues, A. E. - Design of a simulated moving bed in the presence of mass-transfer resistances. *AIChE J.* **1999,** *45* (5), 956-966.

Bailly, M.; Nicoud, R. M.; Adam, P.; Ludemann-Hombourger, O. - Method and device for chromatography comprising a concentration step. Brevet WO 2004/039468 A2, **2004**.

Baur, R.; Krishna, R. - A moving bed reactor concept for alkane isomerization. *Chemical Engineering Journal* **2005,** *109* (1-3), 107-113.

Belaissaoui, B. - *Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : application à la production d'hydrogène par le cycle thermochimique I-S*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, **2006**.

Bergeot, G.; Leinekugel-Le-Cocq, D.; Wolff, L.; Muhr, L.; Bailly, M. - Intensification of Paraxylene Production using a Simulated Moving Bed Reactor. *Oil Gas Sci. Technol. IÇô Rev. IFP Energies nouvelles* **2010,** *65* (5), 721-733.

Bergeot, G.; Leinekugel-le- Cocq, D.; Leflaive, P.; Laroche, C.; Muhr, L.; Bailly, M. - Simulated moving bed reactor for paraxylene production. *Chemical Engineering Transactions* **2009,** *17*, 87-92.

Beschmann, K.; Riekert, L. - Isomerization of Xylene and Methylation of Toluene on Zeolite H-ZSM-5. Compound Kinetics and Selectivity. *Journal of Catalysis* **1993,** *141* (2), 548-565.

Bjorklund, M. C.; Carr, R. W. - Enhanced Methanol Yields from the Direct Partial Oxidation of Methane in a Simulated Countercurrent Moving Bed Chromatographic Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002,** *41*, 6528-6536.

Bjorklund, M. C.; Kruglov, A. V.; Carr, R. W. - Further Studies of the Oxidative Coupling of Methane to Ethane and Ethylene in a Simulated Countercurrent Moving Bed Chromatographic Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001,** *40*, 2236-2242.

Borgues da Silva, A. E.; Ulson de Souza, A. A.; De Souza, S. G. U.; Rodrigues, E. A. - Analysis of the high-fructose syrup production using reactive SMB technology. *Chemical Engineering Journal* **2006a,** *118*, 167-181.

Borgues da Silva, A. E.; Ulson de Souza, A. A.; RODRIGUES, A. E.; Ulson de Souza Arruda Guelli, S. M. - Glucose isomerization in simulated moving bed reactor by Glucose isomerase. *Braz. arch. biol. technol.* **2006b,** *49* (3), 491-502.

Brignon, J.-M.; Sureau, S. - Xylène; **2006**.

Broughton B.D.; Gerhold G.C. - Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets. Brevet US 2,985,589, **1961**.

Brown, H. C.; Jungk, H. - The Isomerization of o- and p-Xylenes and Some Related Alkylbenzenes Under the Influence of Hydrogen Bromide and Aluminum Bromide; the Relative Isomerization Aptitudes of Alkyl Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **1955,** *77* (21), 5579-5584.

Brunauer, S.; Deming, S. L.; Deming, E. W.; Teller, E. - On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940,** *62*, 1723-1732.

Cappellazzo, O.; Cao, G.; Messina, G.; Morbidelli, M. - Kinetics of Shape-Selective Xylene Isomerization over a ZSM-5 Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991,** *30*, 2280-2287.

Carr, R. W. - Continuous Reaction Chromatography. In *Preparative and production scale chromatography*, Ganetsos, Barker, Eds.; Marcel Dekker: **1993**; pp 421-447.

Carr, R. W., Hemant, D. W. - Adsorption with reaction. In *Reactive Separation Process*, Kulprathipanja, S., Ed.; Taylor & Francis: **2001**; pp 115-154.

Chang, X.; Li, Y.; Zeng, Z. - Kinetics study of the isomerization of xylene on HZSM-5 zeolite. 1. Kinetics model and reaction mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992,** *31* (1), 187-192.

Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A.; Cowell, A. B.; Reynolds, J. W.; Steele, W. V. - Thermodynamic Equilibria in Xylene Isomerization. 3. The Thermodynamic Properties of o-Xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1997a,** *42* (4), 758-771.

Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A.; Reynolds, J. W.; Steele, W. V. - Thermodynamic Equilibria in Xylene Isomerization. 2. The Thermodynamic Properties of m-Xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1997b,** *42* (3), 475-487.

Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A.; Steele, W. V. - Thermodynamic Equilibria in Xylene Isomerization. 4. The Thermodynamic Properties of Ethylbenzene. *J. Chem. Eng. Data* **1997d,** *42* (4), 772-783.

Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A.; Steele, W. V. - Thermodynamic Equilibria in Xylene Isomerization. 1. The Thermodynamic Properties of p-Xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1997c,** *42* (2), 248-261.

Chirico, R. D.; Steele, W. V. - Thermodynamic Equilibria in Xylene Isomerization. 5. Xylene Isomerization Equilibria from Thermodynamic Studies and Reconciliation of Calculated and Experimental Product Distributions. *J. Chem. Eng. Data* **1997,** *42* (4), 784-790.

Cho, B. K.; Carr, R. W.; Aris, R. - A continuous chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1980,** *35* (1-2), 74-81.

Choong, T. S. Y.; PATERSON, W. R.; Scoot, D. M. - Axial dispersion in rich, binary gas mixtures: model form and boundary conditions. *Chemical Engineering Science* **1998**.

Consortium Scilab - Internet Communication **2010**.

Daems, I.; Leflaive, P.; Methivier, A.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. - Influence of Si:Al-ratio of faujasites on the adsorption of alkanes, alkenes and aromatics. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006,** *96* (1-3), 149-156.

Dulot, H. - *Modélisation de réacteurs-adsorbeurs mis en oeuvre en lit simulé. Application à la conversion et à la séparation d'hydrocarbures aromatiques.*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, **2000**.

Dunnebier, G.; Fricke, J.; Klatt, K. U. - Optimal Design and Operation of Simulated Moving Bed Chromatographic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000,** *39* (7), 2290-2304.

Fabri, J.; Graeser, U.; Simo, A. T. - Xylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**.

Fish, B.; Carr, R. W.; Aris, R. - The continuous countercurrent moving bed chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1986,** *41* (4), 661-668.

Fish, B. B.; Carr, R. W. - An experimental study of the countercurrent moving-bed chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1989,** *44* (9), 1773-1783.

Fish, B. B.; Carr, R. W.; Aris, R. - Computer aided experimentation in countercurrent reaction chromatography and simulated countercurrent chromatography. *Chemical Engineering Science* **1988,** *43* (8), 1867-1873.

Fournier, G.; Joly, J.-F. - Reformage catalytique J5915; *Techniques de l'ingénieur* **2001**.

Ganetsos, G., Barker, P. E. - Continuous moving-column chromatographic systems. In *Preparative and production scale chromatography*, Ganetsos, Barker, Eds.; Marcel Dekker: **1993a**; pp 173-186.

Ganetsos, G., Barker, P. E. - Developments in large-scale batch chromatography. In *Preparative and production scale chromatography*, Ganetsos, Barker, Eds.; Marcel Dekker: **1993b**; pp 3-9.

Ganetsos, G.; Barker, P. E. - *Preparative and production scale chromatography;* Marcel Dekker: **1993c**; Vol. 61.

Ganetsos, G., Barker, P. E., Ajongwen, J. N. - Batch and continuous chromatographic systems as combined bioreactor-separators. In *Preparative and production scale chromatography*, Ganetsos, Barker, Eds.; Marcel Dekker: **1993**; pp 375-394.

Glueckauf, E. - Theory of Chromatography. Part 10 - Formulae for Diffusion into Sphere and Their Application to Chromatography. *Trans. Faraday Soc.* **1955,** *51*, 1540-1551.

Gonzalez, H.; Rodriguez, A.; Cedeno, L.; Ramirez, J.; Aracil, J. - Isomerization of C8 Aromatics over a Pt/Mordenite Catalyst. A Statistical Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996,** *35* (11), 3964-3972.

Guisnet, M.; Gnep, N. S.; Morin, S. - Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000,** *35-36*, 47-59.

Haag, O. W.; Olson, H. D. - Xylene Isomerization. Brevet 3856871, **1974**.

Hashimoto, K.; Adachi, S.; Noujima, H.; Ueda, Y. - A new process combining adsorption and enzyme reaction for producing higher-fructose syrup. *Biotechnology and bioengineering* **1983,** *25* (10), 2371-2393.

Hashimoto, K., Adachi, S., Shirai, Y. - Developement of new bioreactors of a simulated moving-bed type. In *Preparative and production scale chromatography*, Ganetsos, Barker, Eds.; Marcel Dekker: **1993**; pp 395-420.

Hotier, G.; Balannec, B. - Chromatographie à contre-courant simulé: développements et perspectives. *Revue de l'institut français du pétrole* **1991,** *46* (6), 803-820.

Hotier, G.; Roux Guerraz, C.; Than Nguyen, T. - Apparatus for the separation of p-xylene in C_8 aromatics hydrocarbons with a simulated moving bed adsorption and a crystallisation. US Brevet 5401476, **1995**.

Iliyas, A.; Al-Khattaf, S. - Xylene Isomerization over USY Zeolite in a Riser Simulator: A Comprehensive Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004a,** *43* (6), 1349-1358.

Iliyas, A.; Al-Khattaf, S. - Xylene transformation over USY zeolite: an experimental and kinetic study. *Applied Catalysis A: General* **2004b,** *269* (1-2), 225-236.

Jolimaitre, E. - *Etude et modélisation de l'adsorption et du transfert de matière dans les zéolithes de structure MFI : application à la séparation des hydrocarbures saturés mono et di-branchés*, Thèse de doctorat, Université Lyon 1, France, **1999**.

Juza, M.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. - Simulated moving-bed chromatography and its application to chirotechnology. *Trends in Biotechnology* **2000,** *18* (3), 108-118.

Kärger, J.; Ruthven, D. M. - *Diffusion in zeolites and other microporous solids;* John Wiley & Sons ed.; **1991**.

Khan, A. R.; Riazi, M. R.; Al-Roomi, Y. A. - A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms. *Separation and Purification Technology* **2000,** *18* (3), 237-250.

Krishna, R. - Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell-Stefan equations. *Chemical Engineering Science* **1990,** *45* (7), 1779-1791.

Krishna, R. - A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation & Purification* **1993,** *7* (2), 91-104.

Kulprathipanja, S. - *Reactive separation process;* Taylor & Francis: **2001**.

Kurup, A. S.; Subramani, H. J.; Hidajat, K.; Ray, A. K. - Optimal design and operation of SMB bioreactor for sucrose inversion. *Chemical Engineering Journal* **2005,** *108* (1-2), 19-33.

Leinekugel-le-cocq, D. - *Contribution to the simplified dynamic modeling of a Pressure Swing Adsorption process (P.S.A.)*, Thèse de doctorat, **2004b**.

Leinekugel-le-cocq, D. - *Contribution to the simplified dynamic modeling of a Pressure Swing Adsorption process (P.S.A.)*, Thèse de doctorat, **2004a**.

Li, Y. G.; Jun, H. - Kinetics study of the isomerization of xylene on ZSM-5 zeolites: the effect of the modification with MgO and CaO. *Applied Catalysis A: General* **1996,** *142* (1), 123-137.

Lode, F.; Houmard, M.; Migliorini, C.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. - Continuous reactive chromatography. *Chemical Engineering Science* **2001,** *56* (2), 269-291.

Lode, F.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. - Comparing true countercurrent and simulated moving-bed chromatographic reactors. *AIChE J.* **2003,** *49* (4), 977-990.

Mendes, A. M. M.; Costa, C. A. V.; Rodrigues, A. E. - Linear driving force approximation for isothermal non-isobaric diffusion/convection with binary Langmuir adsorption. *Gas Separation & Purification* **1995,** *9* (4), 259-270.

Minceva, M.; Rodrigues, A. E. - Modeling and Simulation of a Simulated Moving Bed for the Separation of p-Xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002,** *41* (14), 3454-3461.

Minceva, M. - *Separation/isomerization of xylenes by simulated moving bed technology*, Thèse de doctorat, University of Porto, Portugal, **2004**.

Minceva, M.; Gomes, P. S.; Meshko, V.; Rodrigues, A. E. - Simulated moving bed reactor for isomerization and separation of p-xylene. *Chemical Engineering Journal* **2007,** *In Press, Corrected Proof*.

Minceva, M.; Gomes, P. S.; Meshko, V.; Rodrigues, A. E. - Simulated moving bed reactor for isomerization and separation of p-xylene. *Chemical Engineering Journal* **2008,** *140* (1-3), 305-323.

Minceva, M.; Rodrigues, A. E. - Two-level optimization of an existing SMB for p-xylene separation. *Computers & Chemical Engineering* **2005,** *29* (10), 2215-2228.

Minkkinen, A.; Alario, F. - Procédé de production de paraxylène comprenant une étape d'adsorption et une étape d'isomérisation en phase liquide. France Brevet 2768724, **1997**.

Mota, J. P. B.; Araùjo, J. M. M. - Single-Column Simulated-Moving-Bed Process with Recycle Lag. *AIChE J.* **2005,** *51*, 1641-1653.

Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. - Prediction of the adsorption isotherm by the principle of corresponding states. *Chemical Engineering Science* **1965,** *20* (6), 549-556.

Otani, S. - Adsorption separate xylenes. *Chemical Engineering* **1973,** *80* (21), 106-107.

Pais, L. S.; Loureiro, J. M.; RODRIGUES, A. E. - Modeling strategies for enantiomers separation by SMB chromatography. *AIChE J.* **1998,** *44* (3), 561-569.

Perez-Pariente, J.; Sastre, E.; Fornes, V.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Corma, A. - Isomerization and disproportionation of m-xylene over zeolite [beta]. *Applied Catalysis* **1991,** *69* (1), 125-137.

Peterson, D. L.; Redlich, O. - Sorption of Normal Paraffins by Molecular Sieves Type 5A. *J. Chem. Eng. Data* **1962,** *7* (4), 570-574.

