Aix-Marseille Université

THÈSE

présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

Spécialité : **Mécanique et Physique des Fluides**

École Doctorale : Sciences pour l'ingénieur : Physique, Mécanique, Micro et Nanoélectronique

Sujet de la thèse :

Étude de la stabilité thermique dans les réacteurs chimiques

par :

Marc Elia

Soutenue le 14 Mars 2013

à IFP Énergies nouvelles, Lyon, France, devant le jury composé de :

Marc-Olivier Coppens	Pr., University College London	Rapporteur
Huai Zhi LI	Pr., ENSIC-INPL	Rapporteur
Marc Médale	Pr., Université d'Aix-Marseille	Examinateur
Christophe Guéret	Ing. docteur, Total Raffinage Chimie	Examinateur
Uwe Ehrenstein	Pr., Université d'Aix-Marseille	Directeur de thèse
Clementina López García	Ing. docteur, IFP Énergies Nouvelles	Examinateur
Jean-Marc Schweitzer	Ing. docteur, IFP Énergies Nouvelles	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'IFPEN, à Solaize, au sein de la direction "Conception et Modélisation des procédés". Je tiens à remercier Monsieur Luc Nougier et Monsieur Jean-François Joly pour leur accueil et leur confiance pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Marc-Olivier Coppens, Professeur à University College London et à Huai Zi LI, professeur à l'ENSIC, qui ont examiné ce travail et ont accepté d'être rapporteurs. Mes remerciements vont également à Messieurs Marc Médale, Professeur à l'université d'Aix-Marseille et Monsieur Christophe Guéret, Docteur ingénieur à Total Raffinage Chimie, qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur Uwe Ehrenstein, Directeur du laboratoire IRPHE à Marseille, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide précieuse m'a été indispensable. Je tiens également à le remercier pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces trois années de thèse.

Je souhaite remercier particulièrement Madame Clémentina López García et Monsieur Jean-Marc Schweitzer, les promoteurs de cette thèse, qui m'ont transmis de précieuses connaissances. Je garde, grâce à eux, autant de leçons scientifiques qu'humaines. Je les remercie pour leurs conseils, leurs aides, leur disponibilité et pour toutes les discussions qui ont donné à ce travail toute son originalité. Mes mots ne seront pas assez forts pour qualifier leur dévouement à ce travail. Je leur dirai encore une fois tout simplement, merci.

Je voudrais adresser de très chaleureux et sincères remerciements à Monsieur Jan Verstraete, Chef de projet à l'IFPEN, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Son soutien technique était indispensable pour le succès de ce projet. De plus, la sympathie qu'il m'a témoigné et son aide permanent ont été pour moi d'un grand soutien.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, avec gentillesse et avec toute leur expertise technique à l'accomplissement de cette étude, en particulier : Joao Marques et Thierry Brun. Leur aide précieuse m'a été indispensable.

J'adresse un grand merci à tous les membres de la Direction R12 "Conception Modélisation procédés" qui m'ont soutenu tout le long de ma thèse, pour leur sympathie et pour leur amitié.

Je ne saurais oublier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'IFPEN et également mes collègues les thésards, Mahdi, Alberto, Luis et tant d'autres pour leurs accueil et pour l'atmosphère qu'ils ont su créer. Qu'ils trouvent ici l'expression d'une sincère amitié et d'un souvenir constant.

Pour finir, je remercie mes amis de longue date, les personnes qui me sont chères, mes parents pour leur soutien constant, et tous les membres de ma famille.

Table des matières

TABLE DES MATIERES ..... **I**

TABLE DES FIGURES ..... **V**

TABLE DES TABLEAUX ..... **XI**

NOMENCLATURE ..... **XIII**

INTRODUCTION GENERALE **1**

PARTIE I : METHODOLOGIE POUR L'ETUDE DE STABILITE **3**

INTRODUCTION **5**

1 GENERALITES **7**

1.1 PROCESSUS DE CERTIFICATION 7
1.2 PREVENTION DE RISQUES DES CATASTROPHES INDUSTRIELLES 7

2 LES DIFFERENTES APPROCHES EXISTANTES POUR L'ETUDE DE STABILITE THERMIQUE DES REACTEURS **11**

2.1 DETERMINATION DES ZONES D'OPERATION SURE 14
2.1.1 Le concept de la stabilité thermique dans les réacteurs chimiques (stabilité stationnaire) *14*
2.1.2 L'étude de la sensibilité paramétrique. *21*
2.1.3 Étude de la stabilité linéaire des états stationnaires (stabilité dynamique). *23*

3 CONSTRUCTION D'UNE METHODOLOGIE POUR L'ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE **27**

3.1 DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DYNAMIQUE DE REACTEUR 27
3.2 LE MODELE DYNAMIQUE DE REACTEUR 28
3.3 ÉTUDE DES ETATS STATIONNAIRES (STABILITE STATIONNAIRE) 29
3.3.1 Détermination des lieux des états stationnaires *30*
3.3.2 Détermination des points limites *35*
3.3.3 Étude de la sensibilité paramétrique *37*
3.3.4 Étude de la stabilité des états stationnaires (stabilité dynamique) *40*
3.4 RESULTATS DETAILLES DE L'APPLICATION DE LA METHODOLOGIE DE STABILITE THERMIQUE SUR LE REACTEUR PISTON-DISPERSION 43
3.4.1 Étude des états stationnaires (stabilité stationnaire) *43*
3.4.2 Étude de la stabilité des états stationnaires (stabilité dynamique) *49*
3.4.3 Construction des cartographies stabilité/instabilité *53*

CONCLUSION **57**

PARTIE II : APPLICATION DE LA METHODOLOGIE DE STABILITE THERMIQUE A UN PROCEDE INDUSTRIEL **59**

4 ÉTAT DE L'ART **61**

4.1 CHOIX DU PROCEDE 61
4.1.1 Généralités sur le raffinage *61*
4.1.2 Les différents types de charges *62*
4.1.3 Besoin de conversion des charges lourdes *63*
4.1.4 Les procédés de traitement des charges lourdes *66*
4.2 PROCEDES A LIT BOUILLONNANT 71
4.2.1 Description du procédé *71*
4.2.2 Caractérisation des produits pétroliers lourds *73*
4.2.3 Les réactions de conversion des charges lourdes *76*
4.2.4 Les variables opératoires *79*
4.2.5 Le catalyseur *81*
4.2.6 Modélisation de l'hydroconversion des résidus *82*
4.3 CONCLUSION 104

5 MODELISATION DU REACTEUR A LIT BOUILLONNANT A L'ECHELLE PILOTE **107**

5.1 DESCRIPTION DE L'UNITE PILOTE 107
5.2 DESCRIPTION DES DONNEES EXPERIMENTALES 108
5.3 HYPOTHESES GENERALES DU MODELE A L'ECHELLE PILOTE 111
5.4 DESCRIPTION DE LA CHARGE 112
5.4.1 Nombre moyen de carbone et d'hydrogène *113*
5.4.2 Température d'ébullition et température critique *114*
5.4.3 Densité *115*
5.4.4 Capacités calorifiques du gaz et du liquide *115*
5.4.5 Enthalpie de vaporisation *116*
5.4.6 Équilibre gaz-liquide *116*
5.4.7 Chaleurs de réaction *117*
5.5 HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR PILOTE 117
5.5.1 Hydrodynamique du solide (expansion du lit) *117*
5.5.2 Taux de rétention gaz *121*
5.5.3 Taux de rétention liquide *123*
5.6 BILANS DE MATIERE ET THERMIQUE DU REACTEUR 123
5.7 ÉQUIPEMENTS DE L'UNITE PRIS EN COMPTE DANS LE SIMULATEUR DE L'UNITE PILOTE 125
5.7.1 Séparateur inter-étage *125*
5.7.2 Coquilles chauffantes des réacteurs R1 et R2 ..... *126*
5.8 SCHEMAS REACTIONNELS D'HYDROCONVERSION DES RESIDUS 127
5.8.1 Calage du modèle : données de base et paramètres à caler *127*
5.8.2 Schéma réactionnel initial et résultats de calage *130*
5.8.3 Schéma réactionnel final retenu, résultats du calage et validation *133*
5.8.4 Résultats complémentaires *136*
5.9 CONCLUSION 147

6 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE PILOTE 149

6.1 CALCUL DES COURBES DES ETATS STATIONNAIRES 149
6.2 PARAMETRES ETUDIES 152
6.3 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE PILOTE LORS DE LA VARIATION DE LA PRESSION 152
6.4 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE PILOTE LORS DE LA VARIATION DU DEBIT DE CHARGE 159
6.5 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE PILOTE LORS DE LA VARIATION DU DEBIT DE RECYCLE 160
6.6 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE PILOTE LORS DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE LA CHARGE 162
6.7 ÉTUDE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR 166
6.8 CONCLUSION 167

7 MODELISATION DU REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE D'HYDROCONVERSION DES CHARGES LOURDES. 169

7.1 DESCRIPTION DE L'UNITE INDUSTRIELLE 169
7.2 MODELE DE REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE 170
7.2.1 Description de la charge 170
7.2.2 Chimie 171
7.2.3 Hydrodynamique 171
7.2.4 Bilan de matière dans le réacteur 171
7.2.5 Bilan thermique dans le réacteur 172
7.2.6 Conditions limites 173
7.2.7 Système de régulation 173
7.2.8 Géométrie du réacteur 173
7.2.9 Calage du modèle de réacteur de l'unité industrielle 173
7.3 CONCLUSION 176

8 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE 177

8.1 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE LORS DE LA VARIATION DE LA PRESSION 178
8.2 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE LORS DE LA VARIATION DU TAUX DE RECYCLE 182
8.3 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE LORS DE LA VARIATION DU DEBIT DE CHARGE 183
8.4 ÉTUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU PREMIER REACTEUR DE L'UNITE INDUSTRIELLE LORS DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE LA CHARGE 185

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 187

REFERENCES 191

Table des figures

Figure 1-1 : Répartition des sites Seveso "Seuil Bas" et Seveso "Seuil Haut" (ICPE AS) au 31/12/2008 en France [3]. 8
Figure 2-1 : Diagramme de stabilité représentant la zone d'emballement dans le réacteur par rapport à la réactivité en fonction de l'exothermicité [24]. 12
Figure 2-2 : Localisation de la région d'emballement thermique par rapport aux deux types de réacteurs : CSTR, PFR [25]. 13
Figure 2-3 : Diagramme de Semenov expliquant l'évolution de la puissance de refroidissement et de la puissance libérée par une réaction chimique en fonction de la température au sein du réacteur. 15
Figure 2-4: a) Diagramme de van Heerden comparant les chaleurs échangées et générées par le système en fonction de la température du réacteur [59], b) Influence du changement du débit volumique et de la température du réacteur sur le comportement du réacteur [59]. 16
Figure 2-5 : a) Courbe des états stationnaires représentée par la température d'entrée du réacteur en fonction de la température du réacteur. b) Interprétation des différents états par le diagramme de van Heerden [63]. 17
Figure 2-6: Comparaison entre les lieux des états stationnaires déterminées à l'aide d'un modèle et expérimentalement [64]. 18
Figure 2-7 : a) Évolution de la température lors des perturbations au cours du temps, b) Évolution de la valeur du débit volumique au cours du temps [64]. 19
Figure 2-8 : a) Effets de la variation du coefficient de Stanton St_H sur l'allure des courbes des états stationnaires c) Effets de la variation du nombre de Damköhler Da sur l'allure des courbes des états stationnaires [(b) et (d)] projection des zones de multiplicité des états stationnaires sur des cartographies de stabilité [62]. 20
Figure 2-9 : Signification des différents termes adimensionnels [67]. 21
Figure 2-10 : Schéma représentant la sensibilité du paramètre θ par rapport au paramètre B. a) absence de point limite, b) présence de point limite [67]. 22
Figure 2-11 : Sensibilité normalisée du paramètre θ par rapport à plusieurs paramètres Φ [66]. 23
Figure 3-1 : Réacteur piston-dispersion muni d'un échangeur interne. 28
Figure 3-2 : a) Courbe des lieux des états stationnaires sans points limites déterminée par la méthode de Newton-Raphson, b) Courbe des lieux des états stationnaires avec points limites déterminée par la méthode de Newton-Raphson. 31
Figure 3-3 : Courbe des états stationnaires présentant des points limites déterminée par la méthode de régulation. 32
Figure 3-4 : Schéma représentant les limitations des deux méthodes lors de la détermination de la courbe des lieux des états stationnaires. . 32
Figure 3-5 : Longueur d'arc au voisinage d'un point limite. 33
Figure 3-6 : Courbe des lieux des états stationnaires déterminée par la méthode de continuation basée sur la pseudo longueur d'arc. 34
Figure 3-7 : Réseau des courbes des états stationnaires obtenu par variation d'un paramètre d'entrée donné. 35
Figure 3-8 : Courbe des états stationnaires présentant une zone de multiplicité des états stationnaires. 36
Figure 3-9 : Détermination des points limites d'une courbe des états stationnaires par la méthode de décomposition en valeurs singulières, a) courbe des états stationnaires, b) courbe des valeurs singulières en fonction de la température maximale. 37
Figure 3-10 : Détermination des points limites d'une courbe des états stationnaires par la méthode de décomposition en valeurs singulières, a) courbe des états stationnaires, b) courbe des valeurs singulières en fonction de la température maximale. 37
Figure 3-11 : Sensibilités normalisées de la température maximale (T_{max}) par rapport aux principaux paramètres du procédé en fonction de la température de refroidissement (T_C). Φ sont les paramètres évalués : (E_a) énergie d'activation, (k) facteur pré-exponentielle, (A_w) surface d'échange, (u_l) vitesse de la phase, (Cp) capacité calorifique de la phase, (ΔH_r) enthalpie de réaction et (D_{ax}) coefficient de dispersion axiale. 39
Figure 3-12 : Courbe des états stationnaires ne présentant pas de zone sensible. 39
Figure 3-13 : a) Localisation de l'état stationnaire simulé sur la courbe des états stationnaire. b) Simulation dynamique de l'état stationnaire. 40
Figure 3-14 : Zones caractérisées par le mode de stabilité ou d'instabilité. Zone 3 instable stationnairement zones 3, 4 et 5 instables dynamiquement. 41