Petroulas, T.; Aris, R.; Carr, R. W. - Analysis and performance of a countercurrent moving-bed chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1985,** *40* (12), 2233-2240.

Ray, A.; Tonkovich, A. L.; Aris, R.; Carr, R. W. - The simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1990,** *45* (8), 2431-2437.

Ray, A. K.; Carr, R. W. - Experimental study of a laboratory-scale simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1995a,** *50* (14), 2195-2202.

Ray, A. K.; Carr, R. W. - Numerical simulation of a simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor. *Chemical Engineering Science* **1995b,** *50* (19), 3033-3041.

Ray, A. K.; Carr, R. W.; Aris, R. - The simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor: a novel reactor--separator. *Chemical Engineering Science* **1994,** *49* (4), 469-480.

Rhee, H. K.; Aris, R.; Amundson, N. R. - Multicomponent Adsorption in Continuous Countercurrent Exchangers. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **1971,** *269* (1194), 187-215.

Rodrigues, R. C. R.; Araujo, J. M. M.; Mota, J. P. B. - Optimal design and experimental validation of synchronous, asynchronous and flow-modulated , simulated moving-bed processes using a single-column setup. *Journal of Chromatography A* **2007**.

Roizard, C.; Wild, G.; Charpentier, J.-C. - Absorption avec réaction chimique J1079; *Techniques de l'ingénieur* **1997**.

Ruckenstein, E.; Vaidyanathan, A. S.; Youngquist, G. R. - Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science* **1971,** *26* (9), 1305-1318.

Ruthven, D. M. - *Principles of adsorption and adsorption process;* Wiley-Interscience: **1984**.

Ruthven, D. M.; Ching, C. B. - Counter-Current and Simulated Counter-Current Adsorption Separation Processes. *Chemical Engineering Science* **1989,** *44*, 1011-1038.

Sardin, M., Schweich, D., Villermaux, J. - Preparative fixed-bed chromatographic reactor. In *Preparative and production scale chromatography*, Ganetsos, Barker, Eds.; Marcel Dekker: **1993**; pp 477-521.

Sarma, P. K. S.; Bhatia, S. - Liquid phase xylene isomerization over nickel hydrogen mordenite catalyst. *Zeolites* **1987,** *7* (6), 511-516.

Schmidt-Traub, H.; Strube, J. - Dynamic simulation of simulated-moving-bed chromatographic processes. *Computers & Chemical Engineering* **1996,** *20* (Supplement 1), S641-S646.

Schramm, H.; Kienle, A.; Kaspereit, M.; Seidel-Morgenstern, A. - Improved operation of simulated moving bed processes through cyclic modulation of feed flow and feed concentration. *Chemical Engineering Science* **2003a,** *58* (23-24), 5217-5227.

Schramm, H.; Kaspereit, M.; Kienle, A.; Seidel-Morgenstern, A. - Simulated moving bed process with cyclic modulation of the feed concentration. *Journal of Chromatography A* **2003b,** *1006* (1-2), 77-86.

Seidel-Morgenstern, A. - Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A* **2004,** *1037*, 255-272.

Sreedharan, V.; Bhatia, S. - Vapour phase isomerization study of m-xylene over a nickel hydrogen mordenite catalyst. *The Chemical Engineering Journal* **1987,** *36* (2), 101-109.

Storti, G.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; Carra, S. - Robust Design of Binary Countercurrent Adsorption Separation Processes. *AIChE J.* **1993,** *39* (3), 471-492.

Storti, G.; Baciocchi, R.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. - Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995,** *34* (1), 288-301.

Susu, A. A.; Ako, C. T. - Ethylbenzene isomerization on bifunctional platinum/alumina product yields and pseudo mass action kinetics. *Applied Catalysis* **1985,** *16* (2), 169-177.

Takeuchi, K.; Uraguchi, Y. - Experimental studies of a chromatographic moving-bed reactor. *Journal of chemical engineering of Japan* **1977,** *10* (6), 455-460.

Takeuchi, K.; Uraguchi, Y. - Basic design of chromatographic moving-bed reactors for product refining. *Journal of chemical engineering of Japan* **1976a,** *9* (3), 246-248.

Takeuchi, K.; Uraguchi, Y. - Separation conditions of the reactant and the product with a chromatographic moving bed reactor. *Journal of chemical engineering of Japan* **1976b,** *9* (2), 164-166.

Terzyk, A. P.; Chatlas, J.; Gauden, P. A.; Rychlicki, G.; Kowalczyk, P. - Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003,** *266* (2), 473-476.

Tondeur, D.; Bonnot, K.; Luo, L. - Incremental gravimetry: A method for two-parameter model building of binary gas co-adsorption equilibria. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **2004,** *10* (2), 159-185.

Tonkovich, A. L.; Carr, R. W. - Modeling of the simulated countercurrent moving-bed chromatographic reactor used for the oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering Science* **1994b,** *49* (24, Part 1), 4657-4665.

Tonkovich, A. L.; Carr, R. W. - A simulated countercurrent moving-bed chromatographic reactor for the oxidative coupling of methane: Experimental results. *Chemical Engineering Science* **1994a,** *49* (24, Supplement 1), 4647-4656.

Toumi, A.; Engell, S. - Optimization-based control of a reactive simulated moving bed process for glucose isomerization. *Chemical Engineering Science* **2004,** *59* (18), 3777-3792.

UOP LLC - UOP LLC, Internet Communication **2006**.

Villermaux, J. - *Génie De La Réaction Chimique - Conception Et Fonctionnement Des Réacteurs;* Tec & Doc ed.; Lavoisier: **1993**.

Yongsunthon, I.; Alpay, E. - Design and optimisation of temperature cycled adsorptive reactors. *Computers & Chemical Engineering* **1998,** *22* (Supplement 1), S733-S736.

Zhang, Y.; Hidajat, K.; Ray, A. K. - Optimal design and operation of SMB bioreactor: production of high fructose syrup by isomerization of glucose. *Biochemical Engineering Journal* **2004,** *21* (2), 111-121.

Zhang, Z.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. - PowerFeed operation of simulated moving bed units: changing flow-rates during the switching interval. *Journal of Chromatography A* **2003,** *1006* (1-2), 87-99.

Annexes

A Dispositif expérimental

Le pilote OCR, qui permet d'opérer une séparation de type LMSR, a été développé par l'IFP et construit par Vinci Technologies. Afin de répondre aux contraintes liées au hall d'exploitation, l'unité a été séparée en deux châssis auxquels s'ajoute une zone de stockage extérieure. Le schéma global de l'unité OCR est présenté en figure a-1. Les trois zones sont représentées en pointillés verts ce schéma.

Le premier châssis regroupe l'alimentation en charge et en désorbant, la récupération de l'extrait et du raffinat ainsi que l'automate. Cet automate, dont la programmation a été effectuée en interne par l'IFP, permet un fonctionnement quasi autonome de l'unité. Sur le second châssis sont agencés la colonne d'adsorption, le réacteur, les 25 bacs de stockage et un échantillonneur automatique. La zone externe permet le stockage des fûts de charge, de désorbant et de récupération des effluents. Ces trois zones vont maintenant être décrites en détail.

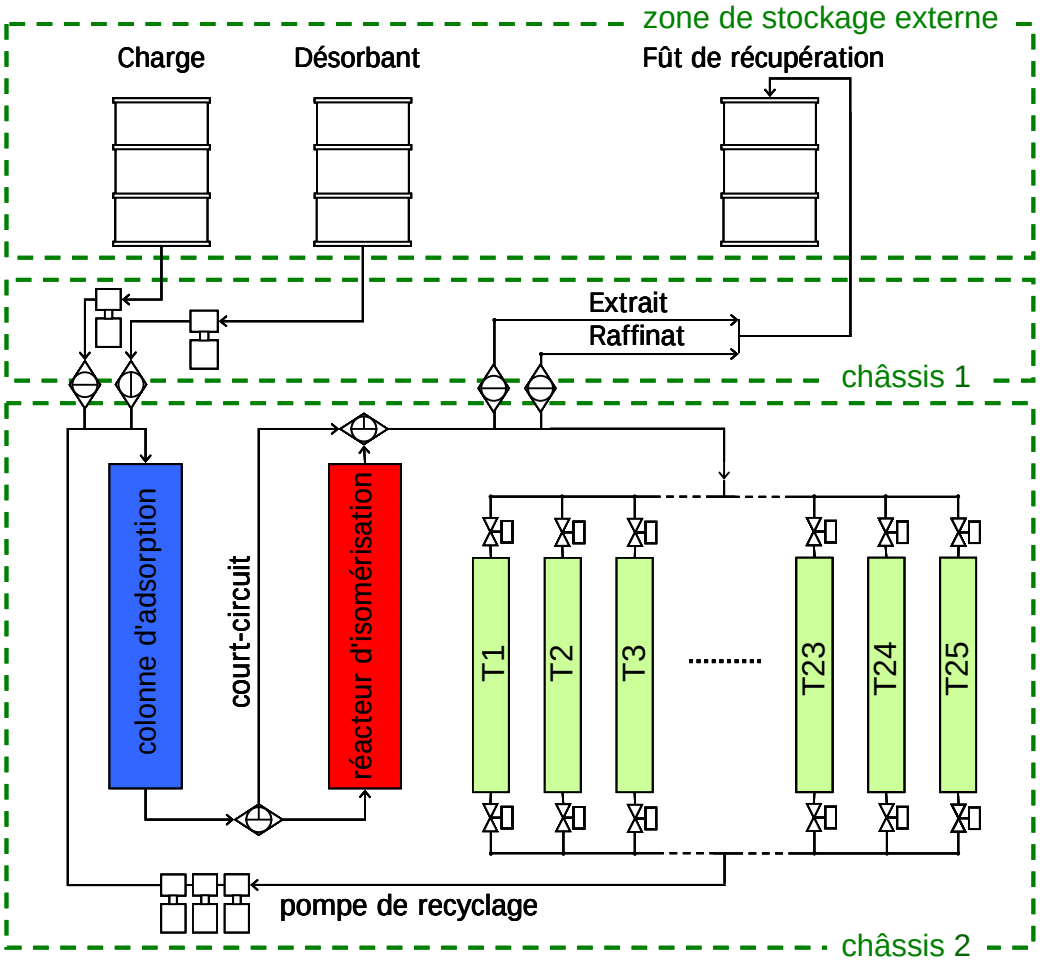


Figure a-1 : Schéma global de l'unité One-column réactif

A.1 Zone de stockage externe

Pour des raisons de sécurité, seules de faibles quantités peuvent être stockées à l'intérieur du hall d'expérimentation. Pour éviter au maximum la manipulation des produits, le remplissage des stockages situés à l'intérieur du bâtiment est entièrement géré par l'automate.

A.1.1. Récupération des effluents

La récupération des effluents (extrait et raffinat) se fait en fonctionnement normal dans un fût externe situé à l'extérieur du bâtiment (figure a-1). L'extrait et le raffinat sont mélangés et envoyés dans un fût placé sur une balance. Une alarme de poids haut permet de savoir lorsque le fût doit être remplacé.

A.1.2. Injection et prétraitement de la charge et du désorbant

Les deux fûts externes permettent de remplir deux pots de stockage intermédiaire situé sur un châssis à l'intérieur du bâtiment (figure a-2).

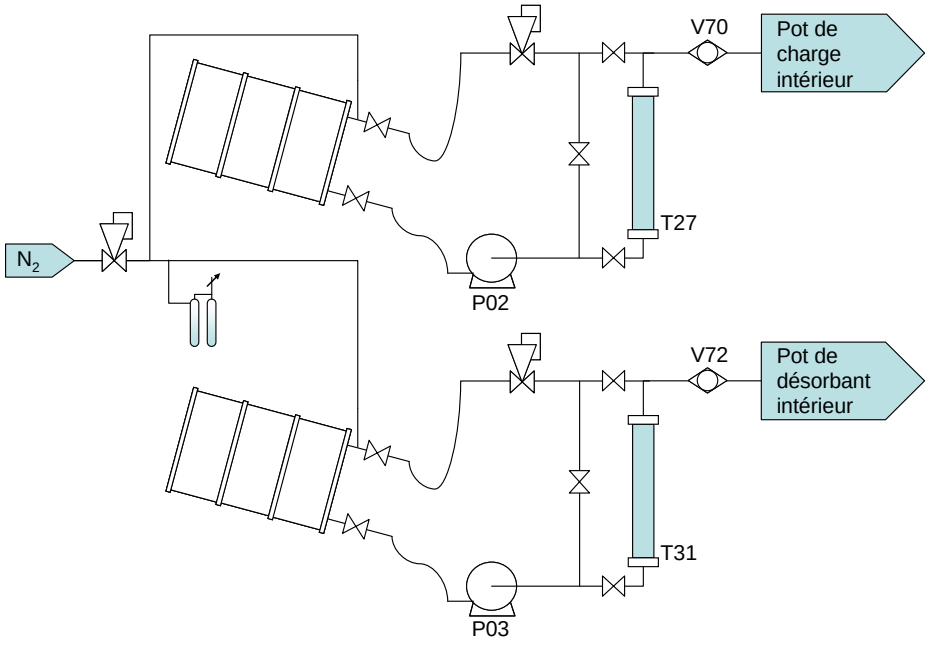


Figure a-2 : Schéma de la zone de stockage externe des fûts de charge et de désorbant

Le tamis utilisé pour la séparation est sensible aux composés oxygénés. Pour éviter que les produits ne s'oxydent et que les fûts ne montent en pression, un inertage à l'azote est mis en place (pression de 0.04 bar avec garde liquide).

Malgré tout, les charges peuvent parfois contenir des composés oxygénés. Ces derniers s'adsorbent sur le solide diminuant fortement sa capacité. Pour éviter de polluer le tamis, la charge et le désorbant tournent en boucle sur un tamis de type 13X qui adsorbe ces composés oxygénés (pots T27 et T31). Ce tamis est semblable à celui utilisé pour la séparation. Toutes

les molécules susceptibles de polluer notre tamis vont s'adsorber sur le tamis 13X de prétraitement.