Figure 3-15 : Diagramme de phases Température vs Concentration des différentes zones de la courbe des états stationnaires de la Figure 3-14. 42
Figure 3-16 : Représentation de la courbe des états stationnaires par rapport à la température maximale (T_{max}) en fonction de la température de refroidissement (T_c). 44
Figure 3-17: Réseau des courbes des états stationnaires pour un débit volumique compris entre 0.073 et 1.015 L/h. 45
Figure 3-18: Réseau des courbes des états stationnaires pour des débits volumiques supérieures à 1.015 L/h. 45
Figure 3-19: Lieu des états stationnaires pour un débit volumique de 1.051 L/h. Profils thermiques et de concentration pour 5 états stationnaires différents a) localisation de l'état stationnaire sur la courbe, b) Profil thermique axial tout le long du réacteur, c) Profil de concentration tout le long du réacteur. 46
Figure 3-20 : Étude de la sensibilité paramétrique de la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.367 L/h. 47
Figure 3-21 : Étude de la sensibilité paramétrique de la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.181 L/h. 48
Figure 3-22 : Localisation des zones de multiplicité des états stationnaires sur la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.583 L/h. 48
Figure 3-23 : Simulation dynamique de deux états stationnaires avec un débit de 0.583 L/h. a) Évolution de la température maximale au cours du temps lors de la simulation du Cas 1, b) Évolution de la température maximale au cours du temps lors de la simulation du Cas 2. 49
Figure 3-24 : Localisation de la zone d'instabilité dynamique sur les courbes des états stationnaires. 50
Figure 3-25: Découpage de la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.583 L/h par rapport à l'étude du spectre des valeurs propres. 50
Figure 3-26 : Bifurcation de Hopf. 52
Figure 3-27 : Simulation dynamique du cycle limite à la bifurcation de Hopf. 52
Figure 3-28 : Construction de la cartographie "Stabilité/Instabilité". a) Courbes des états stationnaires. b) Cartographie stabilité/instabilité stationnaire. 53
Figure 3-29: Cartographie Stabilité/Instabilité stationnaires par rapport au débit volumique. 54
Figure 3-30 : Cartographies de stabilité/instabilité du procédé d'hydrotraitement du gazole représentant les zones de multiplicité des états stationnaires et les zones de sensibilité paramétrique par rapport aux paramètres du procédé; a) la composition de la charge en fonction de la température de refroidissement, b) la LHSV en fonction de la température de refroidissement [77]. 55
Figure 4-1: Schéma de distillation du pétrole brut [1]. 61
Figure 4-2 : Rendements des bruts en produits pétroliers [83]. 63
Figure 4-3 : Évolution de la demande du marché mondial en produits pétroliers [87]. 64
Figure 4-4 : Répartition des réserves de bruts non conventionnels [90]. 65
Figure 4-5 : Spécification de teneur maximale en soufre dans l'essence (sept 2010) [93]. 66
Figure 4-6 : Spécifications de teneur maximale en soufre dans le diesel (sept 2010) [93]. 66
Figure 4-7 : Schéma simplifié du procédé à lits fixes Hyvahl [98]. 68
Figure 4-8 : Schéma simplifié du procédé à lit mobile de Shell [99]. 69
Figure 4-9 : Les différents types de réacteurs d'hydroconversion [80]. 70
Figure 4-10 : Schéma simplifié du procédé H-Oil [89]. 71
Figure 4-11 : Schéma du réacteur à lit bouillonnant triphasique [106]. 72
Figure 4-12 : Schéma de fractionnement des résidus selon la méthode IFPEN. 73
Figure 4-13 : Illustration du modèle de structure des asphaltènes de type continental [108]. 74
Figure 4-14 : Illustration du modèle de structure des asphaltènes de type archipel [92]. 74
Figure 4-15 : Réactions d'hydrotraitement catalytiques [115]. 76
Figure 4-16 : Réactions de craquage thermique, d'hydrocraquage et d'hydrogénation [115]. 77
Figure 4-17 : Effet du temps de réaction sur la conversion [125]. 79
Figure 4-18 : Effet de la température sur la conversion [125]. 79
Figure 4-19 : Effet de la concentration de catalyseur sur la conversion [128]. 80
Figure 4-20 : Effet de la température sur la conversion [128]. 80

Figure 4-21 : Effet de la concentration de catalyseur sur la conversion [128]. 81
Figure 4-22 : Effet de la pression totale sur la conversion [128]. 81
Figure 4-23 : Accessibilité de la phase active dans un catalyseur bimodal [89]. 82
Figure 4-24 : Relation entre les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à lit bouillonnant et ses performances. 83
Figure 4-25 : Effet du débit de gaz sur la porosité du lit pour des températures de 20 et 100°C, un débit liquide de 0.7cm/s et une pression de 75 bars. 85
Figure 4-26 : Effet du débit de gaz sur la porosité du lit pour des températures de 20 et 100°C, un débit liquide de 0.7cm/s et une pression de 150 bars. 86
Figure 4-27 : Base du modèle hydrodynamique de Schweitzer et al. [155]. 87
Figure 4-28 : Comparaison des données expérimentales et celles calculées par le modèle pour une injection de traceur [155]. 88
Figure 4-29 : Validation du coefficient de dispersion axiale trouvé par la corrélation et expérimentalement – à gauche pour la zone catalytique et à droite pour la zone colonne à bulles [155]. 88
Figure 4-30: Schéma réactionnel de Qader et Hill [157]. 89
Figure 4-31: Schéma réactionnel de Callejas et Martinez [158]. 90
Figure 4-32: Schéma réactionnel de Aboul-Gheit [162]. 91
Figure 4-33: Schéma réactionnel de Yui et Sanford [163]. 91
Figure 4-34: Schéma réactionnel de Orochko et al. [164]. 92
Figure 4-35 : Schéma réactionnel de Botchwey et al. [165]. 93
Figure 4-36 : Schéma réactionnel proposé par Botchwey [166]. 94
Figure 4-37: Schéma réactionnel de Aoyagi et al. représenté par Ancheyta et al. [167]. 94
Figure 4-38 : Schéma cinétique pour l'hydrocraquage des résidus proposé par Mosby et al. [116]. 95
Figure 4-39 : Modèle cinétique de Sanchez et al. [169]. 96
Figure 4-40 : Schéma réactionnel de l'hydrocraquage des charges lourdes pris en compte par Matos et Guirardello [180]. 100
Figure 4-41 : Schéma réactionnel proposé par Schweitzer et al. [155]. 101
Figure 4-42 : Comparaison des rendements et de la conversion calculés par le modèle et expérimentaux [155]. 103
Figure 5-1 : Schéma de l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes [106]. 108
Figure 5-2 : Schéma de principe du réacteur de l'unité pilote. 108
Figure 5-3 : Distillation simulée de la charge Oural complétée par une courbe de tendance. 114
Figure 5-4 : La compacité du sédiment le long du réacteur. 120
Figure 5-5 : Représentation schématique du mouvement du catalyseur en expansion entre les tranches prises en compte pour la discrétisation du bilan de matière du solide. 121
Figure 5-6 : Schéma représentant le réacteur, les mesures de température et le système de chauffe. 127
Figure 5-7 : Comparaison entre les températures de paroi des deux réacteurs de l'unité pilote expérimentales et trouvées par simulation de la condition 5 pour le 1er réacteur à gauche et le réacteur 2ème à droite. 129
Figure 5-8 : Comparaison entre les températures de paroi du réacteur expérimentales et trouvées par simulation de la condition 6 pour le 1er réacteur à gauche et le 2ème réacteur à droite. 129
Figure 5-9 : Schéma réactionnel d'hydroconversion des charges RSV et HCO initial. 130
Figure 5-10: Résultats du calage modèle; Rendement de chaque coupe. 132
Figure 5-11: Résultats du calage modèle; Teneur en hydrogène de chaque coupe. 132
Figure 5-12: Résultats du calage modèle; Conversion de la coupe VR (540°C+). 132
Figure 5-13: Résultats du calage modèle; Consommation d'hydrogène. 132
Figure 5-14 : Distribution SARA des charges utilisées pour l'expérimentation et rappel de la structure de rendements et rapports H/C des charges RSV et HCO. 133
Figure 5-15: Schéma réactionnel d'hydroconversion des charges lourdes final. 134
Figure 5-16: Résultats du calage modèle; Rendement de chaque coupe. 136
Figure 5-17: Résultats du calage modèle; Teneur en hydrogène de chaque coupe. 136
Figure 5-18: Résultats du calage modèle; Conversion de la coupe VR (540°C+). 136

Figure 5-19: Résultats du calage modèle; Consommation d'hydrogène. 136
Figure 5-20 : Profils de température le long du réacteur, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 137
Figure 5-21 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du réacteur. 137
Figure 5-22 : Effet de la vitesse liquide sur l'expansion du solide dans le réacteur : a) Taux de recycle nul, b) Taux de recycle de 40. 138
Figure 5-23 : Pression partielle de l'hydrogène le long du 1er réacteur. 138
Figure 5-24 : Profils de la vitesse superficielle gaz, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 139
Figure 5-25 : Profils de la vitesse superficielle liquide, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 139
Figure 5-26 : Profils de concentration de la coupe VR, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 140
Figure 5-27 : Profils de concentration de la coupe VGO, en bleu dans le premier réacteur – en rouge dans le deuxième réacteur. 141
Figure 5-28 : Profils de concentration de la coupe GO, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 141
Figure 5-29 : Profils de concentration de la coupe Naphta, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 141
Figure 5-30 : Profils de concentration de la coupe gaz, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 142
Figure 5-31 : Profils de concentration de l'hydrogène, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur. 142
Figure 5-32 : Vitesses de formation et de disparition de la coupe VGO, à gauche dans le 1er réacteur – à droite dans le 2ème réacteur. 142
Figure 5-33 : Variation des rendements de chaque coupe par rapport à la conversion 540°C+. 143
Figure 5-34 : Effet de la conversion 540°C+ par rapport à la variation du débit de recycle. 144
Figure 5-35 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 3 kg/h. 145
Figure 5-36 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 75 kg/h. 145
Figure 5-37 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du 1er réacteur pour des coefficients de transfert gaz/liquide de 0.05 et 0.005 s^{-1}. 146
Figure 5-38 : Pression partielle de l'hydrogène le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 3 kg/h. 146
Figure 5-39 : Pression partielle de l'hydrogène le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 75 kg/h. 146
Figure 5-40 : Profil de concentration de la coupe VR pour un débit de recycle de 3 kg/h dans le 1er réacteur. 147
Figure 5-41 : Profil de concentration de la coupe VR pour un débit de recycle de 75 kg/h dans le 1er réacteur. 147
Figure 6-1 : Stabilité du système de régulation par rapport au paramètre "K". 151
Figure 6-2 : Stabilité du système de régulation par rapport au paramètre "τ_i". 151
Figure 6-3 : Évolution de la température moyenne en fonction du temps lors du changement des paramètres de régulation. 151
Figure 6-4 : Courbe des états stationnaires pour une pression de 160 bars. 153
Figure 6-5 : Réseau des courbes des états stationnaires pour différentes pressions. 153
Figure 6-6 : Localisation des zones d'instabilité dynamique sur les courbes des états stationnaires. 154
Figure 6-7 : Simulation dynamique de l'état stationnaire I. 155
Figure 6-8 : Courbe des états stationnaires pour une pression de 160 bars. 155
Figure 6-9 : Détermination des valeurs singulières pour chaque état stationnaire en fonction de sa température moyenne. 155
Figure 6-10: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression avec une charge RSV/HCO de 100/00. 156
Figure 6-11 : Suivi de l'évolution des perturbations d'un état stationnaire stable du système dans un diagramme de phase. 157
Figure 6-12 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression avec un coefficient de transfert côté air U_{air} =10 W/m²/K. 158
Figure 6-13: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression avec une charge RSV/HCO de 85/15 et un coefficient de transfert côté air U_{air} =10W/m²/K. 159
Figure 6-14 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de charge. 160
Figure 6-15 : Profil de température le long du réacteur. 161
Figure 6-16 : Profil de concentration le long du réacteur. 161
Figure 6-17: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de recycle. 162
Figure 6-18 : Consommation d'hydrogène pour différentes compositions de charges. 163
Figure 6-19: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la composition de la charge avec un coefficient de transfert coté air U_{air}=4 W/m²/K. 164

Figure 6-20 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour changement de la composition de la charge pour un coefficient de transfert coté air U_{air}=20 W/m^2/K. 165
Figure 6-21 : Localisation des points stationnaires A et B sur la cartographie de stabilité. 166
Figure 6-22 : Profil de température du test de stabilité du point stationnaire A. 166
Figure 6-23 : Profil de température du test de stabilité du point stationnaire B. 166
Figure 6-24 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote représentant le changement de conditions opératoires lors de l'emballement thermique. 167
Figure 7-1 : Schéma simplifié de l'unité industrielle d'hydroconversion des charges lourdes. 169
Figure 7-2 : Schémas du réacteur de l'unité industrielle à gauche et de l'unité pilote à droite. 170
Figure 7-3 : Schéma réactionnel du réacteur de l'unité industrielle. 171
Figure 7-4 : Effet de la variation du coefficient de dispersion axiale du liquide sur le profil de température du réacteur industriel. 174
Figure 7-5 : Effet de la vaporisation sur le profil de température du réacteur industriel. 174
Figure 7-6 : Taux de rétention gaz, liquide et solide : a) dans le réacteur de l'unité industrielle, b) dans le réacteur de l'unité pilote. 175
Figure 8-1 : Détermination des zones de stabilité/instabilité sur la courbe des états stationnaires pour une pression de 180 bars. 178
Figure 8-2 : Détermination des valeurs singulières pour chaque état stationnaire en fonction de sa température moyenne. 179
Figure 8-3 : Réseau des courbes des états stationnaires lors de la variation de la pression. 179
Figure 8-4 : Détermination de la zone d'instabilité dynamique sur chaque courbe des états stationnaires. 180
Figure 8-5 : Cartographie de la stabilité thermique du 1e réacteur de l'unité industrielle pour la variation de la pression. 181
Figure 8-6 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression. 181
Figure 8-7 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité industrielle pour la variation du taux de recycle. 182
Figure 8-8 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de recycle. 183
Figure 8-9 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unté industrielle pour la variation du débit de charge. 184
Figure 8-10 : Variation de la conversion du résidu en fonction du débit de charge. 184
Figure 8-11 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de charge. 185
Figure 8-12 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la composition de la charge. 186
Figure 8-13 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité industrielle pour la variation de la composition de la charge. 186

Table des tableaux

Tableau 3-1 : Analyse des valeurs propres de la Figure 3-14. 41
Tableau 3-2 : Conditions opératoires de base du réacteur piston-dispersion. 43
Tableau 3-3 : Tableau illustrant le comportement de chaque tranche de la courbe des états stationnaires après l'étude de la stabilité dynamique. 51
Tableau 4-1: Propriétés des quelques bruts selon leur origine [83]. 63
Tableau 4-2 : Réserves mondiales en bruts conventionnels et non-conventionnels [89] 65
Tableau 4-3 : Spécifications standard de teneur maximale en soufre dans l'essence (ppm) [94]. 66
Tableau 4-4 :Spécifications standard de teneur maximale en soufre dans le diesel (ppm) [94]. 66
Tableau 4-5 :Classification des procédés de conversion des charges lourdes [92]. 69
Tableau 4-6 : Comparaison des divers procédés d'hydroconversion des charges lourdes [80,89]. 70
Tableau 4-7 : Conditions opératoires du procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant [92,106,107]. 72
Tableau 4-8 : Méthodes analytiques pour la caractérisation chimique des résidus. 75
Tableau 4-9 : Méthodes analytiques pour la caractérisation colloïdale des résidus. 75
Tableau 4-10 : Performances des procédés d'hydroconversion en lit bouillonnant [83]. 78
Tableau 4-11 : Paramètres opératoires des expériences de Mosio-Mosiewski [128]. 79
Tableau 4-12 : Récapitulatif de l'influence des différents paramètres sur les caractéristiques hydrodynamiques (* : la pression a un double effet sur le transfert de masse dépendant des autres paramètres). 84
Tableau 4-13 : Conditions opératoires pour la validation du modèle hydrodynamique [107,155]. 86
Tableau 4-14 : Valeurs des paramètres estimés [155]. 88
Tableau 4-15 : Constantes cinétiques et énergies d'activations trouvées par Qader et al. [157]. 90
Tableau 4-16 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Callejas et al. [158,160,161]. 90
Tableau 4-17 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Aboul-Gheit et al. pour les deux types de catalyseurs [162]. 91
Tableau 4-18 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Yui et Sanford pour les deux types de charges [163]. 92
Tableau 4-19 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Orochko et al. pour les deux types de charges [164]. 92
Tableau 4-20 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Botchwey et al. [165]. 93
Tableau 4-21 : Paramètres cinétiques du modèle proposé [169]. 97
Tableau 4-22 : Conditions opératoires pour la validation du modèle cinétique [155]. 101
Tableau 4-23 : Caractéristiques des différents lumps des schémas cinétiques [155]. 101
Tableau 4-24 : Paramètres cinétiques optimisés [155]. 102
Tableau 5-1 : Caractérisation des charges utilisées par l'expérimentation [186] (*: non déterminé). 110
Tableau 5-2 : Conditions opératoires des deux réacteurs et performances des six conditions. 111
Tableau 5-3 : Caractérisation de la charge par rapport à la température d'ébullition des coupes. 113
Tableau 5-4 : Nombre de carbone et d'hydrogène dans les coupes de la charge Oural. 114
Tableau 5-5 : Températures d'ébullition moyennes et critiques des coupes. 115
Tableau 5-6 : Densité des différentes coupes de la charge. 115
Tableau 5-7 : valeurs des paramètres a, b et c de la corrélation pour le calcul des chaleurs latentes de vaporisation [190]. 116
Tableau 5-8 : Valeurs de coefficients de partage pour chaque coupe. 117
Tableau 5-9 : L'indice d'expansion n d'après Richardson-Zaki [154]. 118
Tableau 5-10 : Correspondance entre les valeurs du nombre d'Archimède et les valeurs limites du nombre de Reynolds pour les différents régimes d'écoulement 119
Tableau 5-11 : Paramètres opératoires et du modèle mesurés ou connus nécessaires pour le calage et la validation du modèle de réacteur de l'unité pilote. 127