La teneur en eau du tamis de séparation doit être contrôlée et il est plus facile de le faire avec une charge presque entièrement déshydratée. Le tamis 13X permet aussi de stabiliser la quantité d'eau dans les charges à condition qu'elles ne soient pas trop chargées en eau. En effet, une fois à l'équilibre, le tamis ne peut plus adsorber d'eau et il doit être changé. Un by-pass permet d'effectuer l'opération sans arrêter les pompes pour éviter leur usure prématurée.

Ces pompes permettent aussi de remplir les pots intermédiaires situés à l'intérieur du hall d'exploitation. Dès que le pot de charge ou de désorbant intermédiaire atteint un point bas fixé, il est rempli automatiquement à partir des fûts externes (ouverture des vannes V70 et/ou V72). Ces pots de charge intermédiaires sont situés sur le châssis 1 situé à l'intérieur du hall.

A.2 Châssis intérieurs

Deux châssis ont été mis en place à l'intérieur du hall Émeraude B. Le premier châssis regroupe :

- l'injection de la charge et du désorbant vers la zone adsorbo-réactive
- le soutirage des effluents en provenance de la zone adsorbo-réactive

A.2.1. Injection de la charge et du désorbant

Le système One-column effectue une séparation de type LMS mais, de part sa conception, est un procédé discontinu. L'injection de la charge et du désorbant s'effectue uniquement durant une étape. Le reste du temps, le lit d'adsorbant est alimenté par le contenu d'un bac de stockage.

Les deux systèmes d'injection (charge et désorbant) ont le même principe de fonctionnement. Ils permettent d'injecter les flux pendant une courte période à un débit et une pression donnés. La charge et le désorbant sont contenus dans des bacs intermédiaires de 5 L. Les pompes d'injection sont de type piston et tournent à une valeur fixe de débit qui peut être réglée en changeant la course du piston. Une partie du flux retourne dans le bac intermédiaire. L'autre est dirigée vers une ligne où se situent un débitmètre (Quantim de type Coriolis, FC1 et FC2) et une vanne de régulation (vanne Kammer).

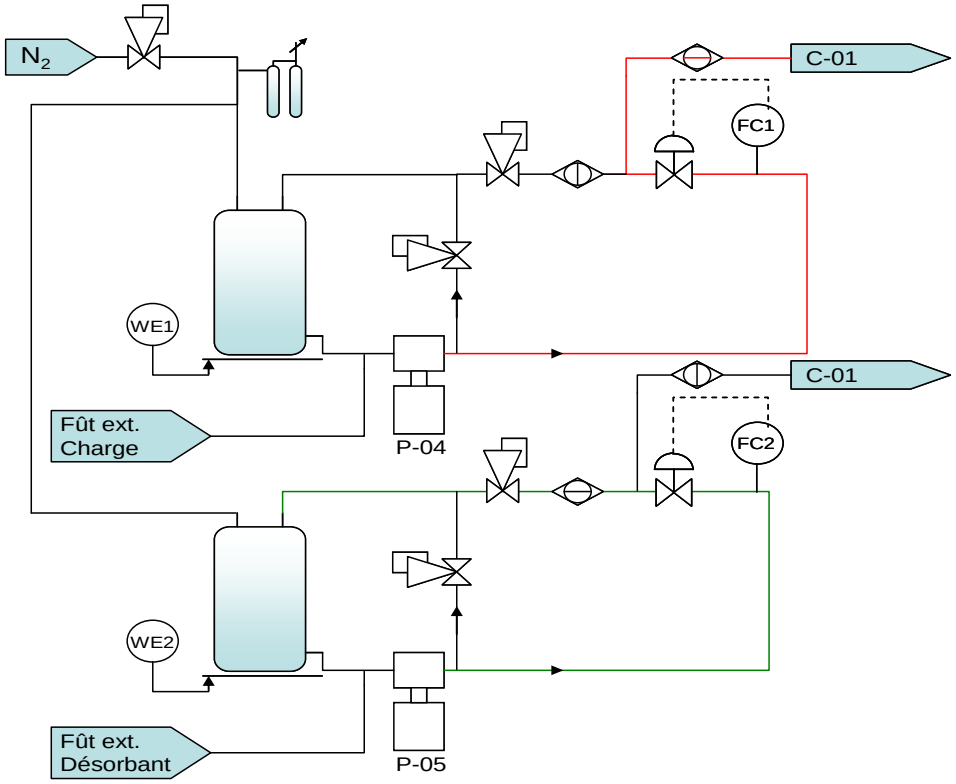


Figure a-3 : Dispositif d'injection de la charge et du désorbant

Pendant l'injection, cette partie du flux est envoyée vers la colonne (cas de la charge en rouge sur la figure a-3).

Hors injection, le flux est renvoyé vers le bac de stockage intermédiaire (cas du désorbant en vert sur la figure a-3). La pression en aval de la vanne Kammer, réglée manuellement grâce à un déverseur, doit alors être proche de celle de l'unité pour éviter les dépassements de débits lors de l'ouverture vers l'unité.

La pression en amont de la vanne (réglée manuellement grâce à un déverseur) et le réglage du piston de la pompe permettent de modifier légèrement la gamme de débit sans avoir à changer de vanne de régulation. Les déverseurs ont posé de nombreux problèmes à cause de l'usure prématurée causée par les pulsations de la pompe piston. Des pots anti-pulsatoires ont été montés au refoulement de la pompe pour limiter ce phénomène.

Les pots intermédiaires sont placés sur des balances (WE1 et WE2) qui permettent de connaître les quantités exactes injectées vers l'unité à chaque cycle. Ces mesures sont utilisées pour les bilans.

A chaque cycle complet, la charge et le désorbant sont injectés vers la zone adsorbo-réactive.

A.2.2. Zone adsorbo-réactive et régulation de pression

Cette zone comporte 3 zones distinctes, une première zone à température ambiante sur laquelle sont disposés les points d'injection, la zone active où se trouvent le lit d'adsorbant et le réacteur et une troisième zone à température ambiante où sont situés les points de soutirage,

d'échantillonnage et la régulation de pression. Un schéma détaillé de cette partie du pilote est présenté en figure a-4.

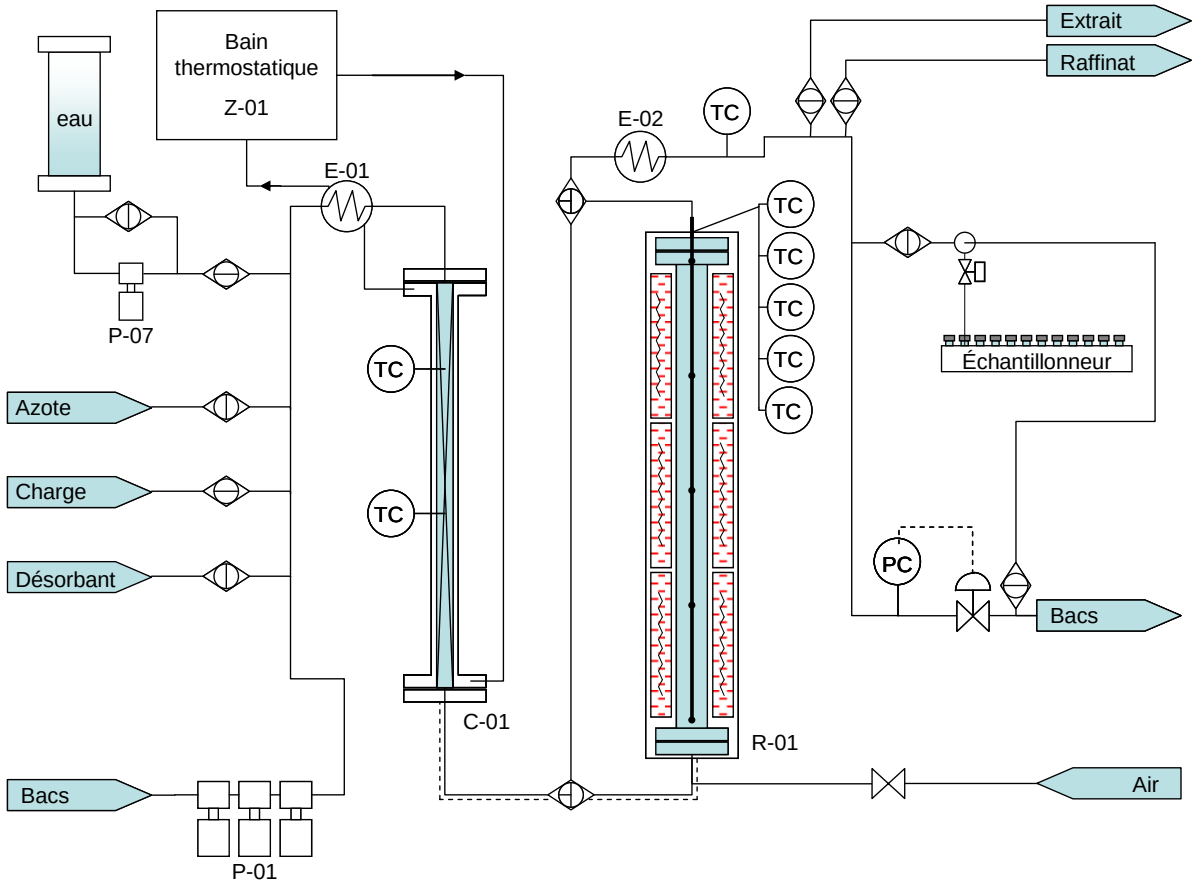


Figure a-4 : Zone sous pression de l'unité (injections, lit d'adsorbant et réacteur d'isomérisation)

A.2.2.1 Points d'injection

Quatre lignes distinctes permettent l'injection :

- d'azote
- de charge
- de désorbant
- d'eau.

L'injection d'azote permet de nettoyer l'unité lors d'un arrêt et d'effectuer les tests de fuites après chargement de la colonne ou du réacteur. L'azote n'est pas utilisé lorsque l'unité tourne en fonctionnement normal.

La charge et le désorbant proviennent de la partie précédemment détaillée et sont injectés automatiquement au flux provenant des bacs de stockage.

L'eau joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. En effet, les adsorbants utilisés sont sensibles à l'humidité et leurs propriétés varient selon la quantité d'eau adsorbée. Plus la quantité d'eau adsorbée est importante, et plus la diffusion dans le solide est rapide. Cependant, la capacité du tamis diminue avec sa teneur en eau. Il faut donc trouver un compromis entre la capacité du tamis et l'efficacité de la diffusion. Pour maintenir cet équilibre, un faible débit d'eau est injecté dans la même étape que la charge. Une pompe

piston Gilson 307 (P-07) tourne en canard pour maintenir un débit d'eau constant à une pression suffisante pour pouvoir être injectée périodiquement vers la colonne d'adsorption. Cette pompe permet d'injecter un débit compris entre 0,001 mL/min et 5 mL/min en même temps que la charge.

A.2.2.2 Zone active

Cette zone comporte 4 principaux éléments :

- un échangeur permettant de préchauffer les produits entrant dans la colonne
- le lit d'adsorbant
- le réacteur d'isomérisation
- un échangeur pour refroidir les produits avant de les soutirer et de les stocker dans les bacs.

Le premier échangeur permet au fluide d'atteindre la température de séparation avant d'arriver dans la colonne. Cet échangeur utilise le même circuit d'huile que la colonne. C'est un échangeur double enveloppe en spirale d'environ 3,2 m. L'huile est chauffée par un bain thermostatique qui sert aussi à chauffer la colonne de séparation.

La colonne est d'un diamètre interne de 2,1 cm pour une hauteur de 1,1 m. La séparation des xylènes se fait de manière isotherme à des températures généralement comprises entre 160 et 250°C. Pour maintenir cette température, une huile chaude circule dans la double enveloppe de la colonne. La température de la colonne est régulée par l'automate grâce à deux capteurs situés au cœur de la colonne. Le flux traverse la colonne en courant descendant et est envoyé vers le réacteur si l'étape comprend un passage dans le réacteur d'isomérisation ou vers les bacs de stockage.

Le réacteur d'isomérisation a un diamètre interne de 3 cm et une hauteur de 150 cm. Les joints sont des joints acier de type S tout comme dans la colonne de séparation. Par contre, contrairement à la colonne, il est opéré en circulation ascendante. La hauteur importante du réacteur permet de faire varier la vvh (vitesse volumique horaire) en ayant une marge importante sur la quantité de catalyseur utilisable. En effet, le débit dans le réacteur dépend du procédé de séparation. Pour faire varier la vvh, il faut donc faire varier la hauteur de catalyseur. Le reste du réacteur est rempli de solide inerte qui permet une bonne répartition et un préchauffage de la charge. Ce préchauffage sera aussi assuré par le traçage électrique des lignes allant de la colonne d'adsorption au pied du réacteur. Le réacteur peut être utilisé à des températures allant jusqu'à 450°C (pour la régénération du catalyseur) grâce à un four électrique multicoques. La température dans le réacteur est régulée grâce à une canne thermométrique multipoints nous donnant cinq indications de température le long du réacteur. Une ligne permet de court-circuiter le réacteur lorsque l'on ne se trouve pas dans la zone réactive.

En sortie du réacteur, ou de la ligne de by-pass le cas échéant, les produits sont refroidis avant d'être récupérés dans les bacs de stockage. Afin de limiter les volumes morts, un échangeur double enveloppe droit de 1,5 m est utilisé. Ce refroidissement est obligatoire afin de limiter les pertes dues à l'évaporation dans les bacs de stockage et de faciliter le soutirage

(extrait et raffinat). Cela permet aussi d'éviter l'utilisation de matériaux coûteux pour la partie bacs de stockage car cette partie est ainsi à température et à pression ambiante.

En sortie d'échangeur, le flux est dirigé vers la zone où sont soutirés l'extrait et le raffinat.