Tableau 5-12 : Paramètres opératoires et du modèle non mesurés ou à caler nécessaires pour le calage et la validation du modèle de réacteur de l'unité pilote. 128
Tableau 5-13 : Stœchiométrie calculée à partir des formules brutes des coupes. 131
Tableau 5-14 : Stœchiométrie calculée à partir des formules brutes des coupes. 134
Tableau 5-15: Paramètres cinétiques de validation du modèle de réacteur. 135
Tableau 5-16 : Conditions opératoires de la simulation du bilan 6. 136
Tableau 5-17 : Conditions opératoires des simulations effectuées pour étudier la variation des rendements de coupe par rapport à la conversion 540°C+. 143
Tableau 5-18 : Valeurs des débits de recycle et taux de recycle pris en compte pour chaque simulation. 144
Tableau 5-19 : Conditions opératoires du 1er réacteur pour les simulations A et B avec différents coefficients de transfert gaz/liquide. 145
Tableau 6-1 : Conditions et paramètres opératoires de l'état stationnaire pour l'étude de stabilité du système de régulation. 150
Tableau 6-2 : Variation des paramètres pour l'étude de stabilité du 1er réacteur. 152
Tableau 7-1 : Différences de design entre le réacteur à lit bouillonnant de l'unité pilote et de l'unité industrielle. 170
Tableau 7-2 : Comparaison des rendements et conversion entre le réacteur de l'unité pilote et industrielle à iso-conditions (T, VVH et P). 175
Tableau 8-1: Variation des paramètres pour l'étude de stabilité du 1er réacteur industriel. 177

Nomenclature

Symboles		Unité
a_i	coefficient d'intégration	-
A	débit molaire total	mol/s
A_w	surface volumique d'échange	m^2/m^3
A_p	coefficient pré-exponentiel	-
C	concentration	mol/m3
C_i	concentration de l'espèce i	mol/m^3
C_i^g	concentration de l'espèce i dans le gaz	mol/m^3
C_i^l ou C_{HC}^l	concentration de l'espèce i ou l'hydrocarbure dans le liquide	mol/m^3
C_{H_2}	concentration de l'hydrogène	mol/m^3
C_{mp}	coefficient de compacité	-
Cp	capacité calorifique	J/kg/K
Cp_i^g	capacité calorifique gaz de l'espèce i	J/kg/K
Cp_i^l	capacité calorifique liquide de l'espèce i	J/kg/K
Cp^s	capacité calorifique du solide	J/kg/K
Cp^{met}	capacité calorifique du métal du réacteur	J/kg/K
Cp^{air}	capacité calorifique de l'air	J/kg/K
d_p	diamètre de la particule de solide	m
D	diamètre du réacteur	m
Da	nombre de Damköhler	-
D_{ext}	diamètre externe du réacteur	m
D_S	coefficient de dispersion solide	m^2/s
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale	m^2/s
D_{ax}^g	coefficient de dispersion axiale de la phase gaz	m^2/s
D_{ax}^l	coefficient de dispersion axiale de la phase liquide	m^2/s
E_a	énergie d'activation	J/mol
$\boldsymbol{f}$	vecteur des seconds membres	-
f_i	$i^{ème}$ second membre des équations différentielles	-

Symboles		Unité
f_i^l	fugacité du constituant i de la phase liquide	-
f_i^v	fugacité du constituant i de la phase gaz	-
F	débit massique	kg/h
F_{charge}	débit massique de la charge	kg/h
$F_{recycle}$	débit massique du recycle	kg/h
g	constante gravitationnelle	m^2/s
H_i	coefficient de Henry de l'espèce i	$Pa.m^3/mol$
$\boldsymbol{J}$	matrice Jacobienne du modèle	-
$\boldsymbol{J_{keller}}$	matrice Jacobienne complète incluant la fonction scalaire ψ	-
k	constante cinétique	-
k_{ref}	constante cinétique de référence	-
k_0	facteur de fréquence	s^{-1}
k_j	constante cinétique de la réaction j	-
$k_{j\,ref}$	constante cinétique de référence de la réaction j	-
k_{ij}^t	constante cinétique de l'espèce i dans la réaction thermique j	-
k_{ij}^c	constante cinétique de l'espèce i dans la réaction catalytique j	-
$k_l a$	coefficient de transfert gaz/liquide	s^{-1}
K_i	coefficient de partage du constituant i entre les phases liquide et vapeur	-
K	coefficient de régulation	-
L	débit molaire du liquide	mol/s
M_{cata}	masse du catalyseur	kg
M_{res}	masse molaire du résidu	kg/mol
n	ordre de réaction	-
OV	pourcentage de chauffe de la coquille chauffante	%
P	pression	Pa
P_i	pression de l'espèce i	Pa
P_i^{Sat}	pression de vapeur saturante du constituant i	Pa
P_t	pression totale	Pa
Q_{trans}	quantité de chaleur transférée	W
Q_{gen}	quantité de chaleur générée	W

Symboles		Unité
Q_i	puissance de chauffe de la coquille chauffante i	W
$Q_{\max}$	puissance de chauffe maximale de la coquille chauffante	W
r	vitesse de réaction	mol/s
r_{ij}^c	vitesse de réaction du processus catalytique de l'espèce i dans la réaction j	mol/s/kg cat
R	constante des gaz parfaits	J/mol/K
R_H	rapport des capacités calorifiques des deux phases dispersée et continue	-
s	paramètre de longueur d'arc	-
$s(T;\phi_j)$	sensibilité	-
$S(T;\phi_j)$	sensibilité normalisée	-
S_r	section du réacteur	m^2
S_{met}	surface de la paroi	m^2
t	temps	s
T ou T_R	température du réacteur	K
T_0	température du fluide dans le réacteur	K
T_r	température réduite	K
T_{ref}	température de référence	K
T_c	température de paroi ou de refroidissement	K
$Tc\,av$	température moyenne de paroi	K
T_c^*	température critique	°R
Tav	température moyenne	K
$T_{\max}$ ou $T\max$	température maximale	K
T_{amb}	température ambiante	K
$Tmix$	température d'entrée du liquide et du gaz	K
T_{cons}	température de consigne	K
T_{set_i}	température de consigne du thermocouple i	K
T_{w_i}	température du thermocouple i	K
T_b	température d'ébullition	K
u_l ou U_l	vitesse du liquide	m/s
U_{trans}	vitesse superficielle de transition du gaz	m/s
U_g	vitesse du gaz	m/s

Symboles		Unité
u_t	vitesse terminale de chute	m/s
u_s	vitesse de sédimentation	m/s
U_{pf}	vitesse du pseudo fluide	m/s
U_s°	vitesse terminale de chute d'une seule particule dans le pseudo fluide	m/s
U_g°	vitesse terminale d'une seule bulle dans le liquide	m/s
U	coefficient de transfert thermique	$W/m^2/K$
U_w	coefficient de transfert thermique à la paroi	$W/m^2/K$
U_{air}	coefficient de transfert thermique de l'air	$W/m^2/K$
$U_{i,j}$	$i^{ème}$ rang du $j^{ème}$ vecteur propre	-
U_i	$i^{ème}$ vecteur propre	-
v_{sg}	vitesse superficielle du gaz	m/s
v_{sl}	vitesse superficielle du liquide	m/s
V	débit molaire de gaz	mol/s
V_{df}	volume de la phase dense	m^3
V_{small}	vitesse linéaire des petites bulles de gaz	m/s
V_{small}^{ref}	vitesse linéaire des petites bulles de gaz par rapport à une condition de référence	m/s
V_R	volume du réacteur	m^3
$\boldsymbol{X}$	vecteur de perturbations	-
$\dot{X}$	vecteur de dérivées temporelles des perturbations	-
x_i	$i^{ème}$ variable du vecteur de perturbations	-
y	vecteur contenant toutes les variables	-
$\dot{y}$	dérivée du vecteur de variables par rapport à *s*	-
y_i	$i^{ème}$ variable du vecteur variable	-
$y_{i,s}$	$i^{ème}$ variable du vecteur variable stationnaire	-
y_i'	pourcentage massique de la coupe i	% pds
z	abscisse axiale	m
Z	fraction de compressibilité	-

Lettres grecques		**Unité**
ΔH_r	enthalpie de réaction	J/mol
$\Delta H_{r,j}$	enthalpie de la réaction j	J/mol
ΔH_{H_2}	enthalpie de l'hydrogène	J/mol
ΔH_j^c	enthalpie de la réaction j du processus catalytique	J/mol
ΔH_i^{vap}	enthalpie de vaporisation de l'espèce i	J/mol
ΔT_{ad}	augmentation de la température adiabatique	K
α	vecteur des paramètres ou paramètre unique	-
α_0 ou α_σ	vecteur des paramètres ou paramètre unique du modèle à l'état stationnaire	-
$\dot{\alpha}$	dérivée paramètre par rapport à *s*	-
α_i	paramètre de calage	-
ε	augmentation volumique relative	-
ε_{df}	taux de rétention de la phase dense	-
ε_g	taux de rétention du gaz	-
ε_l	taux de rétention du liquide	-
ε_s	taux de rétention du solide	-
ε_p	porosité du grain	-
ε_b	taux de rétention de la phase dense	-
ε_g^{trans}	taux de rétention du gas à l'état de transition	-
$\varepsilon_{trans}^{ref}$	taux de rétention du gas à l'état de transition par rapport à une condition de référence	-
ρ	masse volumique du fluide	kg/m^3
ρ_g	masse volumique du gaz	kg/m^3
ρ_l	masse volumique du liquide	kg/m^3
ρ_s	masse volumique du solide	kg/m^3
ρ_{res}	masse volumique du résidu	kg/m^3
ρ_{air}	masse volumique de l'air	kg/m^3
ρ_{met}	masse volumique du métal	kg/m^3
ρ_{pf}	masse volumique du pseudo fluide	kg/m^3
γ_i	coefficient d'activité du constituant i	-
λ_{ax}	conductivité thermique axiale	W/m/K
λ_i	i^{ème} valeur propre	-

Lettres grecques		Unité
ψ	fonction scalaire de longueur d'arc	-
θ	paramètre d'angle dans la méthode de continuation	-
ϕ_i	coefficient de fugacité du constituant i	-
$\boldsymbol{\Phi}$	vecteur contenant les paramètres d'entrée	-
μ_{ij}	coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j	-
$\mu_{H_2,j}$	coefficient stœchiométrique de l'hydrogène dans la réaction j	-
μ_l	viscosité du liquide	Pa/s
μ_{pf}	viscosité du pseudo fluide	Pa/s
ν_A, ν_B	coefficients stœchiométriques des composés A et B	-
τ	temps de séjour	s
τ_i	constante de temps du régulateur	-
τ_r	taux de recycle	-
δ	épaisseur de la couche d'air entre le réacteur et la coquille chauffante	m
δy	perturbation de la variable y	-
χ_{coupe}	rendement de chaque coupe	% pds

Abréviations		Unité
Im	partie imaginaire des valeurs propres	-
Re	partie réelle des valeurs propres	-
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor ou réacteur parfaitement agité	-
PFR	Plug Flow Reactor ou réacteur piston	-
IBP	Initial Boiling Point ou point d'ébullition initial	°C
FBP	Final Boiling Point ou point d'ébullition final	°C
VVH	Vitesse Volumique Horaire	h^{-1}
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity ou vitesse volumique horaire du liquide	h^{-1}
WHSV	Weight Hourly Space Velocity ou débit massique horaire	h^{-1}
sp gr	specific gravity ou densité du constituant	-
RSV	Résidu Sous Vide	-
VGO	Vacuum GasOil ou distillat sous vide	-
GO	GasOil ou gazole	-

Abréviations		**Unité**
MD	Middle Distillat ou distillat intermédiaire	-
HCO	heavy gasoil ou gazole lourd	-
LCO	light gasoil ou gazole léger	-
HT	HydroTreatment ou hydrotraitement	-
HC	HydroCracking ou hydrocraquage	-
HDN	Hydrodéazotation	-
HDS	Hydrodésulfuration	-
HDM	Hydrodémétallisation	-
$HDC_{540°C^+}$	conversion de la coupe 540°C+	%

Nombres adimensionnels		**Unité**
Ar	nombre d'Archimède	-
Fr_g	nombre de Froude	-
Re_t	nombre de Reynolds	-

Introduction générale

La sécurité est un enjeu majeur dans l'industrie chimique. En effet, beaucoup de procédés chimiques mettent en œuvre des réactions exothermiques. Le contrôle de la température du milieu réactionnel est alors essentiel, non seulement pour assurer la productivité du procédé mais aussi pour garantir son fonctionnement sûr. L'augmentation non contrôlée de la température du milieu réactionnel peut conduire à un emballement thermique. Les conséquences de ce phénomène sont diverses : augmentation des vitesses de réaction, déclenchement de réactions secondaires indésirables, augmentation de la pression, la décomposition de produits, jusqu'à des conséquences plus graves telles que des pertes matérielles voire humaines. Ainsi, pour tout type de procédé fortement exothermique, il est nécessaire de réaliser une étude permettant d'établir, sur des bases scientifiques, les éléments suivants :

- le dimensionnement d'équipements permettant l'extraction de chaleur du système réactionnel,
- le domaine de conditions opératoires sûres du procédé,
- l'identification des paramètres critiques du procédé du point de vue emballement thermique,
- la prédiction des conséquences en cas de dérive des paramètres opératoires du procédé.

L'étude permettant d'établir les éléments listés ci-dessus constitue l'analyse de stabilité thermique du système réactionnel. Dans la littérature, plusieurs approches ont été abordées afin de déterminer les zones de stabilité du réacteur en fonction des paramètres d'entrée du système. Il n'existe pas d'exemples montrant une méthodologie générale permettant une étude complète de stabilité thermique pour un système réactionnel complexe, mettant en jeu plusieurs phases avec des écoulements non idéaux. En conséquence, l'objectif de cette thèse consiste à mettre en place une méthodologie générale pour aborder l'étude de stabilité thermique des réacteurs chimiques que ça soit à échelle pilote ou à l'échelle industrielle.

Ce travail de thèse a **deux aspects principaux** : le premier concerne le développement de la méthodologie de stabilité thermique qui doit être applicable à des systèmes réactionnels complexes; le deuxième concerne l'application de la méthodologie à un cas qui soit représentatif de la réalité industrielle.

Les enjeux de la **première partie** reposent principalement sur l'étude et l'évaluation de diverses méthodes d'étude de stabilité proposées dans la littérature. Ces méthodes découlent aussi bien du domaine du génie de la réaction chimique que de la stabilité de systèmes dynamiques. Ainsi il a été nécessaire d'étudier des notions sur l'équilibre et la théorie des perturbations qui reposent sur des concepts assez mathématiques très peu utilisés dans le domaine du génie chimique.

Les enjeux de la **deuxième partie** sont notamment le choix d'un procédé qui représente bien un cas industriel et le modéliser de la manière la plus fidèle possible. La méthodologie d'étude de stabilité qui découlera de la première partie de la thèse sera alors appliquée à ce procédé.

Dans un but de clarté de déroulement de la stratégie adoptée au cours de cette thèse, nous avons alors choisi de décomposer ce manuscrit en ces deux grandes parties.

Dans la **première partie du manuscrit**, la méthodologie de stabilité thermique des réacteurs est décrite. Les différentes approches de stabilité des réacteurs industriels sont exposées dans le premier et deuxième chapitre. La construction de la méthodologie d'étude de stabilité thermique ainsi que son

application à un réacteur simple piston-dispersion est réalisée dans le troisième chapitre. Ceci permet d'illustrer les différentes approches (génie de la réaction chimique et stabilité de systèmes dynamiques) mises en œuvre dans la méthodologie. Bien que cet exemple ne corresponde pas à une véritable réalité industrielle, il permet de montrer le potentiel et les limitations de chaque méthode citée.

Dans la **deuxième partie du manuscrit**, l'ensemble de la méthodologie est appliqué à un procédé existant. Le choix du procédé s'est porté sur l'hydroconversion des résidus sous vide (RSV) en lit bouillonnant. Effectivement, ce procédé très exothermique représente aussi une complexité importante du point de vue de fonctionnement hydrodynamique du réacteur, caractérisation chimique des charges et voies réactionnelles. Il est donc un choix ambitieux mais bien représentatif du type de procédé auquel la méthodologie devra s'adresser. L'étude a été appliquée aussi bien à l'échelle pilote qu'à l'échelle industrielle. Pour l'unité pilote de l'IFPEN un emballement thermique a été observé lors d'une expérimentation, il s'agit alors d'un cas d'étude intéressant et bien représentatif de procédé auquel la méthode doit être appliquée.

La deuxième partie du manuscrit démarre alors avec le quatrième chapitre où sont reportés une introduction au raffinage et quelques concepts généraux sur l'origine du pétrole, permettant de mieux comprendre les différences structurales des différents bruts. Une étude bibliographique a été réalisée qui décrit aussi bien les procédés de conversion des charges lourdes ainsi que la caractérisation de ces charges. Nous avons détaillé les différentes réactions de conversion se produisant dans ces procédés et l'influence des variables opératoires sur les performances du réacteur. Ensuite sont exposés : une revue des modèles qui décrivent l'hydrodynamique des réacteurs en lit bouillonnant, puis les schémas réactionnels et les études cinétiques proposés dans la littérature pour ces systèmes réactionnels.

Un modèle dynamique complet de l'unité pilote d'hydroconversion de résidus en lit bouillonnant est développé dans le cinquième chapitre. Ce modèle décrit au mieux la complexité de l'hydrodynamique des deux réacteurs de l'unité pilote tout en s'appuyant sur les schémas réactionnels décrits dans la littérature. Ensuite, la validation du modèle est réalisée à l'aide de données expérimentales obtenues pour des conditions opératoires industrielles. Ce modèle est une étape primordiale pour l'application de la méthodologie d'étude de stabilité thermique du procédé.

Dans le sixième chapitre, l'étude de la stabilité thermique est appliquée au premier réacteur de l'unité pilote d'hydroconversion de résidus de IFPEN. C'est dans ce 1er réacteur où la majorité de la conversion de la charge se produit, alors pour notre étude c'est le réacteur le plus intéressant car il présente le plus fort risque d'emballement thermique.

Dans le septième chapitre, le modèle de réacteur de l'unité pilote a servi de base pour développer le modèle de réacteur de l'unité industrielle. Sur la base de données publiées dans la litérature, pour le modèle industriel nous avons principalement modifié le fonctionnement en mode adiabatique et le système de contrôle de température du milieu réactionnel. Dans le huitième chapitre, l'étude de la stabilité thermique du réacteur de l'unité industrielle a été effectuée. De plus une comparaison des domaines de stabilité entre le réacteur de l'unité pilote et celui de l'unité industrielle est effectuée.

Enfin, les conclusions et perspectives des résultats obtenus sont exposées.

PARTIE I : METHODOLOGIE POUR L'ETUDE DE STABILITE

Introduction

Le concept de sûreté d'un système ou d'un procédé consiste à assurer la sécurité, la fiabilité, la disponibilité, la durabilité, la maintenabilité ou des combinaisons de ces aptitudes.

Parmi les risques majeurs pouvant se produire au niveau des procédés industriels se trouve l'emballement de réaction ou l'emballement thermique. L'emballement thermique est la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte. Les conséquences de cette perte de contrôle se traduisent par :

- L'augmentation de la vitesse des réactions chimiques.
- L'apparition de réactions secondaires indésirables, le plus souvent des réactions de décomposition du mélange réactionnel.
- L'augmentation de la pression totale engendrée soit par l'accroissement de la pression de vapeur saturante du mélange réactionnel en fonction de l'élévation de température, soit par la production de gaz incondensables de décomposition, soit simultanément par les deux processus.

L'évaluation des risques d'une installation chimique implique deux démarches complémentaires. La première intitulée analyse de risque, permet d'identifier les dangers et d'en estimer la probabilité. Elle nécessite une définition précise de l'installation analysée portant tant sur les produits que sur les procédés exploités dans son environnement, un inventaire méthodologique des dangers s'appuyant sur une méthodologie appropriée et une estimation de la probabilité d'apparition d'un événement redouté. La seconde démarche est constituée par la modélisation des conséquences dans le but d'évaluer la gravité de chaque événement envisagé, soit par une approche empirique appuyée sur un examen *a posteriori*, soit par une approche physique développée *a priori*, expérimentalement et/ou théoriquement.

1 Généralités

La sécurité dans l'industrie chimique est devenue, avec la prise de conscience face aux risques, un domaine incontournable. Cette prise de conscience, qui n'évolue malheureusement qu'au fur et à mesure des accidents industriels (grands incendies, explosions, pollutions etc...), suit par ailleurs les avancées technologiques. Chaque activité, de toute nature que ce soit, engendre des risques plus ou moins prononcés pour l'homme, ses biens et l'environnement qui l'entoure. Afin de minimiser l'occurrence de ces risques et ses conséquences, des nouvelles normes et des législations sont apparues. Ses normes sont des référentiels destinées à harmoniser l'activité du secteur. D'après l'ISO (International Organization for Standardization) et le CEI (Commission Electrotechnique Internationale), une norme est :

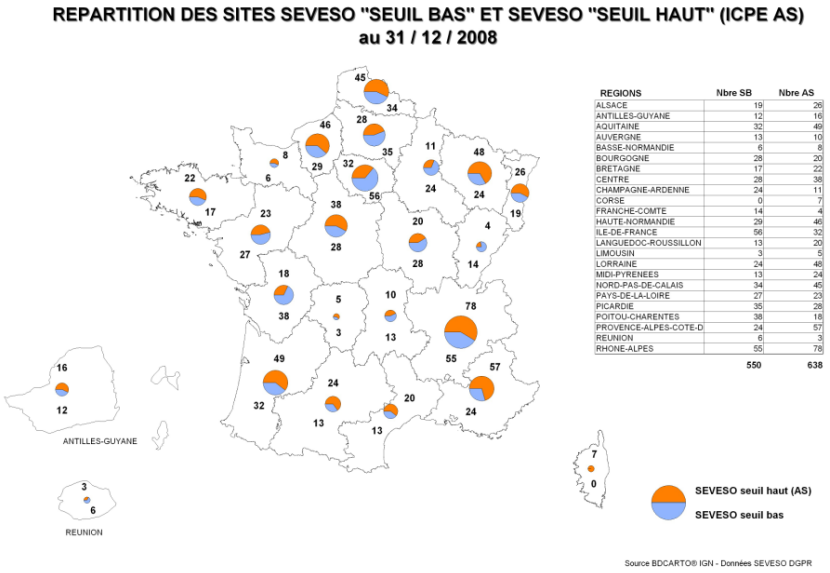
"Document établi par consensus et approuvé par un organisme reconnu, qui fournit, pour des usages communs et répétés, des règles, des lignes directrices ou des caractéristiques, pour des activités ou leurs résultats garantissant un niveau d'ordre optimal dans un contexte donné" [1].

1.1 Processus de certification

Un processus de certification est mis au point afin de s'assurer du respect des normes élaborées. La production de normes internationales dans les domaines industriels et commerciaux est assurée par des organismes internationaux comme l'ISO. La certification est à la charge d'organismes certificateurs tiers (comme exemple l'AFNOR en France) accrédités par des comités nationaux d'accréditation (COFRAC en France). Dans le cadre de la sécurité et de la maîtrise des risques, une norme est prise en compte. La norme ISO 14001 (2004) [2], décrit les exigences relatives à un système de management de l'environnement et vise à maîtriser les risques environnementaux liés aux activités de l'organisme. Les normes et les référentiels définissent une méthodologie de travail ainsi qu'un système de management pour faire face aux risques et accidents rencontrés au sein des organismes et des entreprises. Un concept de sécurité plus spécifique au monde industriel sera expliqué dans le prochain paragraphe. Il concerne les réglementations et les préventions adaptées aux procédés industriels.

1.2 Prévention de risques des catastrophes industrielles

En 1976, l'émotion suscitée par le rejet accidentel de dioxine sur la commune de SEVESO en Italie a incité les états européens à se doter d'une politique commune en matière de prévention des risques industriels majeurs. En 1982 la directive SEVESO a été établie. Les sites industriels sont classés SEVESO en fonction de leur activité et du risque que représente leur activité. La Figure 1-1 représente le nombre de sites industriels classés SEVESO en France.



REGIONS	Nbre SB	Nbre AS
ALSACE	19	26
ANTILLES-GUYANE	12	16
AQUITAINE	32	49
AUVERGNE	13	10
BASSE-NORMANDIE	6	8
BOURGOGNE	28	20
BRETAGNE	17	22
CENTRE	28	38
CHAMPAGNE-ARDENNE	24	11
CORSE	0	7
FRANCHE-COMTE	14	4
HAUTE-NORMANDIE	29	46
ILE-DE-FRANCE	56	32
LANGUEDOC-ROUSSILLON	13	20
LIMOUSIN	3	5
LORRAINE	24	48
MIDI-PYRENEES	13	24
NORD-PAS-DE-CALAIS	34	45
PAYS-DE-LA-LOIRE	27	23
PICARDIE	35	28
POITOU-CHARENTES	38	18
PROVENCE-ALPES-COTE-D	24	57
REUNION	6	3
RHONE-ALPES	55	78
	550	638

Figure 1-1 : Répartition des sites Seveso "Seuil Bas" et Seveso "Seuil Haut" (ICPE AS) au 31/12/2008 en France [3].

La démarche générale de l'étude de dangers est centrée actuellement sur l'analyse des risques. Un procédé quelconque ne peut être mis en fonctionnement qu'après avoir subi une étude complète afin de garantir son domaine de sécurité et la sécurité des réactifs et produits en question. L'étude de dangers doit prendre en compte des chaînes accidentelles identifiées et les mesures de maîtrise des risques mises en place. L'analyse des risques débute par la description de l'environnement externe et interne du site, complétée par la description des installations du site qui permet d'identifier les potentiels de danger et les dangers associés [4]. Des scénarios d'accidents majeurs pouvant conduire à un ou des phénomènes dangereux doivent être repérés tout en évaluant leurs conséquences. Ces scénarios aident à réduire à la source ses effets et à les maîtriser autant que possible. Les méthodes d'analyse sont reparties en trois catégories : déterministe, probabiliste et la combinaison des deux. Les méthodes déterministes servent à évaluer les conséquences des scénarios d'accidents alors que les méthodes probabilistes servent évaluer la probabilité d'apparition des accidents industriels. Un exemple de méthode qualitative déterministe est la méthode de prévention de risque HAZOP ou "HAZard OPerability" [5-11]. Elle permet non seulement d'améliorer la sécurité d'une installation mais aussi de souligner d'éventuels problèmes de conception à un stade précoce du développement d'un projet.

En France, la catastrophe de Toulouse en 2001 a provoqué un débat national qui a mené à une nouvelle loi appelée "loi Bachelot" ou loi du 30 juillet 2003. Le but de cette loi est de renforcer et compléter la directive SEVESO II. Elle vise à améliorer la gestion du risque de catastrophe technologique à tous les niveaux. Dans le cadre de cette loi relative à la prévention des risques technologiques, plusieurs normes ont été élaborées. Citons par exemple les normes ICE 61508 et IEC 61511 [12,13]. Ces normes constituent un ensemble de prescriptions en matière de conception, d'installation, de validation et de maintenance de systèmes instrumentés de sécurité. Elles s'imposent comme des standards dans l'industrie de procédés et leur concept de base est le niveau de fiabilité des barrières appelé niveau de SIL ou "Safety Intregrity Level". La détermination des niveaux de SIL se fait en utilisant la méthode d'analyse LOPA ou "Layer Of Protection Analysis" [14-21]. Cette méthode représente des enjeux énormes sur la sécurité instrumentale du procédé. La méthode repose sur la bonne prise en compte des probabilités d'occurrence des scénarios identifiés et des facteurs de réduction du risque associés aux fonctions de sécurité assurées par les autres couches de protection (alarmes, soupapes, déluge, sprinkler,…)

En conclusion de ce chapitre, la sécurité industrielle, au sens large, consiste de façon générale à garantir la sécurité des biens, des personnes et également la pérennité de l'entreprise. Le processus de certification a été adopté afin de garantir cette sécurité. Au niveau des entreprises industrielles dont les activités présentent des dangers et des risques technologiques, la sécurité industrielle se focalise plutôt sur l'analyse de ces risques et sur leur maîtrise. Plusieurs méthodes de prévention et de protection ont été mises au point afin d'éviter et de limiter la production de phénomènes dangereux au niveau des installations.

Ce chapitre résume d'une façon générale les grands axes de la sécurité au sein de l'industrie. La suite du rapport sera orientée exclusivement sur la sécurité dans le périmètre de la zone réactionnelle des procédés chimiques ; plus précisément, sur l'étude de la stabilité thermique des réacteurs chimiques mettant en œuvre des réactions exothermiques. Afin d'éviter des accidents graves comme l'emballement thermique, le contrôle de la température au niveau du réacteur est très important vu les énergies impliquées par ses réactions exothermiques. Dans le paragraphe suivant, les différentes approches utilisées pour la stabilité thermique dans le réacteur seront évoquées.