A.2.2.3 Zone de soutirage et régulation de pression

Les vannes principales de soutirage sont situées juste derrière l'échangeur. Elles s'ouvrent automatiquement lorsque l'unité est dans une étape de soutirage d'extrait ou de raffinat. C'est aussi à ce niveau que se situe la prise d'échantillon en sortie de colonne. Cet échantillonnage, indispensable si l'on veut connaître les concentrations en sortie de colonne, a été automatisé et est décrit en détail dans le paragraphe A.2.5. Ces différents soutirages sont effectués de manière spécifique afin de ne pas provoquer de pertes de pression dans l'unité.

La pression n'est pas un facteur clé du procédé de séparation par LMS dans le cas des xylènes mais il faut tout de même qu'elle soit suffisamment élevée pour que le milieu reste en phase liquide. Une unique vanne de régulation est utilisée. Elle se situe juste avant l'entrée dans les bacs de stockage. L'ouverture de la vanne dépend de la pression voulue mais aussi du débit dans le système. Comme le débit peut varier fortement lors des changements de zones, le PID de cette vanne est réglé pour agir rapidement mais, par la même, la pression n'est pas parfaitement constante. Cette vanne permet de garder la pression dans l'unité et de casser cette pression avant d'arriver dans les bacs de stockage.

A.2.3. Bacs de stockage et circulation dans la ligne principale

Dans le procédé One-column, les effluents, venant de la colonne ou du réacteur, sont récupérés dans des bacs pour être réinjectés à un autre moment du cycle. La répartition des flux se fait grâce à une couronne distributrice sur laquelle arrive le flux et de laquelle repartent les lignes vers les bacs de stockage. Sur chacune de ces lignes se trouve une vanne automatique tout ou rien, gérée par l'automate, qui permet de déterminer dans quel bac de stockage sont récupérés les effluents dans chaque étape. Afin de limiter les coûts de ces bacs, le stockage se fait à température ambiante et sous une faible pression d'azote (ciel d'azote à environ 0,03 bar). Ces conditions ont permis l'utilisation de bacs en verre de 3,85 cm de diamètre interne et de 1,5 m de hauteur dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques en téflon.

La gestion du One-column nécessite une bonne connaissance des volumes contenus dans les bacs à chaque instant. D'abord afin de ne pas désamorcer la pompe de recirculation (P-01) qui permet la circulation du liquide dans la colonne et dans le réacteur mais aussi pour maîtriser au mieux la gestion des profils de concentration dans les bacs. Pour connaître ces volumes, chaque bac est équipé d'une sonde de niveau à radar coaxial qui occupe une partie du volume du bac. Ainsi équipé, chaque bac peut contenir environ 1,2 L de liquide.

Sous les bacs est située une couronne distributrice identique à celle située en amont des bacs. Elle permet de déterminer de quel bac provient le fluide injecté dans la colonne pour les différentes étapes.

Le soutirage dans les bacs et la recirculation dans la colonne (et le réacteur le cas échéant) sont effectués grâce à une pompe piston à trois têtes (P-01 sur la figure a-4). Les trois têtes sont synchronisées afin de limiter les pulsations inhérentes à cette technologie. Les différentes valeurs de débits sont obtenues de deux façons, soit en faisant varier la courses des pistons, soit en faisant varier la fréquence du moteur. La course des pistons est réglée manuellement et sert donc uniquement à changer de gamme. La fréquence du moteur est gérée par l'automate et permet donc de faire varier automatiquement le débit de recirculation.

A.2.4. Soutirage de l'extrait et du raffinat

Tout comme les alimentations en charge et en désorbant, le soutirage d'extrait et de raffinat ne sont pas effectués en continu. Afin de pouvoir soutirer directement le bon débit, différents moyens sont utilisés. Tout d'abord, les vannes Kammer ne régulent que lorsqu'une étape de soutirage est en cours. Le reste du temps, elles se fixent à la dernière valeur régulée. Cela permet de retrouver un débit proche de celui désiré dès le début de l'étape suivante de soutirage. Ensuite, deux vannes automatiques par ligne de soutirage ont été placées. La première, placée près de la ligne de recyclage (figure a-4 et figure a-5) permet d'éviter un phénomène de mélange près de cette ligne. La seconde, placée juste avant la vanne Kammer, permet de garder la ligne de soutirage en pression évitant ainsi de dépressuriser l'unité à chaque soutirage. Les débits sont mesurés avec les mêmes débitmètres à effet Coriolis que sur la charge et le désorbant.

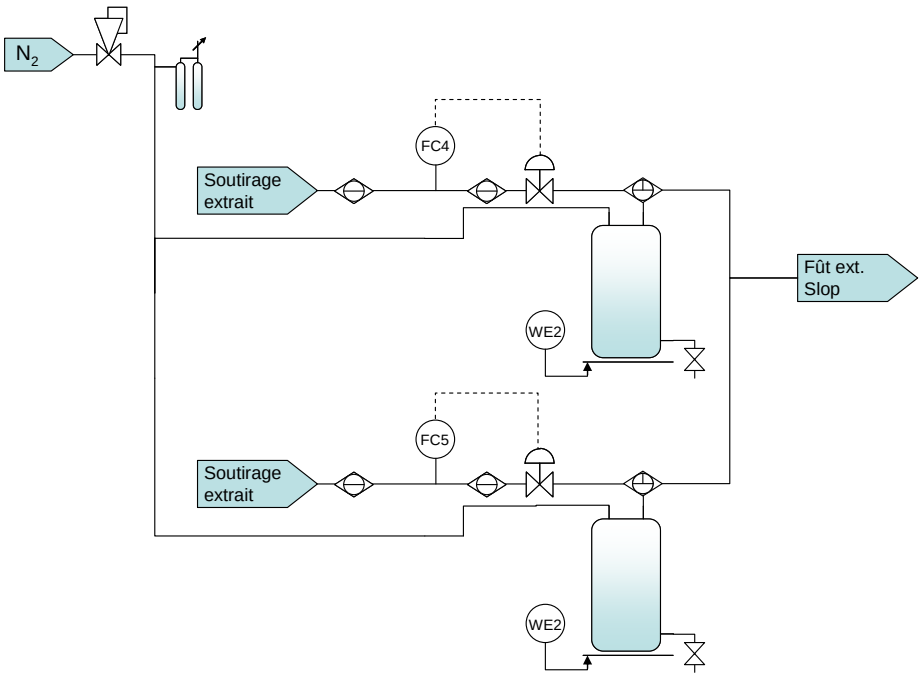


Figure a-5 : Zone de récupération de l'extrait et du raffinat

En fonctionnement normal, les produits sont envoyés dans un fût situé à l'extérieur du bâtiment. Lors des bilans, l'extrait et le raffinat sont récupérés dans des pots de stockage intermédiaires situés sur des balances. A la fin de chaque bilan, le contenu de ces bacs doit être vidé manuellement.

A.2.5. Échantillonnage et analyses

A.2.5.1 Échantillonnage en sortie de colonne

Les profils en sortie de colonne permettent de déterminer si le réglage du système est correct. Un échantillonneur automatique GILSON 222XL permet de récupérer 100 échantillons à des intervalles de temps définis par l'utilisateur. Un système de vannes automatiques permet de prélever des échantillons à tout moment. Une première vanne est située au plus près de la ligne principale pour éviter les volumes morts dans cette ligne. L'autre est située près de la couronne qui distribue les flux retournant dans les bacs. Ces deux vannes permettent de garder du liquide sous pression dans toute la ligne d'échantillonnage hors cycle d'échantillonnage et ainsi d'éviter une perte de pression dans l'unité au début de chaque prise d'échantillons. Durant le cycle d'échantillonnage, ces deux vannes sont ouvertes et le fluide balaye la ligne d'échantillonnage. Enfin, une troisième vanne, reliée à une seringue s'ouvre durant 3 secondes à chaque prise d'échantillon et envoie le débit de la ligne d'échantillonnage dans un vial.

L'échantillonnage est effectué directement dans des vials déjà bouchés par un septum et placés dans des racks permettant un transfert facile vers un chromatographe pour analyse (les racks utilisés sur le chromatographe et l'échantillonneur sont identiques). Ce système évite de monopoliser une personne lors de la prise d'échantillon qui peut ainsi se faire sur plusieurs cycles sans intervention extérieure. La pression est relativement faible dans la ligne d'échantillonnage (de l'ordre de 1.3 à 1.5 bars). Un déverseur permet de la réguler sans perte de pression dans l'unité. L'intervention extérieure se fait uniquement pour le transfert des échantillons sur le chromatographe.

A.2.5.2 Matériel analytique

Chromatographe en phase gazeuse

Un chromatographe en phase gazeuse est dédié à l'unité. Il s'agit d'un Agilent 7890A équipé de deux systèmes analytiques complets (injecteurs, colonnes, détecteurs). Les deux injecteurs automatiques (de type Agilent 7863B) récupèrent les échantillons sur un seul manège pouvant contenir 100 vials. Les détecteurs à ionisation de flamme (FID) analysent la sortie de deux colonnes polaires identiques. Ce système analytique permet d'analyser 4 échantillons par heure. Le chromatographe est relié à un intégrateur Chemstation.

Les analyses chromatographiques sont utilisées pour connaître les concentrations en sortie de colonne (échantillonnage de profil) et les concentrations dans l'extrait, le raffinat, la charge et le désorbant (performances et bilans matières).

Analyses Karl-Fisher

Comme expliqué précédemment, la teneur en eau est importante. La prise d'échantillon se fait au niveau de l'extrait et du raffinat pendant les étapes de soutirage. Les teneurs en eau sont faibles (de l'ordre de 20 à 140 ppm) et doivent être déterminées avec précision. Un titrage Karl-Fisher par coulométrie est utilisé (dosage de l'eau par réaction avec l'iode généré par une oxydation électrochimique).

La teneur en eau intervient sur la capacité du tamis et sur la diffusion des molécules dans la zéolithe. Une teneur en eau élevée permet d'améliorer la diffusion mais diminue la capacité du tamis. De plus, une trop haute teneur en eau risque de détériorer la structure cristalline de la zéolithe, la rendant inutilisable.

A.2.6. Interface et automatisme

L'ensemble du pilote est géré par un automate Rockwell Automation. La programmation a été faite sur le logiciel RSLogix5000. Ce logiciel permet la gestion de toutes les vannes selon le séquençage programmé. L'interface graphique, programmée elle aussi en interne sur le logiciel RSView32, permet de rentrer les paramètres de fonctionnement de l'unité One-column détaillés dans le paragraphe A.2.7.

A.2.7. Fonctionnement de l'unité

L'unité, entièrement commandée par l'automate, ne nécessite que peu d'interventions extérieures. Les manipulations sont à faire au démarrage de l'unité et lors de la prise d'échantillons et de bilans.

A.2.7.1 Préparation de l'unité

Chargement de la colonne

Le chargement de la colonne d'adsorbant se fait sans démonter la colonne. Seule la bride supérieure est enlevée afin d'introduire le solide adsorbant. Afin d'assurer une bonne répartition du solide, la colonne est chargée en faisant tomber l'adsorbant en pluie grâce à une pipette. Le tamis est tassé par des vibrations créées en tapant sur la colonne avec un maillet pendant toute la durée du chargement. La masse de tamis introduite permet de savoir si le chargement est correct en calculant la fraction de vide existante dans la colonne. La quantité de tamis est répétable ce qui valide la méthode de chargement. Une fois la colonne chargée, l'unité peut être utilisée en séparation seule.

Chargement et activation du catalyseur

Le chargement du réacteur ne peut pas se faire sur l'unité. Le réacteur est démonté et le chargement est effectué sur les établis du hall. La quantité de catalyseur dépend des conditions opératoires et de la vvh voulue. Le catalyseur se situe au milieu du réacteur. En entrée et en sortie du réacteur, un solide inerte est chargé. Le solide dans la partie basse du réacteur permet de préchauffer la charge pour qu'elle arrive à la température voulue au niveau du catalyseur. La présence de solide inerte dans la partie haute du réacteur permet d'assurer un chargement compact du catalyseur dans le réacteur.

Remplissage des bacs de stockage

Au démarrage d'une unité de LMS classique, les lits d'adsorbants sont saturés de désorbant. Pour simuler ce démarrage sur l'unité OCR, c'est l'ensemble des bacs de stockage qui est rempli de désorbant. Les premiers cm3 se font manuellement par l'intermédiaire du

bac 25. Le bac 25 est rempli et toutes les vannes de la couronne de soutirage sont ouvertes. Ainsi, le désorbant remonte dans les lignes et la formation de bulles de gaz dans les lignes, qui risquent de désamorcer la pompe, est limitée.

La suite du remplissage s'effectue automatiquement grâce à l'automate. Le désorbant est injecté par l'alimentation de désorbant, traverse la colonne d'adsorption et est automatiquement réparti dans les bacs par le programme. La quantité de désorbant dans chaque bac est calculée est fonction du débit de recyclage et des débits d'entrée et de sortie. La maîtrise de ces volumes est importante pour limiter les pertes de performances comme nous le verrons dans les prochains chapitres. Une fois les bacs remplis, une circulation du fluide est effectuée dans chaque bac pendant quelques minutes afin d'éliminer les bulles de gaz résiduelles.

Un remplissage manuel peut également être effectué grâce aux entonnoirs situés sur le dessus des bacs. Cela permet de démarrer l'unité avec des profils précédemment stockés voire des profils recréés à partir de tests précédents afin d'accélérer la stabilisation du système.

Préréglage des vannes de régulation

La dernière étape avant le démarrage concerne les débits. Paramètres d'importance majeure, les débits doivent être régulés au mieux. Pour démarrer dans les meilleures conditions, les débits de charge, d'extrait, de désorbant et de raffinat sont testés en condition et les vannes Kammer de régulation sont ouvertes aux valeurs adéquates. Pour le débit de recyclage, la course des pistons est réglée manuellement puis les fréquences du moteur correspondantes aux différents débits de zone sont testées et rentrées dans l'automate au même titre que les paramètres de fonctionnement du One-column.