2 Les différentes approches existantes pour l'étude de stabilité thermique des réacteurs

La sécurité au niveau des réacteurs repose sur trois approches de prévention afin de réduire les possibilités d'occurrence d'accidents dont la cause est un emballement thermique. Le bon choix des conditions opératoires, la mise en œuvre d'un système d'alarme de détection *a priori* de cas d'emballement et la mise au point de méthodes de gestion d'emballement de réactions. Dans la littérature, divers critères d'emballement ont été proposés afin de définir les domaines de stabilité thermique dans les réacteurs chimiques. Le bon choix des conditions opératoires est assuré par deux approches. La première approche consiste à développer un modèle de réacteur dans le cas où il existe une description complète du système et particulièrement la cinétique. Dans le cas où la cinétique n'est pas bien définie, la deuxième approche sera utilisée, elle sera définie ultérieurement. En utilisant la première approche, le domaine de sécurité du réacteur sera déterminé par simulation à l'aide du modèle de réacteur. Des schémas de stabilité seront alors tracés afin de délimiter les zones d'emballement thermique par rapport à un paramètre donné.

En 1959, Barkelew [22] a proposé que pour une réaction de premier ordre dans un réacteur batch le critère de stabilité thermique est tel que :

$$T_R - T_C \leq R \cdot T_C^2 / E_a$$ **Équation 2-1**

Steensma et Westerpert [23,24] ont développé un diagramme de stabilité thermique représenté par la réactivité en fonction de l'exothermicité. La réactivité (*Ry*) est un terme adimensionnel représentant la vitesse de conversion dans le réacteur alors que l'exothermicité (*Ex*) est un terme adimensionnel représentant le potentiel d'augmentation de la température par la réaction par rapport à la capacité de refroidissement du système. Plus ce terme est important plus l'augmentation de la chaleur dans le système est importante. Ses deux termes sont donnés par les relations suivantes :

$$Ex = \frac{\Delta T_{ad,0} \cdot E_a / R}{T_c^2 (R_H + U^* \cdot Da / \varepsilon) \cdot \varepsilon}$$

Équation 2-2

$$Ry = \frac{(\nu_A / \nu_B) m \cdot Da_c}{(R_H + U^* \cdot Da / \varepsilon) \cdot \varepsilon}$$

Avec $U^* = \dfrac{(U \cdot A)_0}{(\rho \cdot Cp \cdot V_R \cdot k \cdot C_B)_0}$ capacité de refroidissement adimensionnelle.

La Figure 2-1 représente un exemple de diagramme où la région d'emballement thermique a été repérée par rapport à la réactivité et l'exothermicité. Sur le diagramme de la figure, la région d'emballement thermique est confinée dans une région bien définie par rapport aux deux paramètres cités auparavant. A l'extérieur de cette zone, le réacteur a un fonctionnement sûr.

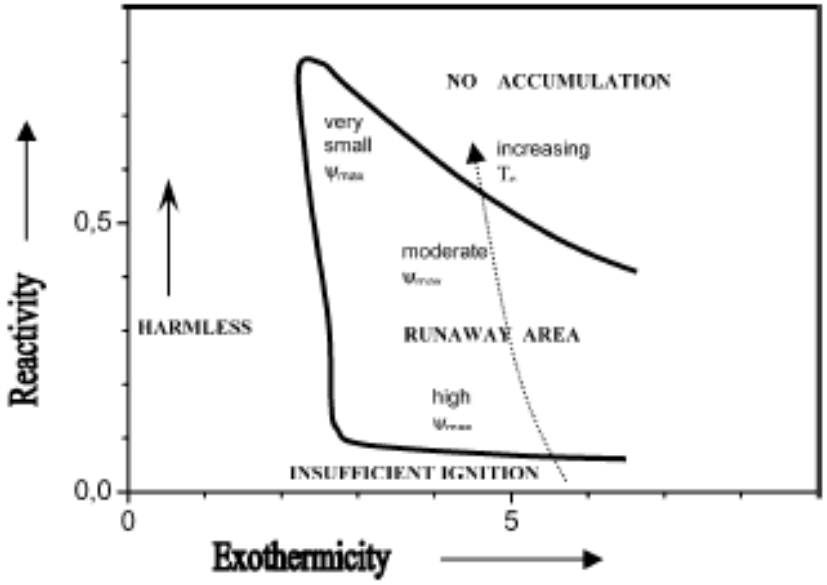


Figure 2-1 : Diagramme de stabilité représentant la zone d'emballement dans le réacteur par rapport à la réactivité en fonction de l'exothermicité [24].

D'autre part, un critère de stabilité a été développé par Barkelew et Balakotaiah [25]. Ce critère est basé sur la détermination du temps de séjour critique au delà duquel la température du réacteur devient sensible vis à vis de petites perturbations des variables du réacteur provoquant la production d'un emballement thermique. Le temps de séjour critique par rapport à un réacteur catalytique de type piston-dispersion mettant en jeu une réaction simple est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{R \cdot T_0}{E_a} \frac{T_0}{(\Delta T_{ad})} \frac{\exp(E_a / R \cdot T_0)}{k_0}$$ **Équation 2-3**

Alors que le temps de séjour critique par rapport à un réacteur catalytique de type CSTR mettant en jeu une réaction simple est donné par la relation suivante :

$$\tau = 0.368 \frac{R \cdot T_0}{E_a} \frac{T_0}{(\Delta T_{ad})} \frac{\exp(E_a / R \cdot T_0)}{k_0}$$ **Équation 2-4**

Un diagramme de stabilité thermique est alors obtenu. Il représente le temps de séjour critique par rapport à la température du fluide dans le réacteur. Ce diagramme est représenté dans la Figure 2-2. Il permet de définir le temps de séjour sûr par rapport à une température du fluide dans le réacteur donnée. Le temps de résidence critique par rapport à une température du fluide donnée est compris entre les deux lignes sur la figure. Au-delà de cette zone, il y a emballement thermique.

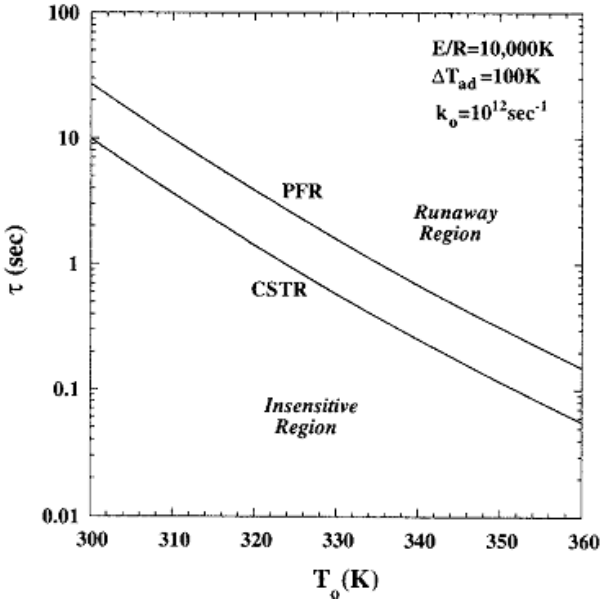


Figure 2-2 : Localisation de la région d'emballement thermique par rapport aux deux types de réacteurs : CSTR, PFR [25].

Dans les cas où les données cinétiques du modèle ne sont pas parfaitement connues, la deuxième approche est appliquée. Cette approche est basée sur les travaux de Westerterp et Molga [26,27]. Elle consiste à définir des diagrammes de sécurité à partir de critères expérimentaux afin de pouvoir bien prédire les conditions opératoires sûres. Cette approche est adaptée quand le manque de connaissance de la cinétique du système peut être complété par le calorimètre réactionnel [28-41].

La deuxième approche de prévention consiste à adopter un système de détection d'anomalie de fonctionnement lors de l'opération [42]. Elle consiste à développer un système d'alarme pour la détection d'emballement lors du fonctionnement du réacteur. Ce système d'alarme peut être activé lors de l'opération. Hub et Jones [43] ont développé un critère de sécurité pour la détection des anomalies lors de l'opération. Ce critère est basé sur la mesure de la température du réacteur et celle de la jaquette de refroidissement. L'avantage de ce critère est qu'il ne demande pas d'informations détaillées sur le procédé. Ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$\frac{d^2T_R}{dt^2} > 0$$

et **Équation 2-5**

$$\frac{d(T_R - T_C)}{dt} > 0$$

Quand ses critères sont vérifiés, la température dans le réacteur est alors très importante et le système de refroidissement n'arrive plus à contrôler la température dans le réacteur. Le réacteur est alors instable et le système d'alarme est activé. Un inconvénient de ces critères est le manque de précision (bruit) venant des outils de mesures pouvant affecter les résultats et de fausses alarmes peuvent être déclenchées. Zaldívar et al. [44], Strozzi et al. [45-47] et Westerterp ont développé le critère de la divergence [48]. La divergence est le produit scalaire défini à chaque état stationnaire comme une somme de la dérivée partielle des bilans matière et énergétique par rapport aux variables du modèle. Plusieurs systèmes robustes d'alarme de détection d'emballement (EWDS : Early Warning Detection System) ont ainsi été développés [49-53]. Un emballement thermique a lieu quand la divergence est

positive. L'union européenne a mis au point entre 2001 et 2005 un projet AWARD (Advanced Warning Runaway Disposal) [54] pour le développement de ses EWDS. Une méthode plus simple de détection d'anomalie de fonctionnement ou d'emballement dans le réacteur est le contrôle des variables du procédé [55]. Une marge est fixée pour une variable donnée, si cette marge est dépassée un système d'alarme se déclenche indiquant la présence d'une anomalie dans le système.

Dans le cas de l'occurrence d'un emballement thermique dans le réacteur, une troisième approche de prévention entre en jeu pour contrôler le système et réduire au maximum les dégâts provoqués par l'emballement. Le système de sécurité pour la gestion des emballements dépend du procédé. Il n'existe pas une seule technique ou système pour faire face aux emballements. L'arrêt de l'unité ou du système est une procédure automatique lors du déclenchement d'un emballement ou d'une alarme de détection d'emballement.

L'intérêt de l'étude de stabilité thermique dans le cadre de cette thèse est la détermination des conditions opératoires sûres. Cette étude se concentre alors sur la première approche de prévention. Une description plus détaillée sera évoquée dans le prochain paragraphe.

2.1 Détermination des zones d'opération sûre

La détermination du domaine des conditions opératoires sûres du réacteur chimique est une étape très importante dans la sécurité des réacteurs. Différentes études ont été entamées afin de délimiter les zones des conditions opératoires où il existe une probabilité d'emballement thermique.

2.1.1 Le concept de la stabilité thermique dans les réacteurs chimiques (stabilité stationnaire)

En 1919, Liljernoth [56] a observé l'existence de plusieurs états stationnaires pour les mêmes conditions opératoires. Il a démontré expérimentalement en comparant la droite de la chaleur réactionnelle et la courbe de conversion que pour des conditions opératoires données, deux états stationnaires peuvent exister dont l'un est stable et l'autre est instable. En 1928, Semenov a eu l'idée de superposer les deux diagrammes d'Arrhenius (puissance dégagée par la réaction) et de Fourrier (puissance de refroidissement) en un seul pour décrire thermiquement le comportement d'un réacteur chimique. Le diagramme de Semenov prédit l'état du réacteur pour des conditions opératoires données [57,58]. Ce diagramme représente la puissance thermique produite ou générée par le système et la puissance évacuée ou transférée par le système en fonction de la température du milieu réactionnel (Figure 2-3). Le système est en régime stationnaire lorsque la puissance thermique produite est égale à la puissance thermique évacuée. C'est le cas pour les deux états stationnaires (A et B de la Figure 2-3) représentés par les deux points d'intersection entre la droite de Fourrier et l'exponentielle d'Arrhenius dans la figure. Parmi ces deux états stationnaires, un seul présente un fonctionnement stable. En effet, à partir de l'état stationnaire A sur la figure, au cas où la température du réacteur augmente suite à une perturbation, la puissance de chaleur évacuée (droite verte de la figure) devient supérieure à celle produite (courbe en rose de la figure). La température dans le réacteur retourne à sa valeur ordinaire et l'état stationnaire A est de nouveau atteint. Dans le cas où la température diminue subitement, c'est la puissance de chaleur produite qui l'emporte sur celle évacuée, la température augmente alors dans le réacteur et l'état stationnaire A sera de nouveau atteint. Il en va autrement pour l'état stationnaire B. A partir de cet état stationnaire, si la température du réacteur augmente suite à une perturbation du système, il ne sera plus possible de maîtriser la température dans le réacteur. La puissance produite par le système sera supérieure à celle évacuée : c'est l'emballement thermique. Dans l'autre sens si la température baisse subitement, la puissance évacuée sera supérieure à celle produite et la température diminue dans le réacteur jusqu'à atteindre un fonctionnement stable du réacteur qui est au niveau de l'état stationnaire A. Pour ces raisons, l'état stationnaire B est instable.

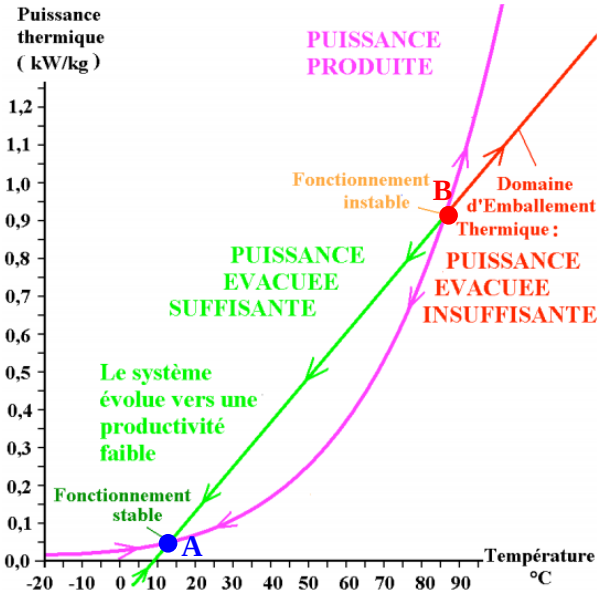


Figure 2-3 : Diagramme de Semenov expliquant l'évolution de la puissance de refroidissement et de la puissance libérée par une réaction chimique en fonction de la température au sein du réacteur.

Partant du principe de Semenov, van Heerden [59,60] a comparé la chaleur générée par le système et la chaleur transférée par le système en fonction de la température du système. Le critère de van Heerden peut être illustré d'une manière très simple sous forme d'un diagramme qui représente les courbes de la chaleur générée et de la chaleur transférée en fonction de la température du réacteur pour des conditions opératoires bien définies (Figure 2-4). Ce critère doit satisfaire la relation suivante pour garantir la stabilité de l'état stationnaire :

$$\left(\frac{dQ_{trans}}{dT}\right)_s > \left(\frac{dQ_{gen}}{dT}\right)_s \qquad \textbf{Équation 2-6}$$

Où Q_{trans} est la chaleur transférée, Q_{gen} est la chaleur générée par le système réactionnel, T est la température et l'indice s désigne l'état stationnaire. Ainsi, à partir des équations de bilan de matière et thermique il est possible de comparer les termes indiqués dans l'équation précédente. Si la pente de la chaleur générée par le système est supérieure à la pente de la chaleur transférée par le système, le réacteur est instable.

La stabilité des points opératoires en régime stationnaire sera étudiée à l'aide du critère de van Heerden, d'où l'appellation de ces points opératoires "états stationnaires". L'étude qui en découle sera ainsi nommée "stabilité stationnaire ou étude des états stationnaires". Dans la Figure 2-4 a), la courbe représente la chaleur générée par le système. La forme en S de la courbe est due à sa dépendance de la constante de vitesse par rapport à la loi d'Arrhenius. Les droites b et b' représentent la chaleur transférée par le système. Les trois points d'intersection O, I et S de la courbe a et la droite b représentent les trois états stationnaires pouvant exister. Les points O et S sont des états stables fonctionnant respectivement à faible et forte productivité. Le point I représente un état instable. En effet, au point I pour une augmentation subite de la température, la chaleur générée par le système sera supérieure à la chaleur transférée et la température augmente dans le réacteur jusqu'à atteindre un autre état stable, le point S de la figure. Inversement, pour une diminution de la température la chaleur transférée par le système sera supérieure à celle générée et la température dans le réacteur diminuera jusqu'a atteindre un autre état stable, le point O de la figure. Ce phénomène est appelé multiplicité des états station-

naires ou présence de plusieurs états stationnaires pour les mêmes conditions opératoires. Dans la Figure 2-4 b), van Heerden a étudié l'effet de la variation du débit volumique dans le réacteur. En effet la courbe de la chaleur générée se déplace dans le diagramme par rapport au débit volumique. En augmentant le débit volumique, la courbe (a) de la figure se déplace à droite dans le diagramme donnant la courbe (a'). La courbe (a') et la droite b se coupent en un seul endroit, pour cette raison dans ce cas il existe un seul état stationnaire. Le réacteur est alors stable. En variant le débit volumique, le réacteur peut passer d'un fonctionnement instable à un fonctionnement stable et vice versa. D'autre part, en variant la surface d'échange de l'échangeur, la pente de la droite de la chaleur transférée change. En comparant les droites (b) et (b") par rapport à la courbe (a") dans la Figure 2-4 b), deux points d'intersection existent entre la droite (b) et la courbe (a") alors qu'un seul existe entre la droite (b") et la courbe (a"). Ceci signifie que le réacteur est instable dans le premier cas vu la présence de deux états stationnaires alors que dans le second cas le réacteur est stable, un seul état stationnaire existe. Le diagramme de van Heerden est alors un support pour le dimensionnement et l'opération des réacteurs chimiques. Il permet l'étude de la variation des paramètres et conditions opératoires sur le fonctionnement du réacteur.

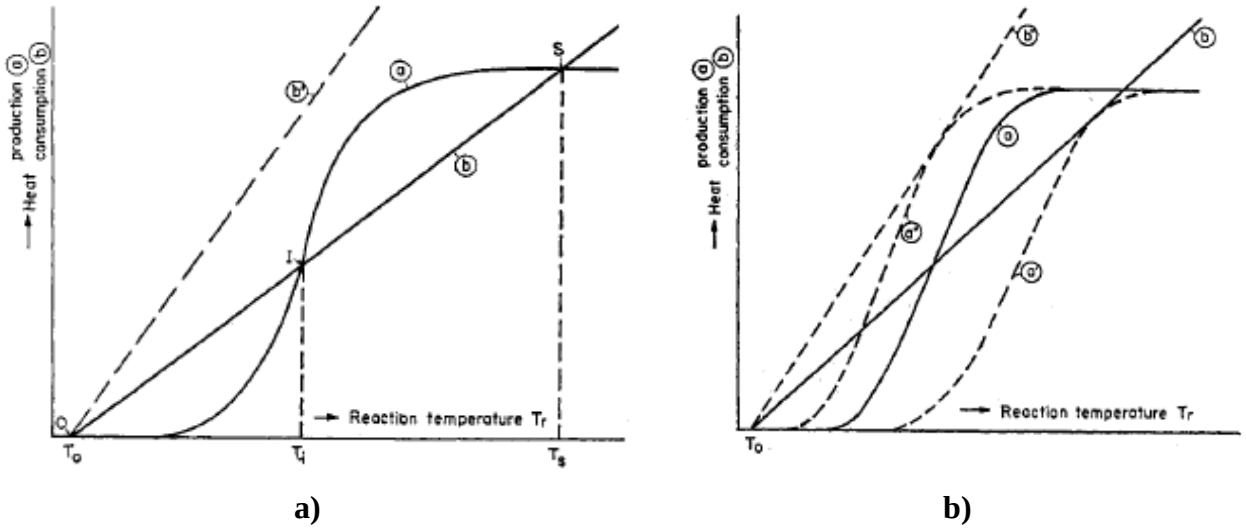
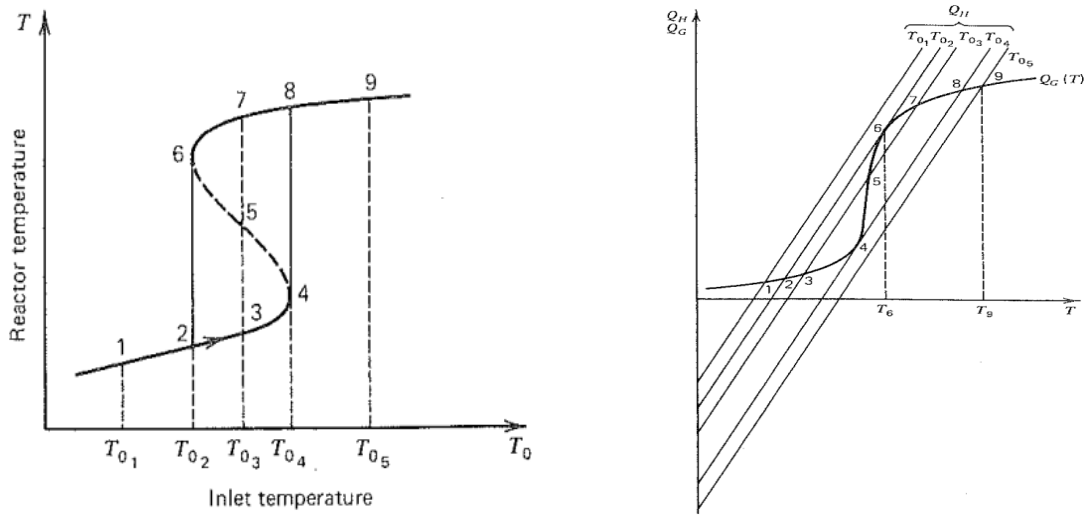


Figure 2-4: a) Diagramme de van Heerden comparant les chaleurs échangées et générées par le système en fonction de la température du réacteur [59], b) Influence du changement du débit volumique et de la température du réacteur sur le comportement du réacteur [59].

L'approche de van Heerden peut être facilement interprétée en employant un diagramme représentant à l'état stationnaire la température du réacteur en fonction de la température de refroidissement ou d'entrée [61,62]. Les Figure 2-5 a) et b) représentent les deux diagrammes. Dans la Figure 2-5 a), les états stationnaires sont schématisés dans un diagramme représentant la température du réacteur en fonction de la température d'entrée. Les différents états stationnaires de la courbe ont été obtenus en augmentant la température d'entrée du réacteur. Trois branches forment cette courbe. La branche dite inférieure s'étalant entre les points 1 et 4 de la courbe. Les états stationnaires appartenant à cette branche sont stables et fonctionnant à basse température dans le réacteur. La branche dite supérieure comprise entre les points 6 et 9 de la courbe. Les états stationnaires appartenant à cette branche sont stables et fonctionnant à haute température dans le réacteur. La partie en ligne pointillée de la courbe comprise entre les points 4 et 6 correspond à la branche intermédiaire. Les états stationnaires appartenant à cette branche sont instables. En effet en comparant les deux Figure 2-5 a) et b), lorsque la tem-

pérature d'entrée augmente de T_{01} à T_{05}, dans la figure b), la droite de chaleur transférée par le système se déplace parallèlement à sa position initiale vers la gauche le long de l'axe de température par rapport à la courbe de la chaleur générée. A T_{01} et T_{05}, la droite de la chaleur transférée et la courbe de la chaleur générée ont un seul point d'intersection (les points 1 et 9) ce qui signifie qu'à ses températures un seul état stationnaire existe. Le réacteur est alors stable car il n'y a pas de multiplicité des états stationnaires. De même dans la Figure 2-5 a) représentant le lieu des états stationnaires, aux points 1 et 9 une seule température de réacteur correspond à chaque température d'entrée T_{01} et T_{05}. Un seul état stationnaire existe dans les deux cas et le réacteur est alors stable. Dans le Figure 2-5 b), à T_{03}, trois points d'intersections existent entre la courbe de la chaleur générée et la droite de la chaleur transférée (les points 3, 5 et 7). Cela implique l'existence du phénomène de multiplicité des états stationnaires. Ce phénomène est bien mis en évidence dans la Figure 2-5 a). En effet, à T_{03}, trois températures de réacteur existent pour une seule température d'entrée. La zone comprise entre les points 4 et 6 appelée branche intermédiaire est instable vu l'existence du phénomène de multiplicité des états stationnaires. Au niveau des températures T_{02} et T_{04}, deux points d'intersection existent entre la droite de la chaleur transférée et la courbe de la chaleur générée dans la Figure 2-5 b) (les points 2 et 6 pour T_{02} et 4 et 8 pour T_{04}). Ses points représentent les limites inférieure et supérieure de la zone de multiplicité. En effet, dans la Figure 2-5 a), les points 4 et 6 délimitent la zone d'instabilité. Ces points sont appelés points limites. Au niveau de ses points un phénomène d'hystérèse est présent. Partant du point 1 de la Figure 2-5 a), l'état stationnaire se déplace sur la courbe vers le point 4 quand la température augmente. Au point 4 un saut de température est observé, l'état stationnaire se déplace du point 4 au point 8. C'est le phénomène d'ignition. D'autre part, partant du point 9 de la branche supérieure, l'état stationnaire se déplace sur la courbe en allant vers le point 6 quand la température d'entrée diminue. Au point 6 une brusque chute de température est observée. L'état stationnaire passe du point 6 au point 2. C'est le phénomène d'extinction. L'extinction et l'ignition constituent le phénomène d'hystérèse.



a) **b)**

Figure 2-5 : a) Courbe des états stationnaires représentée par la température d'entrée du réacteur en fonction de la température du réacteur. b) Interprétation des différents états par le diagramme de van Heerden [63].

Des expériences ont été menées par Vejtassa et Schmitz [64]. Le phénomène d'hystérèse ainsi que la présence des états intermédiaires ont été vérifiés expérimentalement. La Figure 2-6 représente le temps de résidence par rapport à la température dans le réacteur. La courbe de la Figure 2-6 a été obtenue en variant le temps de séjour τ dans le réacteur. En partant du point (a) de la figure et en aug-

mentant le temps de séjour, l'état stationnaire se déplace sur la branche inférieure "abc" jusqu'à atteindre le point (c). Au point (c) (entre 17.8 et 20 secondes) un saut de température est observé, c'est l'ignition. L'état stationnaire passe au point (e) de la branche supérieure puis continue à se déplacer sur la branche supérieure jusqu'à atteindre le point (f). D'autre part, en partant du point (f) et en diminuant le temps de résidence, l'état stationnaire se déplace sur la branche supérieure "def". Une fois que le point (d) est atteint (entre 7.0 et 6.6 secondes), une chute de température est observée, c'est l'extinction. L'état stationnaire passe alors au point (b) de la branche inférieure puis continue de se déplacer jusqu'au point (a). La branche intermédiaire située entre 18°C et 60°C a été obtenue en perturbant les états stables de la branche inférieure et de la branche supérieure. Dans la zone intermédiaire de la Figure 2-6, les flèches vers le haut indiquent que l'état intermédiaire a été obtenu en perturbant l'état stable de la branche inférieure et la flèche vers le bas les états stables de la branche supérieure. Dans la Figure 2-7, le graphe a) représente la température du réacteur en fonction du temps et le graphe b) le débit volumique par rapport au temps. Les perturbations sont obtenues en variant le débit volumique dans le réacteur. Après avoir attient la température correspondant à l'état stationnaire de la branche inférieure (8°C de la Figure 2-7 a) ou le point 1 de la Figure 2-6), le débit volumique est coupé pendant un intervalle de temps de trente secondes (le débit volumique passe de 1.9 L/min à 0 L/min). La température dans le réacteur augmente jusqu'à atteindre 16°C température à laquelle le débit volumique passe de nouveau à sa valeur initiale. Une chute de température est alors observée due au retour du réacteur à son état stationnaire stable initial. Cette perturbation est répétée plusieurs fois jusqu'à atteindre une température limite où le profil de température reste croissant après la remise de débit volumique à sa valeur normale. C'est la température de l'état intermédiaire (22°C dans la Figure 2-7 b) ou le point 2 de la Figure 2-6). En fait, l'augmentation de la température après cette limite correspond au passage du réacteur de l'état intermédiaire à l'état stable de la branche supérieure (passage du point 2 au point 3 dans la Figure 2-6). De même plusieurs perturbations ont été réalisées sur un état stationnaire de la branche supérieure afin d'arriver à une température limite où le profil de température dans le réacteur reste décroissant. C'est le passage du réacteur de l'état intermédiaire à l'état stationnaire stable de la branche inférieure. Aux points (c) et (d) de la Figure 2-6, une simple perturbation du débit volumique provoque un saut ou une chute de température. C'est le phénomène d'hystérèse.

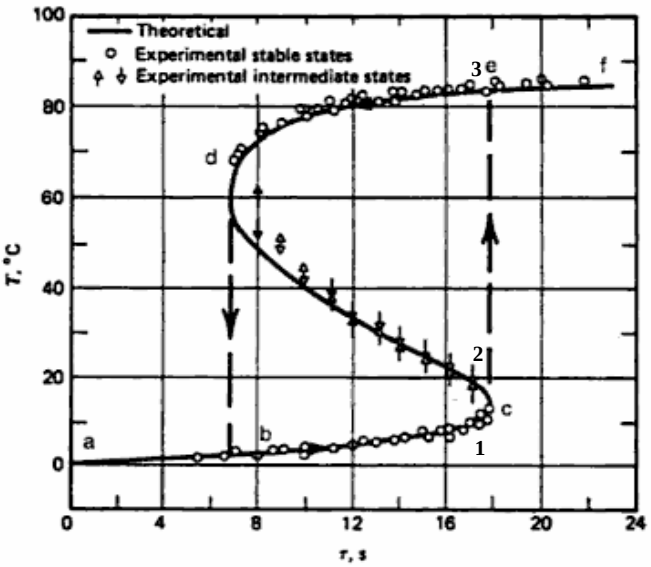


Figure 2-6: Comparaison entre les lieux des états stationnaires déterminées à l'aide d'un modèle et expérimentalement [64].