Chauffage de la colonne d'adsorption

La séparation se fait de manière isotherme à une température comprise entre 150 et 200°C. Le chauffage assuré par le bain thermostatique permet un chauffage rapide de la colonne. Lors de la montée en température de la colonne, la pression doit être maintenue à au moins 8 bar pour éviter la vaporisation des produits dans la colonne. Pour maintenir la pression, du désorbant tourne en boucle dans la colonne sur un bac de stockage.

Une fois la colonne en température, les cycles de One-column peuvent commencer.

A.2.7.2 Fonctionnement en cycle

Injection de charge/désorbant - Soutirage extrait/raffinat

L'opérateur saisit les valeurs de débit de charge, de désorbant et d'extrait. Le débit de raffinat est calculé par bilan matière. L'injection de charge est programmée pour commencer au début de la zone 3, celle de désorbant au début de la zone 1. Les soutirages d'extrait et de raffinat sont programmés respectivement à la fin des zones 1 et 3. L'opérateur détermine aussi le temps d'injection et de soutirage pour chaque débit.

Recyclage et gestion de la récupération et du soutirage dans les bacs

L'opérateur doit saisir le temps pendant lequel chaque bac va récupérer la sortie de la colonne. Pour un One-column "classique", le temps de récupération dans chaque bac est égal au temps de commutation. Le soutirage des bacs pour réinjection dans la colonne est asservi à la récupération. Le temps total de récupération doit être égal au temps total d'un cycle de One-column (soit le nombre de colonnes du LMS équivalent que multiplie le temps de commutation). Seul le débit de la zone 4 est rentré par l'opérateur. Les débits des autres zones sont calculés grâce aux débits d'injections/soutirages. L'ensemble des débits détermine les quantités de produits à introduire dans les bacs et les différents débits de zone assurés par la pompe de recirculation.

Bilans et profils

En fonctionnement normal, un bilan est effectué tous les matins. La programmation du bilan se fait en rentrant la date et l'heure du début de bilan ainsi que le nombre de cycles pendant lesquels le bilan est effectué. Les profils sont effectués moins souvent car ils demandent un temps d'analyse plus long. De la même façon que les bilans, les profils peuvent être pris automatiquement en rentrant la date et l'heure du profil.

Changement de conditions opératoires

Les changements de conditions opératoires sont indispensables pour régler un LMS. Sur l'unité One-column, seuls de petits changements de débits sont possibles sans ajustement manuel des volumes des bacs. Le système de stockage dans les bacs oblige à limiter les variations pour éviter de vider excessivement les bacs de stockage. Les changements peuvent être compensés par le désorbant contenu dans le bac 25 et par une vidange manuelle. De trop gros changements en revanche doivent se faire avec beaucoup d'attention car le bac 25 peut se vider très rapidement. Tout comme les bilans et les profils, les changements de débits peuvent être programmés et sont faisables en dehors des horaires d'ouverture.

B Modélisation et simulation des systèmes

Dans cette annexe, les différents simulateurs ainsi que les modèles utilisés pour représenter l'ensemble des systèmes étudiés sont détaillés.

Trois types de simulateurs ont été développés pour les besoins de cette étude : One-column, Single-column, LMS et LMV. Ils reposent tous sur le même modèle de colonne d'adsorption présenté ici et peuvent tous intégrer des réacteurs grâce à un modèle simplifié d'isomérisation. Le modèle de lit d'adsorption et le modèle de réaction vont d'abord être présentés puis les spécificités de chaque simulateur seront détaillées.

B.1 Modélisation de la colonne d'adsorption

Le modèle de lit d'adsorbant est le même dans tous les simulateurs. Trois échelles de transports sont représentées : l'écoulement de la phase fluide autour des grains d'adsorbants (phase extragranulaire), la diffusion dans les macropores, la diffusion dans les micropores. A ces phénomènes de transport s'ajoute l'adsorption en elle-même qui est représentée par une isotherme d'adsorption. La figure b-1 donne les notations utilisées pour les différentes variables selon les phases et les liens qui les mettent en relation.

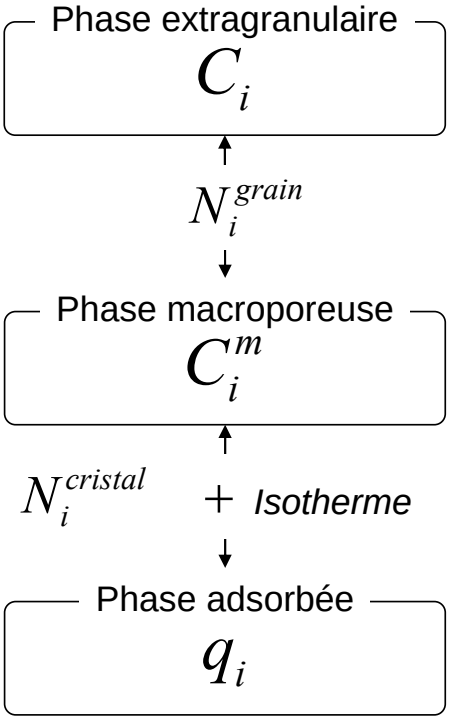


Figure b-1 : Notations utilisées pour représenter les quantités présentes dans les différentes phases et les liens entre les phases

B.1.1. Hypothèses

Les hypothèses du modèle de colonne d'adsorption utilisé sont résumées dans ce paragraphe. Elles ont cependant déjà été évoquées dans le chapitre bibliographique puisqu'elles sont largement utilisées pour la modélisation des phénomènes étudiés dans la thèse.

Hypothèse 1:

L'écoulement de la phase extragranulaire à travers le lit d'adsorbant est supposé de type piston avec dispersion axiale. Les phénomènes de dispersion radiale sont négligés.

Hypothèse 2:

Les pertes de charges sont négligées. Le système est donc considéré isobare.

Hypothèse 3:

Le système est considéré isotherme. En réalité, bien que l'adsorption soit exothermique, les adsorptions/désorptions successives des différents constituants s'équilibrent et le système est quasiment isotherme.

Hypothèse 4:

Les vitesses et la concentration totale le long du lit sont considérées constantes. Les variations de volumes molaires sont négligées au vu des propriétés proches des constituants et de l'opération en phase liquide de la séparation.

Hypothèse 5:

Le chargement du lit est considéré homogène (fraction de vide constante le long du lit)

Hypothèse 6:

Les flux diffusifs dans les phases macro et microporeuse sont représentées de manière simplifiée par un double LDF.

Hypothèse 7:

Les quantités adsorbées sur les parois des macropores sont négligées devant la quantité totale adsorbée dans les grains (car la surface des micropores est largement supérieure à celle des macropores)

Hypothèse 8:

L'ensemble des molécules présentes en phase microporeuse est considérée comme adsorbée (toutes les molécules dans les micropores sont soumises aux forces d'attraction du solide vu la faible différence entre le diamètre des micropores et la taille des molécules).

Hypothèse 9:

Les relations d'équilibre sont représentées par une isotherme de Langmuir généralisé qui représente bien les phénomènes qui ont lieu dans notre système (phase liquide et solide saturé)

Au vu des hypothèses énoncées ici, une représentation monodimensionnelle de la colonne peut être utilisée par la suite.

B.1.2. Équations de bilan

L'ensemble des équations bilans utilisées dans le modèle de colonne d'adsorption est donné dans le tableau b-1. L'ensemble des notations est donné à la fin de cette annexe.

Tableau b-1 : Équations bilan des différentes phases du système

Bilan en phase extragranulaire	
$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\varepsilon_{grain} N_i^{grain}$	$i \in [1 \quad NC-1]$
$F_i = vC_i - D_{ax}\frac{\partial C_i}{\partial z}$	$i \in [1 \quad NC-1]$
Conditions aux limites (Danckwerts)	
$vC_i^0 = vC_i(0^+,t) - D_{ax}\frac{\partial C_i}{\partial z}(0^+,t)$	$i \in [1 \quad NC-1]$
$\frac{\partial C_i}{\partial z}(L^-,t) = 0$	$i \in [1 \quad NC-1]$
Bilan en phase macroporeuse	
$\frac{\partial C_i^{macro}}{\partial t} = k_i^{LDFm}\left(C_i - C_i^{macro}\right) - \frac{(1-\varepsilon_{grain})}{\varepsilon_{grain}} N_i^{cristal}$	$i \in [1 \quad NC-1]$
Bilan en phase microporeuse	
$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i^{LDFc}\left(q_i^* - q_i\right) = N_i^{cristal}$	$i \in [1 \quad NC]$
Isotherme de Langmuir généralisé	
$q_i^* = q_{sat}\frac{b_i C_i^m}{1+\sum_{j=1}^{nc} b_j C_j^m}$	$i \in [1 \quad NC]$

B.1.3. Résolution du système algébro-différentiel

B.1.3.1 Adimensionnalisation du système

Afin de résoudre le système d'équations aux dérivées partielles que représentent les trois échelles de transfert et l'adsorption, les équations sont transformées en un système d'équations différentielles ordinaires par une discrétisation spatiale le long de la colonne et sont adimensionnalisées. Les équations sont mises sous forme adimensionnelle par l'utilisation des variables suivantes présentées dans le tableau b-2.

Tableau b-2 : Adimensionnalisation des paramètres

Variables d'états		
$x_i = \frac{C_i}{C_{ref}}$	$x_i^m = \frac{C_i^m}{C_{ref}}$	$\theta_i = \frac{q_i}{C_{ref}}$
Paramètres du système		
$K_{LDF}^{cristal} = k_i^{LDFcl}.t_{ref}$	$\theta_i^* = \frac{q_i^*}{C_{ref}}$	$\theta_{sat} = \frac{q_{sat}}{C_{ref}}$
$Pe = \frac{v_{ref} L}{D_{ax}}$	$\tau = \frac{t}{t_{ref}}$	$B_i = b_i C_{ref}$
$w = \frac{v}{v_{ref}}$	$t_{ref} = L_{colonne} / v_{ref}$	$K_{LDF}^{grain} = k_i^{LDF\,m}.t_{ref}$
Coordonnée spatiale		
$\zeta = \frac{z}{L}$		

v_{ref} est prise égale à la vitesse la plus élevée du procédé, C_{ref} est la masse volumique moyenne des constituants du mélange et t_{ref} le temps de commutation. L'utilisation de ces variables conduit aux équations présentées dans le tableau b-3.

Tableau b-3 : Équations des bilans sous forme adimensionnelle

Bilan extragranulaire	
$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} = -w\frac{\partial x_i}{\partial \zeta} + \frac{1}{Pe}\frac{\partial^2 x_i}{\partial \zeta^2} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\varepsilon_g N_i^{grain}\frac{t_{ref}}{C_{ref}}$	$i \in [1 \quad NC-1]$
Bilan macroporeux	
$\frac{\partial x_i^m}{\partial \tau} = K_{LDF}^{grain}\left(x_i - x_i^m\right) - \frac{(1-\varepsilon_g)}{\varepsilon_g} N_i^{cristal}\frac{t_{ref}}{C_{ref}}$	$i \in [1 \quad NC-1]$
Bilan microporeux	
$\frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} = K_{LDF}^{cristal}\left(\theta_i^* - \theta_i\right)$	$i \in [1 \quad NC]$
Isotherme d'adsorption	
$\theta_i^* = \theta_{sat}\frac{B_i x_i^m}{1 + \sum_{j=1}^{NC} B_j x_j^m}$	$i \in [1 \quad NC]$

Pour un système à NC constituants, nous obtenons un système de 4NC-2 équations à résoudre pour trouver l'évolution temporelle des 3NC-1 variables d'état.

B.1.3.2 Discrétisation spatiale

La discrétisation spatiale des équations adimensionnées est faite selon un schéma volumes finis simple amont. Les NC constituants sont indicés i. Chaque lit est séparé en NE volumes finis (indicés k) de longueur $\Delta\zeta = \frac{1}{NE}$:

1	2		k-1	k	k+1		NE-1	NE

Les bilans après discrétisation sont présentés dans le tableau b-4 (avec $J_{i,k}$ le flux axial adimensionné sortant de l'élément k).

Ce type de discrétisation est fortement dispersif. C'est pourquoi, lors des simulations, le terme de dispersion axial est pris égal à 0. La dispersion axiale est remplacée par la dispersion numérique inhérente à la discrétisation utilisée. Cette méthode permet de gagner un temps de calcul considérable en diminuant le nombre d'équations (diminution du nombre d'éléments de discrétisation) et en simplifiant l'équation à résoudre (pas de dérivé seconde). Les résultats sont sensiblement identiques lors de l'utilisation d'un grand nombre d'éléments finis auxquels s'ajoute l'utilisation du terme de dispersion axiale.

En théorie, le nombre de mélangeurs nous donne un Peclet équivalent ($Pe = 2(N_{RPAC} - 1)$). Chaque lit d'adsorbant contenant 40 éléments lors des simulations, on est bien dans le cas d'un écoulement piston-dispersif. Cette valeur a été validée par différents tests effectués sur l'unité de LMS présente à l'IFP. La dispersion ainsi créée prend en compte la dispersion présente dans les lits d'adsorption et dans les lignes qui les relient.