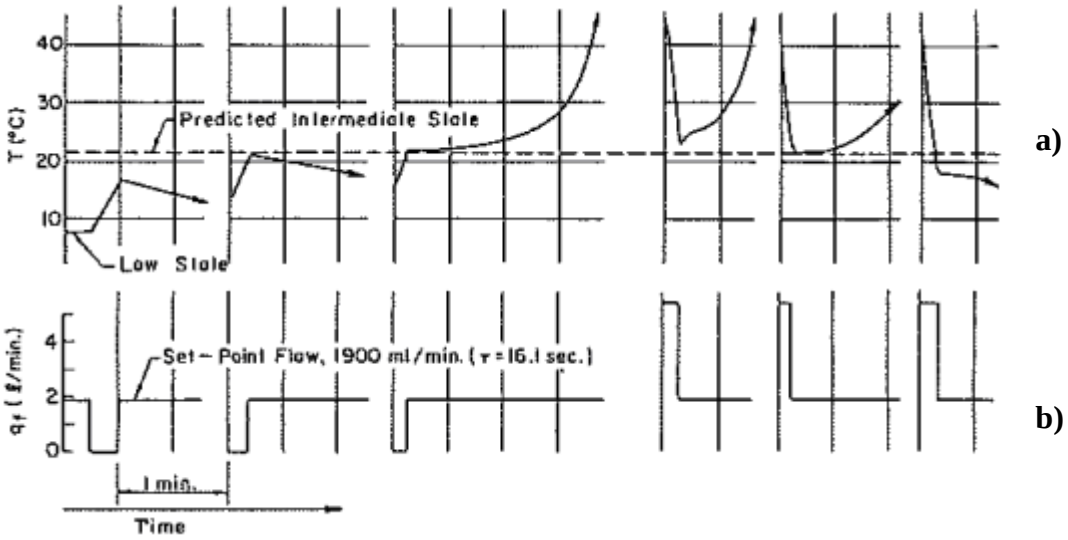


Figure 2-7 : a) Évolution de la température lors des perturbations au cours du temps, b) Évolution de la valeur du débit volumique au cours du temps [64].

Partant du concept de van Heereden, une étude de stabilité a été effectuée par Song et al. [62] afin de déterminer des cartographies schématisant les zones de multiples états stationnaires. Les Figure 2-8 a) et c) montrent le réseau de courbes des états stationnaires pour différentes Da (nombre de Damköhler) et St_H (coefficient de Stanton) de la température du réacteur θ en fonction de la température de refroidissement θ_c. Quand Da augmente et St_H diminue, les courbes passent d'une fonction monotone à une fonction ayant une courbe représentative en forme de S. La forme en S est caractéristique de l'existence d'une zone de multiplicité des états stationnaires donc une zone à fonctionnement instable du réacteur. De plus la zone d'instabilité croit avec l'augmentation de Da et la diminution de St_H. Les domaines d'instabilité ou de multiplicité des courbes des états stationnaires à Da et St_H différents sont représentés dans les Figure 2-8 b) et d) en fonction de la température de refroidissement. En fait, ses domaines d'instabilité sont obtenus en reportant la température de refroidissement des points limites supérieurs et inférieurs des zones d'instabilité hachurées de chaque courbe des états stationnaires des Figure 2-8 a) et c). Dans les Figure 2-8 b) et d), les zones représentées par le chiffre 3 correspondent aux zones à multiples états stationnaires (le chiffre 3 équivaut à la présence de 3 états stationnaires) où le réacteur a un fonctionnement instable alors que la zone représentée par le chiffre 1 correspond à la zone de fonctionnement sûr du réacteur où un seul état stationnaire existe. Ces schémas sont très utiles du fait qu'ils permettent de définir *à priori* les zones d'instabilité en régime stationnaire dans le réacteur par rapport à un paramètre donné en fonction de la température de refroidissement.

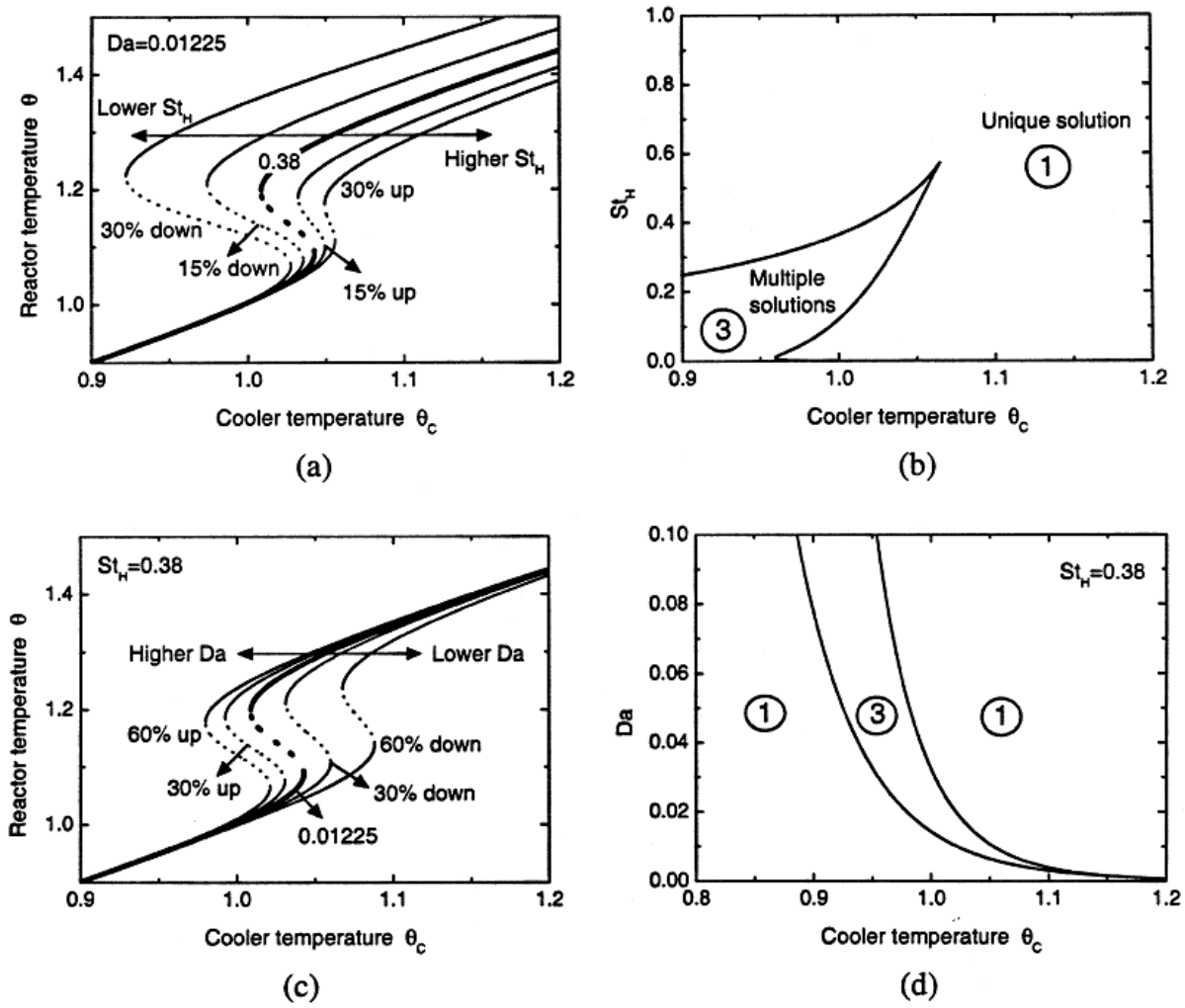


Figure 2-8 : a) Effets de la variation du coefficient de Stanton St_H sur l'allure des courbes des états stationnaires c) Effets de la variation du nombre de Damköhler Da sur l'allure des courbes des états stationnaires [(b) et (d)] projection des zones de multiplicité des états stationnaires sur des cartographies de stabilité [62].

Le critère de van Heerden est la base historique des études de stabilité thermique dans le domaine du génie chimique. L'utilité de ce critère est principalement de permettre de montrer l'existence du phénomène de multiplicité des états stationnaires et le phénomène d'hystérèse. La représentation de la stabilité stationnaire sous la forme température du réacteur en fonction de température de refroidissement ou température d'entrée sera gardée tout le long du rapport. La simplicité visuelle de ces diagrammes permet d'identifier toute allure en S des courbes des états stationnaires qui sera associée à l'instabilité stationnaire et qui permettra, à l'aide des points limites de définir la zone instable dans des cartographies par rapport à un paramètre donné. Il est nécessaire de se poser la question : l'absence des zones de multiples états stationnaires est elle une garantie de stabilité thermique du réacteur ? Une étude complémentaire à l'analyse stationnaire selon le critère de van Heerden sera présentée dans le paragraphe prochain afin d'aborder cette question, elle est basée sur la sensibilité paramétrique.

2.1.2 L'étude de la sensibilité paramétrique.

Une autre approche reconnue pour l'étude de la stabilité des réacteurs est la sensibilité paramétrique. Le comportement de systèmes physiques ou chimiques dépend des valeurs des paramètres qui contrôlent ces systèmes. L'analyse de la réponse du système suite aux changements de ces paramètres est connue comme sensibilité paramétrique. L'utilisation du concept de la sensibilité paramétrique appliquée aux réacteurs chimiques a été introduite par Bilous et Amundson [65]. Cette méthode a été largement appliquée dans les années 80 à des systèmes réactionnels simples. Une littérature abondante existe sur l'utilisation de la sensibilité paramétrique pour tenter de définir des critères de stabilité des réacteurs ; ces critères sont néanmoins assez limités étant donné leur dépendance par rapport au système réactionnel décrit. Un ouvrage assez complet existe (A. Varma , M. Morbidelli et H. Wu, 1999) [66], il résume bien toutes les applications de la sensibilité paramétrique à l'étude d'emballement thermique.

Dans le cadre des études de stabilité thermique la variable d'intérêt est la température du réacteur. La démarche consiste à quantifier la variation de la température du réacteur suite à la variation des paramètres du procédé (pression, débits, compositions de réactifs, surfaces d'échange de chaleur, constantes cinétiques, énergies d'activation,...). Si suite à un petit changement d'un paramètre une grande variation de la température est observée, la région étudiée est dite de sensibilité paramétrique. Lorsqu'une zone réactionnelle travaille en conditions de sensibilité paramétrique, le contrôle du système est non seulement difficile et peu fiable, mais peut aussi conduire à l'emballement thermique du réacteur.

La sensibilité paramétrique se détermine à partir de la dérivée totale de la température par rapport aux paramètres étudiés (ϕ_j) :

$$s(T,\phi_j) = \frac{dT}{d\phi_j} \qquad \textbf{Équation 2-7}$$

La sensibilité normalisée (S) est plus couramment utilisée, ceci afin de pouvoir comparer directement les sensibilités par rapport aux différents paramètres. L'objectif est de hiérarchiser la criticité de variation de ces paramètres. La sensibilité normalisée s'exprime comme suit :

$$S(T,\phi_j) = \frac{\phi_j}{T} \cdot \frac{dT}{d\phi_j} \qquad \textbf{Équation 2-8}$$

Où T : température (variable à étudier), ϕ_j : paramètre j, S : sensibilité normalisée de la variable par rapport au paramètre.

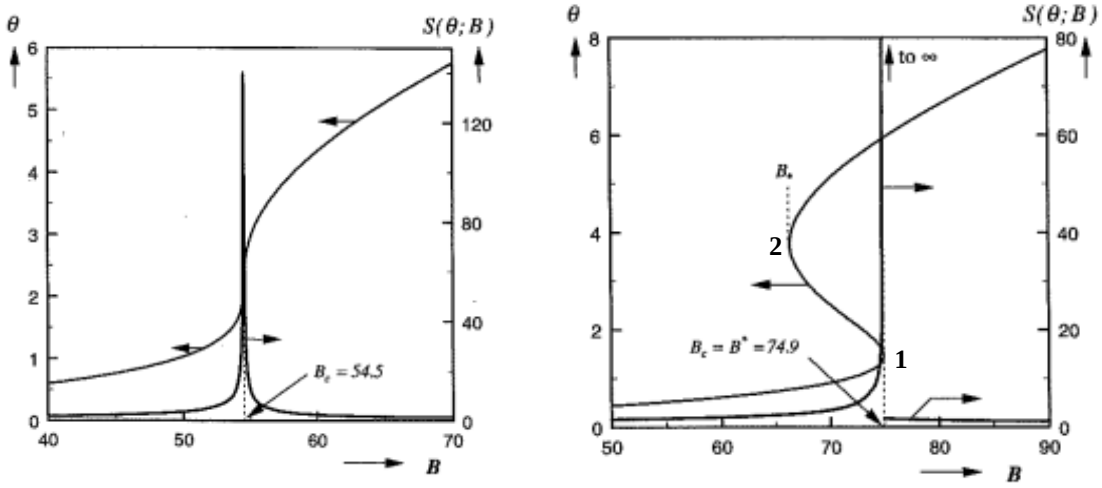
Un exemple d'étude de sensibilité paramétrique sur le réacteur parfaitement agité (CSTR) a été développé par Chemburkar et al [67]. La sensibilité prise en considération dans ce cas est la sensibilité normalisée objective, les paramètres d'entrée constituent les fonctions objectives. Les termes adimensionnels présents dans les Figure 2-10 a) et b) et Figure 2-11 sont explicités dans la Figure 2-9.

$$\theta = \frac{T - T_f}{T_f} \cdot \gamma \;;\; \theta_{co} = \frac{T_{co} - T_f}{T_f} \cdot \gamma \;;\; x = \frac{C_f - C}{C_f} \;;\; \gamma = \frac{E_a}{R_g \cdot T_f}$$

$$D_a = \frac{V \cdot k(T_f) \cdot C_f^{n-1}}{q} \;;\; B = \frac{(-\Delta H) \cdot C_f}{\rho \cdot Cp \cdot T_f} \cdot \gamma \;;\; S_t = \frac{A \cdot U}{\rho \cdot Cp \cdot q}$$

Figure 2-9 : Signification des différents termes adimensionnels [67].

Les Figure 2-10 a) et b) montrent l'évolution de la sensibilité du paramètre θ par rapport au paramètre B le long de la courbe des états stationnaires représentée par le paramètre θ en fonction du paramètre B. Dans la Figure 2-10 a), lorsque le réacteur est opéré sur la branche inférieure de la courbe des états stationnaires les sensibilités restent faibles. Cependant, lorsque B augmente, ces sensibilités augmentent également et tendent vers une valeur maximale lorsque le réacteur s'approche du point correspondant à B de 54.5. Dans cette zone, le réacteur est très sensible vis-à-vis d'une faible variation du paramètre d'entrée. Deux pics de sensibilités sont observés dans la Figure 2-10 b). Ces deux pics correspondent aux deux points limites 1 et 2 de la courbe des états stationnaires. Au point limite 1 (B=74.9), les sensibilités tendent vers l'infini du à la singularité de la matrice Jacobienne provoquant un saut de la température maximale de la branche inférieure vers la branche supérieure. Dans ce cas un emballement thermique est atteint, c'est l'ignition. De même pour le point limite 2 (B=66.5), un pic de sensibilité doit être présent illustrant le phénomène d'extinction. Les pics de sensibilité délimitent ainsi la zone de multiplicité des états stationnaires.



a) **b)**

Figure 2-10 : Schéma représentant la sensibilité du paramètre θ par rapport au paramètre B. a) absence de point limite, b) présence de point limite [67].