Tableau b-4 : Bilans adimensionnels discrétisés

Bilan extragranulaire	
$0 = -\frac{\partial x_{i,k}}{\partial \tau} - \frac{\left(J_{i,k} - J_{i,k-1}\right)}{\Delta\zeta} - \frac{\left(1-\varepsilon\right)}{\varepsilon}\varepsilon_{grain} a_s^{grain} N_{i,k}^{grain} \frac{t_{ref}}{C_{ref}}$	$i \in [1 \quad NC-1]$ $k \in [1 \quad NE]$
$J_{i,k} = w_k x_{i,k} - \frac{1}{Pe}\frac{\left(x_{i,k+1} - x_{i,k}\right)}{\Delta\zeta}$	$i \in [1 \quad NC-1]$ $k \in [1 \quad NE-1]$
Conditions aux limites	
en entrée : $J_{i,0} = w_{entrée}.x_{i,entrée}$	
en sortie : $J_{i,NE} = w_{NE}.x_{i,NE}$	
Bilan macroporeux	
$0 = -\frac{\partial x_{i,k}^m}{\partial \tau} + K_{LDF}^{grain}\left(x_{i,k} - x_{i,k}^m\right) - \frac{\left(1-\varepsilon_{grain}\right)}{\varepsilon_{grain}} N_{i,k}^{cristal} \frac{L}{C_t v_0}$	$i \in [1 \quad NC-1]$ $k \in [1 \quad NE]$
Bilan microporeux	
$0 = -\frac{\partial \theta_{i,k}}{\partial \tau} + K_{LDF}^{cristal}\left(\theta_{i,k}^* - \theta_{i,k}\right) = N_{i,k}^{cristal}$	$i \in [1 \quad NC]$ $k \in [1 \quad NE]$
Isotherme d'adsorption	
$\theta_i^* = \theta_{sat} \frac{B_i x_{i,k}^m}{1 + \sum_{j=1}^{nc} B_j x_{j,k}^m}$	$i \in [1 \quad NC]$ $k \in [1 \quad NE]$

Cette discrétisation spatiale nous conduit à un système de NE*(3NC-1) variables à résoudre grâce à un ensemble d'équations algébro-différentielles.

B.1.3.3 Résolution numérique du système d'équations

Ce modèle de colonne d'adsorption, programmé en langage Scilab [Consortium Scilab, 2010], est résolu par le solveur Dassl, directement implémenté dans Scilab. Ce solveur, utilisé pour la résolution de systèmes algébro-différentiels, est basé sur l'algorithme de Petzold-Gear.

Le système est mis sous la forme d'une fonction résidu *f* de la forme : *f(t,Y(t),Y'(t))=0*. La fonction Y sera, dans le cas de la colonne d'adsorption, un vecteur composé des concentrations en phase extragranulaire, des concentrations en phase macroporeuse et des quantités en phase microporeuse, et ce, pour chaque élément k de la colonne. Une fonction résidu a été programmée pour chaque échelle de diffusion ce qui permet, en chargeant une autre fonction résidu, d'utiliser un autre modèle pour représenter différemment l'une ou l'autre

des échelles de diffusion. Le solveur va minimiser le résidu global et en déduire la fonction Y sur l'intervalle de temps demandé.

B.2 Modélisation de la réaction

La simulation des lits d'adsorbants nécessite un temps de calcul important. Afin de ne pas augmenter ces temps de calculs, le modèle d'isomérisation utilisé est un simple modèle analytique. Il est basé sur un schéma réactionnel simplifié présenté sur la figure b-2. La réaction directe OX-PX ne s'effectue pas réellement mais elle représente correctement les réactions secondaires qui produisent du PX à partir de OX en passant par différents intermédiaires réactionnels.

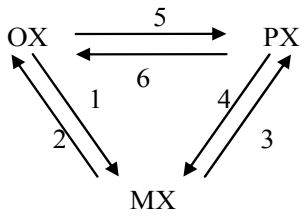


Figure b-2 : Schéma réactionnel utilisé pour représenter l'isomérisation des xylènes

L'écriture simple des vitesses de réaction d'après ce schéma réactionnel est intégrée dans les bilans matières de chaque constituant. Cela nous donne, en régime permanent et pour un écoulement piston pur, le système d'équations présenté ci-dessous (équations B-1 à B-3). Les k_i sont des constantes cinétiques apparentes dans lesquelles certains paramètres liés au chargement et au catalyseur (fraction de vide du réacteur et masse volumique du catalyseur) sont pris en compte (équation B-4).

$$\begin{cases} v\dfrac{dC_{ox}}{dz} = (k_6 - k_2)C_{px} - (k_2 + k_5 + k_1)C_{ox} + k_2 C_{x0} & \text{B-1} \\ v\dfrac{dC_{px}}{dz} = (k_5 - k_3)C_{ox} - (k_3 + k_4 + k_6)C_{px} + k_3 C_{x0} & \text{B-2} \\ C_{ox} + C_{mx} + C_{px} = C_{x0} & \text{B-3} \end{cases}$$

$$k_i = \frac{1-\varepsilon_{reactor}}{\varepsilon_{reactor}} \rho_{catalyst}\, k'_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT_{reaction}}\right) \qquad \text{B-4}$$

La solution générale du système d'équations différentielles linéaires du premier ordre est la somme de la solution générale du système d'équations homogènes (sans second membre) et d'une solution particulière du système.

Les résultats de différents tests d'isomérisation en lit fixe ont permis d'estimer l'ensemble des paramètres cinétiques du système (tableau b-5), les données d'équilibre étant tirées de la publication de Chirico et Steele (1997). Bien que la conversion soit dans l'ensemble

légèrement surestimée, les résultats de simulation sont globalement en accord avec les points expérimentaux pour des températures comprises entre 200 et 300°C.

Tableau b-5 : Paramètres cinétiques utilisés pour le modèle d'isomérisation des xylènes

k'_{01}	1.1345 x 104	$m^3 .kg^{-1}.s^{-1}$	E_{a1}	1.0612×10^5	$J.mol^{-1}$
k'_{02}	4.0218 x 103	$m^3 .kg^{-1}.s^{-1}$	E_{a2}	1.0612×10^5	$J.mol^{-1}$
k'_{03}	6.7513 x 10-7	$m^3 .kg^{-1}.s^{-1}$	E_{a3}	-2.0227×10^4	$J.mol^{-1}$
k'_{04}	1.5055 x 10-6	$m^3 .kg^{-1}.s^{-1}$	E_{a4}	-2.0227×10^4	$J.mol^{-1}$
k'_{05}	1.1055 x 101	$m^3 .kg^{-1}.s^{-1}$	E_{a5}	6.7752×10^4	$J.mol^{-1}$
k'_{06}	8.7398	$m^3 .kg^{-1}.s^{-1}$	E_{a6}	6.7752×10^4	$J.mol^{-1}$

Ce modèle simplifié d'isomérisation des xylènes permet d'obtenir instantanément les concentrations en PX, MX et OX en connaissant la vvh, la température et les concentrations d'entrée. Ce modèle est intégré aux simulateurs présentés dans le paragraphe suivant afin de représenter un LMSR simulé avec une zéolithe HZSM-5 comme catalyseur.

B.3 Modélisation des procédés de séparation

Différents simulateurs ont été programmés et utilisés pour représenter les systèmes OC(R) et les systèmes LMS(R). Tous ces simulateurs sont basés sur le modèle de lit d'adsorbant présenté dans cette annexe (paragraphe B.1).

B.3.1. Modélisation des LMS et LMSR

Trois méthodes ont été utilisées pour simuler les systèmes de type LMS(R): classiquement avec un modèle rigoureux de LMS(R), avec un modèle de type LMV(R) équivalent et par une approche de type Single-column.

B.3.1.1 Modèle rigoureux de LMS(R)

Le LMS(R) est modélisé par un assemblage de modèles de lits d'adsorbant reliés entre eux. Le contre-courant est simulé par le déplacement périodique des points d'injection/soutirage dans le sens de la phase fluide tout comme dans une unité réelle de LMS.

Le modèle de lit d'adsorption est utilisé tel que décrit précédemment en prenant en compte les connexions entre les colonnes et les points d'injection/soutirage dans les conditions aux limites de chaque lit. Les débits d'injection/soutirage, ainsi qu'un débit de zone, permettent de déterminer les vitesses de flux dans l'ensemble des lits.

Le système est entièrement résolu puis les points d'injection et de soutirage commutent et l'étape suivante est simulée. Les cycles sont répétés jusqu'à ce que le régime périodique soit atteint.

Les réacteurs sont insérés entre les lits d'adsorbants par une modification des conditions d'entrée du ou des lits concernés grâce au modèle simplifié d'isomérisation.

B.3.1.2 Modèle Single-column

Ce modèle, proposé par Mota et al. (2005) permet a priori d'atteindre le CSS d'un LMS(R) plus rapidement. Au lieu de résoudre l'ensemble des 24 colonnes, un seul lit d'adsorbant est simulé 24 fois à chaque étape de LMS. L'unique lit simulé passe par les mêmes étapes qu'un lit intégré à un LMS. L'interaction avec les autres lits du LMS se fait en stockant les profils de concentration en sortie du lit et en les réinjectant périodiquement, de la même façon que dans un OC, à ceci près que les profils sont ici parfaitement conservés. Ce modèle donne les mêmes résultats que le modèle précédent mais avec un temps de calcul diminué d'environ 25 à 30% selon les systèmes étudiés.

Dans notre cas, le gain n'est intéressant que lorsque le système est initialisé avec les colonnes saturées en désorbant. Si la simulation est effectuée en repartant de résultats proches de ceux attendus, le modèle LMS est souvent plus efficace. Ceci s'explique facilement car, dans le cas du SC, seuls les profils dans l'unique lit sont conservés alors que les profils des 24 lits sont conservés dans le simulateur LMS.

La réaction est intégrée en convertissant les profils de concentrations stockés avant de les réinjecter dans le lit d'adsorbant lors des étapes concernées.

Le temps de calcul restant relativement long, un modèle plus rapide a été développé basé sur le Lit Mobile Vrai (LMV).7

B.3.1.3 Modèle LMV(R) équivalent

Simulateur séparation seule

Ce modèle simule le LMS comme un LMV équivalent. Un débit de phase solide idéal est introduit. Pour avoir les mêmes conditions qu'en LMS, la vitesse du solide est prise égale à la longueur d'un lit sur le temps de commutation. La vitesse du fluide est elle aussi modifiée afin de prendre en compte la quantité de phase extragranulaire se déplaçant avec la phase solide lors de la commutation des points d'injection/soutirage. Les équivalences sont données dans le tableau b-6.

Tableau b-6 : Équivalences des vitesses et des débits entre le LMS(R) et LMV(R) équivalent

		LMS(R)	LMV(R)
phase liquide	vitesse interstitielle	v_{LMS}	$v_{LMV} \equiv v_{LMS} - u_s$
	débit volumique	$Q_{LMS} \equiv v_{LMS} A \varepsilon$	$Q_{LMV} \equiv Q_{LMS} - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} Q_S$
phase solide	vitesse interstitielle	0	$u_S \equiv \frac{L_C}{\Delta t^{SW}}$
	débit volumique	0	$Q_s \equiv u_s S_c (1-\varepsilon)$

Un terme modélisant le déplacement de la phase solide est ajouté au modèle de lit d'adsorbant dans les bilans macro et microporeux (équations B-5 et B-6). Le déplacement du solide est de type piston et les conditions aux limites pour le flux d'adsorbant sont imposées

par la continuité des flux entre les différentes zones. La perte de charge du solide est négligée. La vitesse du solide (v_s) est supposée constante le long de l'adsorbeur donc les quantités contenues dans les phases intragranulaires sortantes de la zone *n* sont égales à celles entrantes dans la zone *n+1*.

$$\frac{\partial C_i^m}{\partial t} = a_s^{grain} N_i^{grain} - \frac{\left(1-\varepsilon_{grain}\right)}{\varepsilon_{grain}} \varepsilon_{cristal} a_s^{cristal} + u_s \frac{\partial C_i^m}{\partial z} \qquad \text{B-5}$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = a_s^{cristal} N_i^{cristal} + u_s \frac{\partial q_i}{\partial z} \qquad \text{B-6}$$

Une fois les modifications apportées aux bilans intraparticulaires, les alimentations et les soutirages sont ajoutés en sortie de chaque zone (figure b-3). Le système est alors simulé jusqu'à l'obtention du régime permanent.

Cette fois, contrairement au cas du LMS, le régime permanent est réel. Le système peut donc être simulé en considérant les termes d'accumulation nuls, réduisant le système à un système algébrique. Il faut alors choisir les conditions initiales avec précaution afin que le système puisse converger. Afin de nous affranchir de ce problème d'initialisation, la résolution du système en dynamique est préférée.

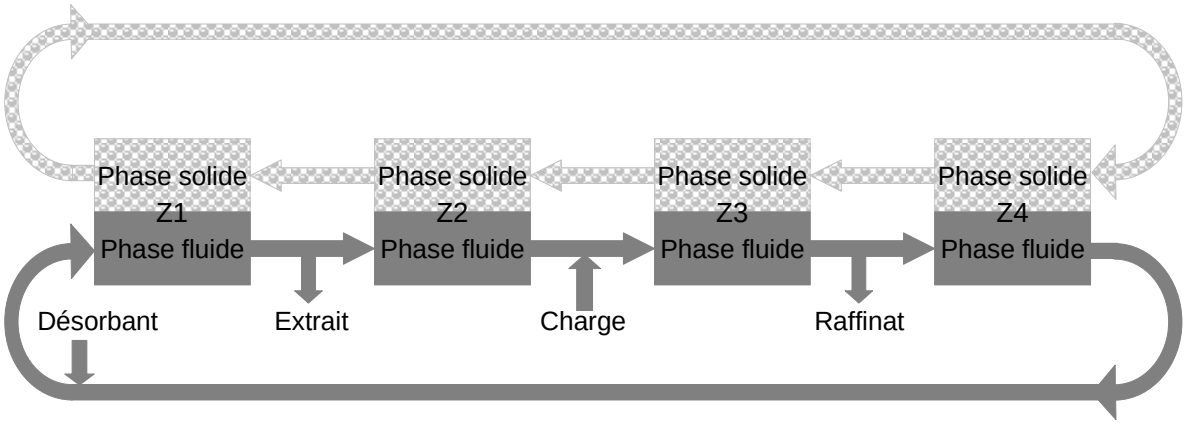


Figure b-3 : Schéma du modèle de LMV équivalent

Ce simulateur présente l'avantage de limiter grandement le temps de calcul et a été utilisé dans cette thèse afin de rechercher les régions de fonctionnement des différents systèmes. Les performances sont légèrement différentes de celles des simulateurs de type LMS ou Single-column mais restent suffisamment proches afin de pouvoir comparer les performances des différentes configurations.

Simulateur incluant la réaction

Le simulateur incluant la réaction est un LMSR modélisé par son équivalent en LMV réactif. Il est cependant assez différent du LMV classique puisque le catalyseur ne se déplace pas. Lorsqu'un réacteur est inséré en zone 3, la phase solide passe directement d'une zone d'adsorption à l'autre tandis que la phase liquide passe par un réacteur. La zone 3 est divisée en autant de zones que nécessaire selon le nombre de réacteurs à insérer (figure b-4).

Le contre-courant n'est pas présent tout le long de l'adsorbeur. On ne peut plus parler de LMVR, qui concerne les systèmes qui peuvent réellement être mis en œuvre en lit mobile.

Dans notre cas, la réaction n'ayant pas lieu dans tout le solide, le lit entier n'est pas mobile : le catalyseur solide présent dans les réacteurs d'isomérisation ne se déplace pas. Cependant, le terme LMVR équivalent (à un LMSR) reste applicable.

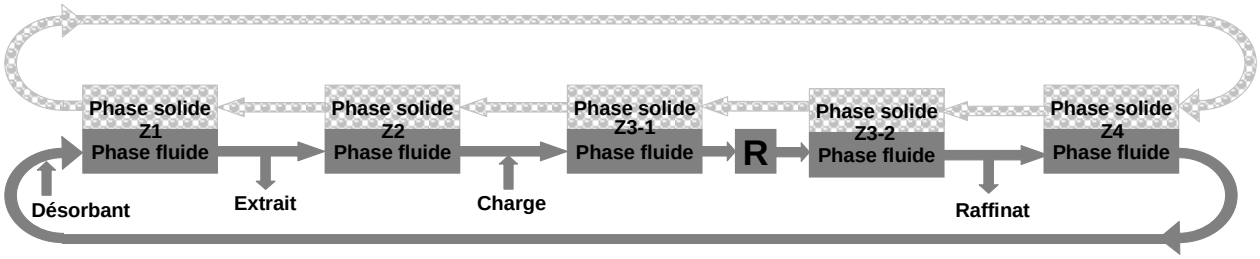


Figure b-4 : Schéma du modèle de LMVR équivalent dans une configuration à 1 réacteur

B.3.1.4Simulateurs One-column

Pour simuler le système One-column et l'unité du même nom, deux types de simulateurs ont été utilisés : un représentant le One-column idéal (avec mélange parfait dans les bacs de stockage), l'autre représentant un One-column dont le mélange dans les bacs est représentée par un piston dispersif placé avant le lit d'adsorbant.

One-column avec mélange parfait (modèle OC bacs mélangés)

Ce simulateur fonctionne de la même manière que le simulateur Single-column (cf. paragraphe B.3.1.2) mis à part que les profils de concentration en sortie de colonne sont moyennés selon la répartition des bacs choisie.

Le calcul des concentrations moyennes de sortie est effectué directement par Scilab en incluant de nouvelles variables C_{integ_i} dans le système. L'équation 0B-7 est résolue avec Dassl en même temps que les bilans du lit d'adsorption. Les moyennes sont récupérées et fractionnées selon le nombre de bacs prévus et leur répartition.

$$\frac{\partial C_{integ_i}}{\partial t} = \nu C_i\big|_L \qquad \text{B-7}$$

Dans ce simulateur, la prise en compte des volumes morts de l'unité se fait en augmentant la fraction de vide de la colonne d'adsorption alors qu'ils sont en réalité localisés aux extrémités de la colonne.

One-column avec dispersion dans les bacs (modèle OC bacs dispersifs)

Ce simulateur est plus proche du Single-column que le précédent. La gestion des profils s'effectue exactement comme dans le simulateur SC mais un volume, modélisé par une cascade de mélangeurs, relie les bacs au lit d'adsorbant.

La taille du volume a été calculée afin de rendre compte des volumes non sélectifs présents dans l'unité OC. La dispersion dans le volume ainsi créé est gérée par le nombre d'éléments utilisés pour le discrétiser. Ce nombre est choisi afin que la dispersion observée dans ce volume soit proche de celle observée dans les bacs de stockage lors des tests de DTS.

C Expérimentation sur banc de perçage

C.1 Généralités et objectifs des tests

Afin de caractériser les nouveaux tamis susceptibles d'être utilisés dans les procédés de séparation par adsorption, l'IFP réalise des tests de perçage sur des colonnes de taille réduite. Ces tests permettent de déterminer les paramètres clés du procédé qui dépendent du tamis. Ils permettent d'évaluer, entre autres, les sélectivités des différents composés et les résistances au transfert de matière qui sont utilisées dans les simulateurs lors de cette thèse. D'autres indices de performances sont utilisés pour quantifier l'intérêt de chaque nouveau tamis (indices de traînées, indice de performance,…).

Les charges testées sont des charges modèles. Le tamis est lui généralement testé sous sa forme industrielle.

C.2 Description du banc de perçage

C.2.1. Schéma de principe

Le schéma du banc de perçage liquide est représenté en figure c-1.

C.2.2. Description

C.2.2.1 Injection de la charge et du désorbant

Deux pompes piston permettent l'injection de la charge et du désorbant stockés dans des bacs de 2 à 5 litres. Le bac contenant le désorbant peut être inerté à l'hélium afin d'éviter toute oxydation. Une vanne 4 voies permet de basculer manuellement de la charge au désorbant pour effectuer les perçages/déperçages.

C.2.2.2 Zone séparative

La colonne chargée de tamis est placée dans une étuve dont la température peut être régulée entre 30 et 400°C. La ligne d'arrivée des produits est enroulée autour d'un cylindre de métal afin d'amener le flux d'alimentation à la température désirée (classiquement entre 160 et 200°C). En sortie de colonne, un capillaire permet d'obtenir la perte de charge nécessaire pour maintenir le système en phase liquide. Ce capillaire est changé en fonction du débit du perçage.

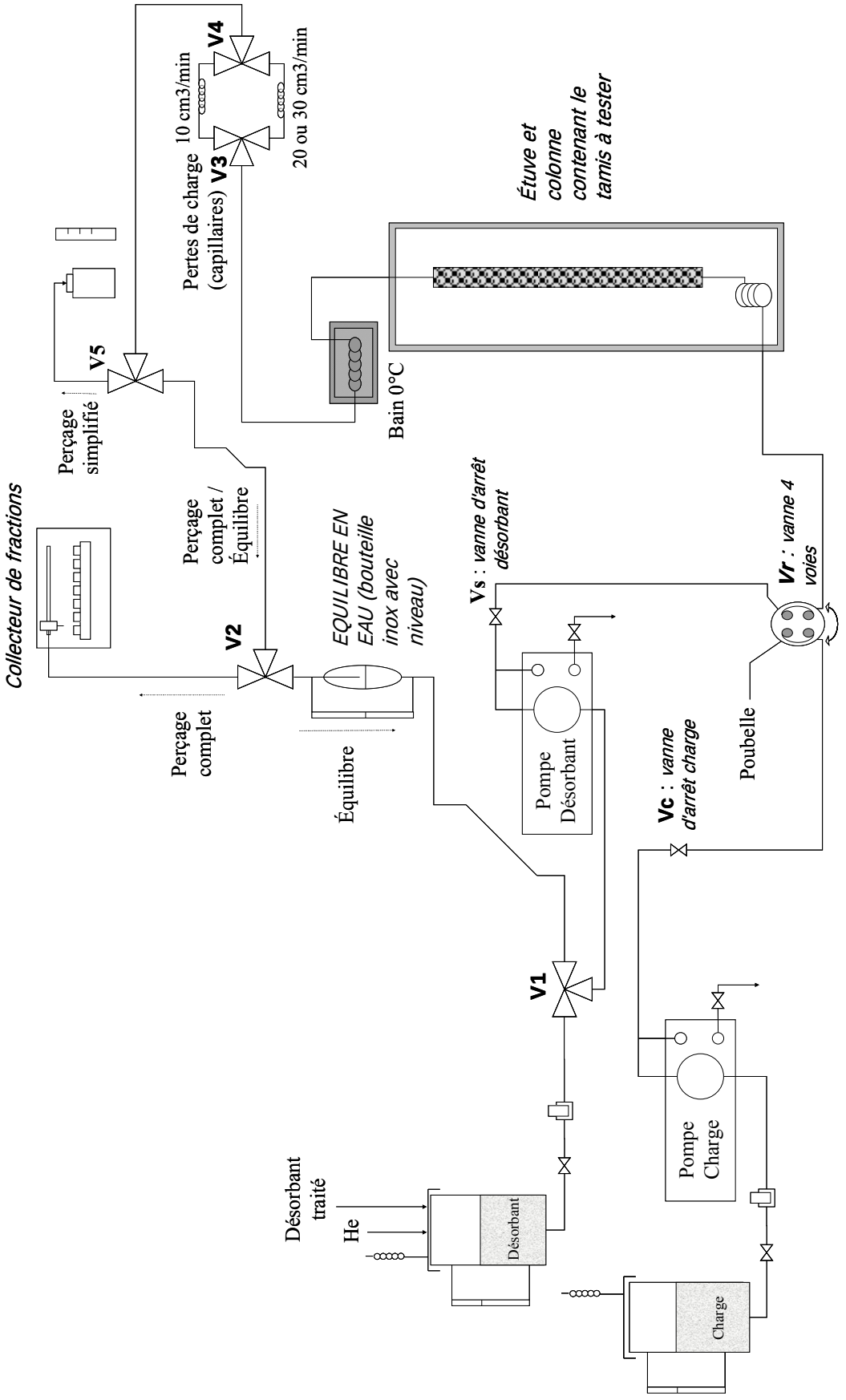


Figure c-1 Schéma du banc de perçage utilisé pour le test d'adsorbants

C.2.2.3 Sortie de la colonne

Trois différentes opérations peuvent être effectuées sur ce banc:

- équilibre en eau
- perçage simplifié
- perçage complet.

L'équilibre en eau est fait pour les nouveaux tamis afin de connaître la quantité d'eau contenue dans le tamis à l'équilibre. Pour cela, une circulation de désorbant en circuit fermé est effectuée sur le tamis à 10 cm^3/min, à la température du procédé et à une pression de 10 bars. L'eau contenue dans le tamis va s'équilibrer avec le désorbant qui le traverse. Une analyse Karl-Fisher nous permet de déterminer la teneur en eau dans le désorbant à l'équilibre avec la quantité d'eau présente dans la zéolithe.

Pour le perçage simplifié, la totalité de l'effluent est récupérée en sortie de colonne dans un seul flacon. Un bilan matière est ensuite effectué grâce à une analyse CPG de la charge et de l'effluent.

Un collecteur de fractions, permettant de récupérer automatiquement jusqu'à 80 échantillons à intervalles réguliers, est utilisé pour réaliser l'opération de perçage complet. Le démarrage du collecteur de fractions est lancé manuellement. Chaque vial est ensuite analysé pour connaître l'évolution des concentrations de l'effluent au cours du temps.

C.3 Protocole expérimental

C.3.1. Préparation de la charge

Les charges contiennent les produits mis en jeu au niveau industriel ainsi qu'un traceur non adsorbable par la microporosité. Elles sont préparées sous sorbonne par pesée selon la répartition voulue puis sont transvasées dans les bacs de stockage du banc de perçage.

La composition de la charge est fonction du paramètre à évaluer. Pour déterminer les sélectivités, une charge ternaire est utilisée :

- 45%$_m$A + 45%$_m$B + 10%$_m$iC_8.

Ce test permet d'accéder à la sélectivité A/B ($\alpha_{A/B}$). A et B sont les composants à séparer (dans notre cas, les molécules en C_8 aromatique: PX, MX, OX ou EB). L'isooctane (iC_8) fait office de traceur. Il permet d'atteindre la valeur du transfert macroporeux.

D'autres charges peuvent être utilisées pour étudier la co-adsorption de l'ensemble des molécules (22.5%$_m$PX + 22.5%$_m$MX + 22.5%$_m$OX + 22.5%$_m$EB + 10%$_m$iC_8) ou encore pour étudier plus précisément la diffusion dans les tamis (90%$_m$ désorbant+10%$_m$iC_8, 10%$_m$PX + 10%$_m$ iC_8 + 80%$_m$ désorbant).

C.3.2. Préparation du tamis

Les colonnes ont généralement un diamètre interne de 10,5 mm et une longueur de 1m. Leur volume exact est mesuré par une pesée de la masse d'eau qu'elle peut contenir. La colonne est ensuite séchée puis remplie de tamis. Le remplissage s'effectue avec un faible débit de tamis, à sec, de façon circulaire et sous vibration afin de favoriser une densité de remplissage optimale. Des grilles sont placées aux extrémités de la colonne qui est ensuite bouchée à l'aide de raccords permettant une installation et une désinstallation rapide dans l'étuve.

C.3.3. Perçage/déperçage

Le perçage consiste à injecter la charge choisie à travers un tamis initialement saturé en désorbant jusqu'à saturation du tamis par la charge. Le déperçage consiste en l'opération inverse et aboutit à la désorption totale des composés adsorbés par injection de désorbant. Ces deux opérations réalisées successivement donnent des résultats qui, après analyse, vont nous permettre d'atteindre les cinétiques d'adsorption, le comportement thermodynamique et les performances de séparation du tamis.

C.3.3.1 Démarrage

Après mise en tension de l'unité, la colonne est remplie de solvant. La pression doit atteindre environ 8 bars. Une légère hausse de la température est alors observée. Cette chaleur, dégagée par l'adsorption du désorbant sur le tamis permet de vérifier que le tamis n'est pas endommagé. L'étanchéité est vérifiée au niveau des raccords fermant la colonne et au niveau des raccords la reliant aux lignes. Si ces étapes sont satisfaites, la colonne est amenée à la température du test sous pression et sous circulation de désorbant.

C.3.3.2 Perçage/déperçage

Une fois la température et la pression stabilisées sous circulation de désorbant, le test de perçage/déperçage complet peut commencer. Les étapes du perçage sont répertoriées dans le tableau c-1. Le débit utilisé varie entre 10 et 30cm^3/min. La variation de débit permet d'évaluer plus précisément la résistance au transfert pour les différents composés.

Tableau c-1 : Étapes du test de perçage complet

Étape 1	Circulation du désorbant dans la colonne
Étape 2	Mise en circulation de la charge vers un bac poubelle (même débit que le désorbant)
Étape 3	Permutation des flux de désorbant et de charge (vanne multivoies)
Étape 4	Démarrage du collecteur de fractions (simultané à la permutation de la vanne multivoies)
Étape 5	Arrêt de la pompe de désorbant

Le perçage dure un temps déterminé précédemment à l'aide d'un perçage simplifié. A la fin du perçage, la colonne doit être saturée en charge.

Une fois le perçage terminé, le collecteur est arrêté, le rack est récupéré et remplacé par une série de vials vides. Le déperçage est alors effectué en enchaînant les étapes présentées dans le tableau c-2.

Tableau c-2 : Étapes du test de déperçage complet

Étape 1	La charge circule dans la colonne
Étape 2	Mise en circulation du désorbant vers un bac poubelle (même débit que la charge)
Étape 3	Permutation des flux de désorbant et de charge (vanne multivoies)
Étape 4	Démarrage du collecteur de fractions (simultané à la permutation de la vanne multivoies)
Étape 5	Arrêt de la pompe de charge

Une fois le déperçage terminé, les vials sont sertis pour être analysés par CPG. La colonne peut être conservée saturée en désorbant et bouchée hermétiquement pour des tests ultérieurs.

C.3.3.3 Analyses CPG

Les analyses sont effectuées par Chromatographie en Phase Gaz (CPG). Un chromatographe Agilent 6890 équipé d'une colonne polaire HP-FFAP et d'un injecteur automatique est utilisé. La détection des composés en sortie de colonne se fait par un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'analyse d'un échantillon dure 6,4 min. Le logiciel Galaxy est utilisé pour séquencer les échantillonnages et intégrer les résultats qui sont ensuite interprétés dans une feuille de calcul.

C.3.4. Interprétation des résultats

L'analyse CPG nous donne le pourcentage de concentration surfacique. Celui-ci nous permet d'accéder aux concentrations volumiques de chaque composé.

A partir des temps d'échantillonnage programmés dans le collecteur et du débit volumique utilisé, le volume élué au moment de chaque échantillon est calculé. Dans notre cas, le débit volumique élué est constant au cours du temps car les composés ont des densités suffisamment proches. La courbe de perçage représente l'évolution des concentrations volumiques en fonction du volume élué. Une courbe similaire est tracée à partir des données récoltées pendant le déperçage. Le déperçage permet de valider les valeurs obtenues lors du perçage.

L'exploitation de ces courbes nous donne les paramètres permettant d'évaluer les performances du tamis. A savoir :

- les sélectivités ($\alpha_{A/B}$)
- les volumes de vides macroporeux et extragranulaire (V_m et V_{vide})
- le volume microporeux (V_μ)
- l'indice de performance
- l'indice de traînée.

La sélectivité est calculée en effectuant le ratio des rapports entre les quantités adsorbés et les quantités dans la charge.

Les volumes de vide macro et microporeux sont calculés en faisant le rapport entre la quantité de iC_8 dans la colonne et le pourcentage volumique de iC_8 injectée. Vu que ce composé ne s'adsorbe pas dans la microporosité, la quantité de iC_8 dans la colonne se retrouve uniquement dans la fraction de vide de la colonne et la macroporosité du tamis. Nous avons ainsi accès à la somme de ces deux volumes.

Le volume microporeux est calculé par différence entre le volume de vide total et la somme des volumes macroporeux et extragranulaire. Le volume de vide total est calculé à partir du volume total de désorbant récupéré en sortie de la colonne car, initialement, le désorbant occupait la phase extragranulaire ainsi que la macro et la microporosité.

L'indice de performance représente la capacité d'un composé à être séparé. C'est une combinaison entre la sélectivité et la capacité.

L'indice de traînée est représentatif de l'allure du front de perçage. Il est calculé à partir du volume élué lorsqu'il reste 1% de désorbant dans l'effluent et de l'ensemble des volumes vides de la colonne (volume extragranulaire, macro et microporeux).

Seules les sélectivités sont données dans cette annexe. Elles correspondent aux rapports des constantes de Langmuir utilisées dans nos simulateurs. Les autres données ont déjà été validées par des tests antérieurs.

C.4 Résultats expérimentaux des perçages/déperçages BaLSX à 200°C

Les tests ont été effectués sur le pilote décrit précédemment à une température de 200°C. Le tamis utilisé est une zéolithe BaLSX mis en forme de la même façon que les tamis industriels actuels.

C.4.1. Perçage PX/MX

Pour évaluer les capacités séparatives de ce tamis à 200°C, le perçage puis le déperçage d'une charge constituée de 10% d'iC_8, 45% de PX et 45% de MX ont été effectués à 10 cm^3/min. La colonne était initialement saturée en TOL.

Tableau c-3 : Sélectivités PX/MX obtenues expérimentalement lors des tests de perçage/déperçage sur tamis BaLSX à 200°C

Test	$\alpha_{PX/MX}$
Perçage PX/MX	3,24
Déperçage PX/MX	3,178

Nous pouvons voir que la sélectivité moyenne PX/MX est suffisante pour permettre une bonne séparation PX/MX puisque la sélectivité est largement supérieure à 1 (tableau c-3). Les courbes correspondantes aux tests sont données sur la figure c-2.

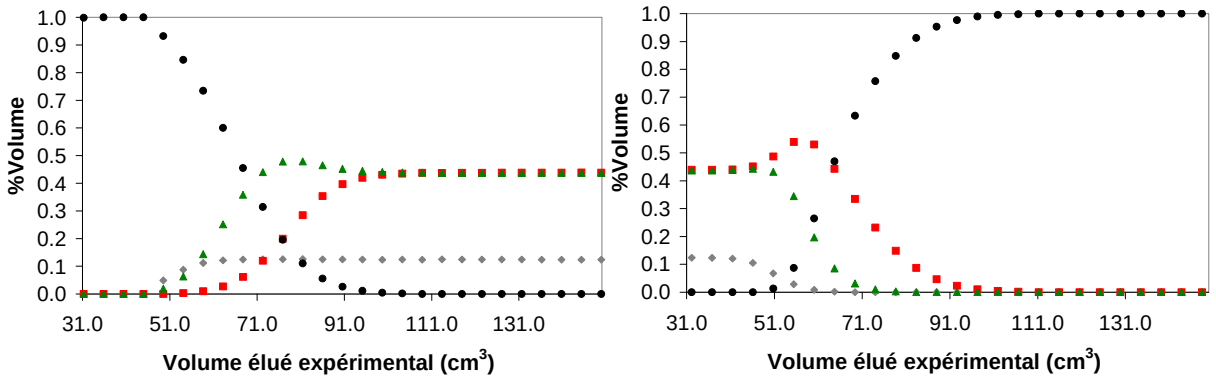


Figure c-2 : Courbes de perçage/déperçage obtenues sur banc de perçage avec le tamis BaLSX à 200°C (-●-, TOL; -■-, PX; -▲-, MX; -♦-, iC_8)

L'indice de performance moyen (perçage et déperçage) pour la séparation PX/MX est de 9,55%. Cette valeur est proche de celle observée dans les tamis industriels ce qui permet de valider ce tamis pour la séparation du PX.

C.4.2. Perçage MX/EB

La propriété intéressante du tamis BaLSX à 200°C serait a priori le faible écart entre les sélectivités PX/MX et PX/EB. Afin de vérifier cette hypothèse, un perçage a été fait en utilisant une charge constituée de 10% de traceur (iso-octane), 45% de MX et 45% de EB.

Tableau c-4 : Sélectivités MX/EB obtenues expérimentalement lors des tests de perçage/déperçage sur tamis BaLSX à 200°C

Test	$\alpha_{MX/EB}$
Perçage MX/EB	0,91
Déperçage MX/EB	0,9

La sélectivité MX/EB est proche de 1. MX et EB ont les mêmes affinités avec la zéolithe. Si on considère que l'OX et le MX ont le même comportement vis-à-vis de cette zéolithe, le réglage permettant de séparer MX et OX de PX devrait permettre de séparer aussi l'EB du PX. Le problème de stabilisation de l'EB en zone 3 observé en LMSR devrait être plus facile à éviter.

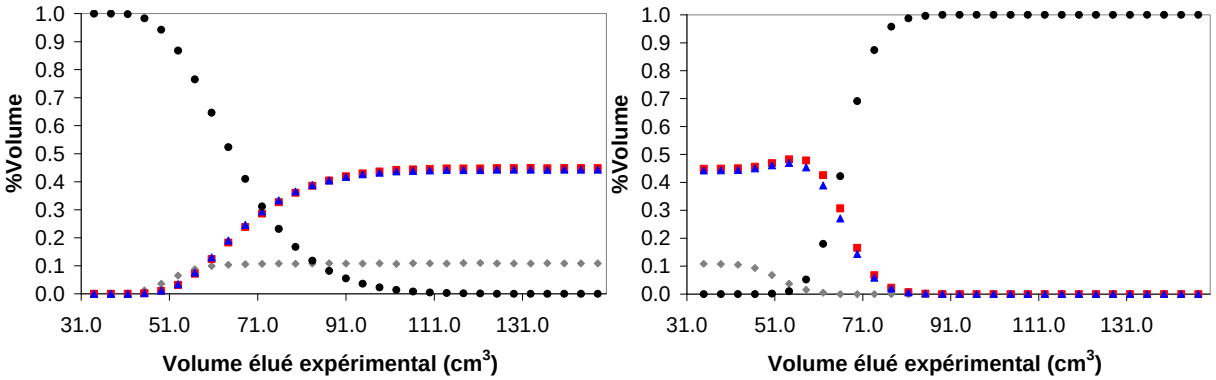


Figure c-3 : Courbes de perçage/déperçage obtenues sur banc de perçage avec le tamis BaLSX à 200°C (-●-, TOL; -■-, MX; -▲-, EB; -♦-, iC_8)

Les données obtenues lors de ces tests ont été utilisées dans les simulateurs développés pour cette thèse afin de tester par simulation une zéolithe BaLSX dans un procédé de LMSR (cf. chapitre 11).

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

délo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Andreas SEIDEL-MORGENSTERN, Professeur, Université de Magdeburg, Allemagne

Monsieur Jose Paulo MOTA, Professeur, Univ. Nova de Lisboa, Portugal

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BERGEOT Ghislain

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Extension du concept "One-column" au Lit Mobile Simulé Réactif - Application à la séparation réactive des C8 aromatiques"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 octobre 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé en français :

Extension du concept "One-column" au lit mobile simulé réactif
Application à la séparation réactive des C8 aromatiques

La séparation des C_8 aromatiques par Lit Mobile Simulé (LMS) permet d'obtenir du paraxylène (PX) pur. Les autres composés du mélange sont recyclés dans un réacteur afin d'être isomérisés puis séparés à nouveau. La charge du LMS est composée à environ 75% par ce flux de recyclage. L'intégration de la réaction dans le LMS, réalisée en intercalant des réacteurs d'isomérisation entre les lits d'adsorbant de la zone 3 (procédé LMS Réactif, LMSR), doit permettre une réduction de ce flux de recyclage.
L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie d'étude des procédés de type Lit Mobile Simulé (LMS) et Lit Mobile Simulé Réactif (LMSR) basée sur :

- un outil expérimental simplifié : le pilote One-column réactif (OCR)
- des simulateurs One-column réactif ou non qui seront validés par les résultats expérimentaux du pilote
- des simulateurs LMS et LMSR permettant d'accéder aux résultats des procédés industriels.

Les simulations de One-column (OC) montrent une bonne sensibilité aux paramètres clés de la séparation des C_8 aromatiques (sélectivité PX/EB et diffusion intracristalline). Les résultats expérimentaux font ressortir des difficultés importantes à mettre en œuvre le OC expérimentalement. Plusieurs hypothèses sont exposées pour expliquer les résultats obtenus mais les difficultés rencontrées limitent, en l'état, l'utilisation du pilote pour l'étude de la séparation (réactive ou non) des C_8 aromatiques.
L'étude du LMSR effectuée par simulation montre l'importance du nombre et de l'emplacement des réacteurs ainsi que de l'intégration du LMSR dans la boucle de production de PX. L'usage du LMSR pour la production de PX permet une réduction importante du débit de recyclage.

Mots clés : lit mobile simulé (LMS), lit mobile simulé réactif (LMSR), paraxylène, one-column, isomérisation, xylènes, unité pilote, modélisation

Résumé en anglais :

Extension of the "One-column" concept to Reactive Simulated Moving Bed processes : application to C8 aromatics reactive separation

Today, pure paraxylene (PX) is mainly obtained from a mix of C8 aromatics by a separation process based on adsorption: the Simulated Moving Bed (SMB). The other components of the blend are sent to an isomerisation reactor and are recycled to the SMB. 75% of the SMB feed flow rate come from this recycle flow. Coupling reaction and separation by inserting isomerisation reactors between the adsorption beds of the third zone (Simulated Moving Bed Reactor, SMBR) should allow a reduction of this recycling flow rate.
The main objective of this thesis is to develop a new methodology for studying SMB and SMBR processes based on:

- an simplify experimental tool : the One-column reactive (OCR) pilot unit
- simulators of the OCR which will be validated by the experimental results obtain on the pilot unit
- simulators of SMB and SMBR processes which give access to industrial processes results.

Simulation results show that OC system seem to be sensitive to key parameters of C8 aromatics separation (PX/EB selectivity and micropore diffusivity). Results on the pilot unit highlight the difficulties to implement an experimental OC. Hypothesis are given to explain those results but, without modification, OCR pilot unit cannot be used to study xylene separation (with or without reaction).
SMBR study done by simulation shows the impact of the placement and the number of reactors. Integration of SMBR in the global PX production scheme is also essential. SMBR allows an important reduction of recycling flow rate (up to 50%).

Key words: simulated moving bed (SMB), simulated moving bed reactor (SMBR), paraxylene, one-column, isomerisation, xylene, pilot unit, modelling