La sensibilité par rapport à un seul paramètre d'entrée a été illustrée dans la Figure 2-10 a) alors que dans la Figure 2-11, les sensibilités normalisées par rapport aux six paramètres d'entrée sont prises en compte. Ces sensibilités normalisées ont été calculées pour chaque état stationnaire après une petite variation de B. En variant B de 52 à 57, les courbes de sensibilité augmentent de plus en plus jusqu'à atteindre une valeur maximale à B égale à 54.5. C'est le pic de sensibilité. A cette valeur, le réacteur est très sensible par rapport à une légère variation de l'un des paramètres pris en compte. Plus le pic de sensibilité est important, plus le réacteur est sensible par rapport au paramètre correspondant au pic. Parmi les paramètres mis en jeu, le paramètre γ est celui qui a le moins d'effet sur la température du réacteur lors de sa variation à B=54.5 alors que le paramètre Φ est celui qui a le plus d'effet lors sa variation à B=54.5.

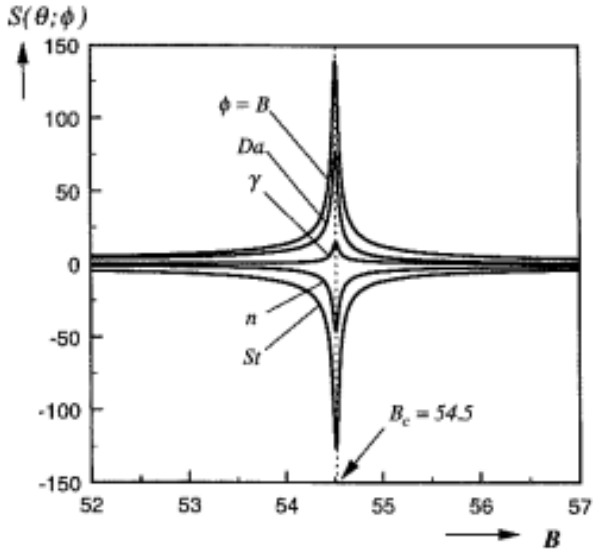


Figure 2-11 : Sensibilité normalisée du paramètre θ par rapport à plusieurs paramètres Φ [66].

L'analyse de sensibilité paramétrique peut être réalisée pour n'importe quel état stationnaire. Toutefois, la démarche la plus pertinente consiste à faire *à priori* le calcul des courbes des états stationnaires pour mieux cibler les conditions dans lesquelles l'analyse de sensibilité paramétrique sera réalisée. Plus concrètement, il faut cibler les conditions de "transition" entre conditions stables et instables.

La stabilité des états stationnaires selon le critère de van Heerden ainsi que l'étude de sensibilité paramétrique constituent une approche qui a fait ses preuves dans le domaine de la sécurité des réacteurs. Ces études sont nécessaires pour la détermination des zones d'instabilité et des régions sensibles dans les réacteurs en régime stationnaire. Cependant ces deux études ne permettent pas de déterminer toute la zone d'instabilité. Une étude supplémentaire sera effectuée afin de couvrir tout le domaine d'instabilité. Elle consistera à étudier la stabilité des états stationnaires définis dans les études précédentes. Cette étude sera nommée aussi "stabilité dynamique" car elle consiste à étudier le comportement dynamique de l'état stationnaire vis à vis d'une perturbation. La zone d'instabilité qui en découle sera la zone d'instabilité dite dynamique.

2.1.3 Étude de la stabilité linéaire des états stationnaires (stabilité dynamique).

Dans le domaine de la stabilité des réacteurs, plusieurs études ont été entamées afin de prédire le domaine de stabilité du réacteur à travers l'étude de la stabilité des états stationnaires. R. Aris et N. Amundson [68-70] furent les premiers auteurs à avoir appliqué les méthodes issues de la théorie des systèmes dynamiques sur des réacteurs chimiques. Ils ont mis en évidence l'existence de zones instables non prédites par le critère de van Heerden et la sensibilité paramétrique. L'analyse de stabilité dynamique locale s'appuie sur la méthode indirecte de Liapounoff et plus précisément sur le concept de stabilité linéaire de solutions d'équilibre. Il y a d'innombrables ouvrages à ce sujet et un exposé général et relativement abordable est donné dans " Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos" [71]. Cette approche est très répandue et universelle, dans la mesure où elle s'applique à tout phénomène qui est décrit par un système dynamique. Son utilisation dans le génie chimique n'est cependant pas très répandue à ce jour. Le principe de la méthode est conceptuellement assez simple. Soit un modèle de réacteur s'écrivant sous la forme de l'Équation 2-9, où y_i est une va-

riable du modèle (ex. concentration, température) et f_i une fonction correspondante à un bilan de matière ou thermique.

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(y_1, y_2, ..., y_i, ..., y_n)$$ **Équation 2-9**

Le modèle de réacteur sera perturbé au voisinage d'un état stationnaire. Sachant que x_i est la perturbation associée à la variable y_i, au temps t la variable y_i s'écrit sous la forme suivante sachant que $y_{i,s}$ est la variable à l'état stationnaire.

$$y_i = y_{i,s} + x_i$$ **Équation 2-10**

En remplaçant les variables perturbées dans le modèle, on obtient :

$$\frac{d(y_{i,s} + x_i)}{dt} = f_i(y_{1,s} + x_1, y_{2,s} + x_2, ..., y_{i,s} + x_i, ..., y_{n,s} + x_n)$$ **Équation 2-11**

Si les perturbations sont suffisamment petites, le modèle peut être linéarisé par un développement de Taylor au premier ordre.

$$\frac{\partial(y_{i,s} + x_i)}{\partial t} = f_i(y_{1,s}, y_{2,s}, ..., y_{i,s}, ..., y_{n,s}) + \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_1}\right)_s \cdot x_1 + \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_2}\right)_s \cdot x_2 + ... + \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_i}\right)_s \cdot x_i + ... + \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_n}\right)_s \cdot x_n$$ **Équation 2-12**

Comme la linéarisation est réalisée autour de l'état stationnaire, on a alors :

$$\frac{dy_{i,s}}{dt} = 0$$

$$et$$ **Équation 2-13**

$$f_i(y_{1,s}, y_{2,s}, \ldots, y_{i,s}, \ldots, y_{n,s}) = 0$$

Le modèle de perturbations linéarisé autour de l'état stationnaire est déduit :

$$\dot{\boldsymbol{X}} = \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{X}$$ **Équation 2-14**

Où $\dot{\boldsymbol{X}}$ est le vecteur des dérivées en temps des perturbations, X le vecteur de perturbations et $\boldsymbol{J}$ le Jacobien du modèle à l'état stationnaire.

La résolution du système linéarisé est réalisée dans l'espace propre de l'application linéaire $\boldsymbol{J}$. La solution de l'évolution des perturbations autour d'un état stationnaire est donnée par l'équation suivante où $\boldsymbol{U_i}$ est le i^{ème} vecteur propre du Jacobien et λ_i la valeur propre correspondante. Les valeurs propres peuvent être complexes ou réelles.

$$\begin{aligned} x_1 &= U_{1,1}.a_1.e^{\lambda_1.t} + U_{1,2}.a_2.e^{\lambda_2.t} + ... + U_{1,n}.a_n.e^{\lambda_n.t} \\ &\vdots \\ x_n &= U_{n,1}.a_1.e^{\lambda_1.t} + U_{n,2}.a_2.e^{\lambda_2.t} + ... + U_{n,n}.a_n.e^{\lambda_n.t} \end{aligned}$$ **Équation 2-15**

Cette solution du système linéaire (Équation 2-14) décrit l'évolution de petites perturbations (des perturbations infinitésimales) au voisinage de l'état stationnaire.

L'état stationnaire est dit asymptotiquement stable si toutes les perturbations tendent vers 0 lorsque le temps tend vers l'infini. Si toutes les solutions du système linéarisé décroissent, alors l'état stationnaire est stable par rapport à des petites perturbations (ce qui n'exclut pas la possibilité d'observer une instabilité pour des perturbations d'amplitude finie) et au lieu de stabilité asymptotique on parle aussi de stabilité linéaire. Si en revanche une solution du système linéarisé (Équation 2-14) venait à croître, l'état stationnaire est dit instable dans un voisinage proche de celui-ci. L'étude du système linéarisé fournit donc un critère suffisant d'instabilité d'un état stationnaire, dans la mesure où si l'étude prédit une instabilité, alors la moindre perturbation est amplifiée.

La solution analytique des perturbations du système linéarisé au voisinage d'un état stationnaire est une combinaison linéaire d'exponentielles des valeurs propres de la matrice Jacobienne. Les valeurs propres de cette matrice peuvent être réelles ou complexes. Il y a stabilité asymptotique de l'état stationnaire si toutes les valeurs propres ont la partie réelle négative. Cependant si les valeurs propres sont complexes, un comportement oscillatoire est alors observé. L'analyse des valeurs propres permet d'identifier le comportement des états stationnaires vis-à-vis des perturbations. Deux situations sont alors possibles selon l'analyse des valeurs propres (complexes) :

- toutes les parties réelles des valeurs propres sont négatives : dans ce cas les perturbations sont atténuées exponentiellement avec éventuellement un comportement oscillatoire.
- au moins une valeur propre a une partie réelle positive : dans ce cas les perturbations sont amplifiées exponentiellement avec ou sans comportement oscillatoire.

3 Construction d'une méthodologie pour l'étude de la stabilité thermique

Aucune méthodologie générale appuyée sur des bases scientifiques et applicables à des systèmes réactionnels si complexes n'est disponible dans la littérature. Une compilation des connaissances existantes dans des domaines divers a permis de construire les étapes à suivre pour réaliser les études de stabilité thermique des réacteurs. Elle servira comme support pour le dimensionnement et l'opération des réacteurs chimiques et permettra de garantir les objectifs de sélectivités et de conversion visés tout en garantissant l'opération sûre du réacteur. La démarche proposée dans ce travail pour réaliser l'étude de stabilité thermique est illustrée par les étapes suivantes :

- Développement d'un modèle dynamique de réacteur.
- Étude des états stationnaires (stabilité stationnaire).
- Étude de la stabilité des états stationnaires (stabilité dynamique).
- Construction de cartographies Stabilité/Instabilité.

3.1 Développement d'un modèle dynamique de réacteur

L'étape principale pour l'étude de la stabilité thermique est la détermination a priori des états stationnaires par rapport aux conditions opératoires et aux paramètres de dimensionnement. Ces états stationnaires constitueront la base pour l'étude de la stabilité thermique. Il est donc nécessaire de développer un modèle de réacteur afin d'en étudier la stabilité thermique. Ce modèle doit permettre de prédire de manière fiable les phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu dans le réacteur et prendre en compte les équipements associés au réacteur qui permettent de faire le contrôle thermique des zones réactionnelles. Plus concrètement, le modèle doit, *a minima*, inclure les bilans matière et thermique du système réactionnel. Le modèle doit prendre en compte la chimie des réactions principales et secondaires, les vitesses de réaction (cinétique), les phases présentes dans le milieu réactionnel (gaz et/ou liquide et/ou solide), la thermodynamique (équilibres des phases et équilibre des réactions), les éventuelles limitations aux transferts de matière (gaz-liquide, liquide-solide), le transfert thermique (échange par la paroi du réacteur) et les dispositifs permettant l'apport et/ou extraction de chaleur du système tels que fours, échangeurs de chaleur, ajout de liquide/gaz de refroidissement.

La modélisation n'est généralement pas facile à gérer, plusieurs facteurs doivent être pris en compte et les simplifications adoptées doivent être adaptées au système considéré. Un système modélisé avec beaucoup d'hypothèses perd de sa généralité et de sa fiabilité. De même, un modèle très sophistiqué perd en utilité et devient parfois très surchargé. D'où l'intérêt du choix des hypothèses et des conditions de fonctionnement. Ce modèle doit être calé et validé en amont de l'étude de stabilité thermique. Il constitue la base sur laquelle l'analyse de stabilité thermique est bâtie. Ainsi la fiabilité du modèle est un point critique pour garantir les conclusions de l'étude.

Afin d'illustrer les différentes étapes de la construction de la méthodologie de stabilité thermique, un réacteur simple piston-dispersion est pris en compte. Cet exemple, bien qu'académique, permettra de tester l'applicabilité de la méthodologie proposée à un système réactionnel qui est plus complexe que les cas d'application typique rencontrés dans beaucoup de cas de la littérature comme les réacteurs batch ou CSTR. Dans un premier temps nous ne nous attarderons pas sur la détermination des paramètres, une étude détaillée du réacteur sera effectuée après la description de la construction de la méthodologie de stabilité.

Les hypothèses prises en compte pour le réacteur piston -dispersion sont les suivantes :

- système monophasique
- Densité du liquide constante
- Réaction $A \rightarrow B$
- Cinétique de 1er ordre
- Échangeur interne
- Seule la direction axiale z du réacteur est prise en compte
- La vitesse est supposée constante
- Écoulement piston-dispersion

Le schéma de la Figure 3-1 représente le réacteur simple étudié avec l'échangeur.

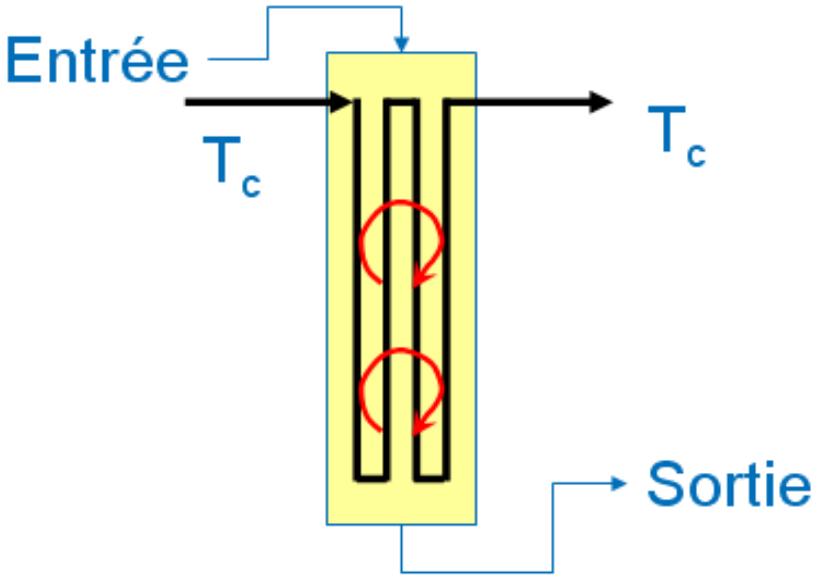


Figure 3-1 : Réacteur piston-dispersion muni d'un échangeur interne.

3.2 Le modèle dynamique de réacteur

Le modèle dynamique du réacteur piston-dispersion consiste en des équations non linéaires aux dérivées partielles dont les principales variables sont les températures et les concentrations.

Le modèle fait intervenir des équations de bilan de matière et de bilan thermique. La loi cinétique supposée est indiquée dans l'Équation 3-1. L'évolution de la vitesse de réaction par rapport à la température est supposée suivre la loi d'Arrhenius. T_{ref} représente la température de référence à laquelle le facteur pré-exponentiel k_0 a été estimé.

Loi cinétique est donnée par la relation suivante :

$$r = k \cdot C^n \qquad \text{avec } n = 1$$ **Équation 3-1**

$$\text{avec } k = k_{ref} \cdot e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)}$$ **Équation 3-2**

La très forte non-linéarité du système est principalement due aux termes d'Arrhenius qui composent le terme source chimique. La dépendance de la vitesse de réaction par rapport à la température a une forte incidence sur les études de stabilité thermique en raison de la forte non linéarité par rapport à la température.

Sur la base des hypothèses émises, le bilan de matière s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - k \cdot C \qquad \textbf{Équation 3-3}$$

De même, le bilan thermique s'écrit de la façon suivante :

$$\rho \cdot Cp \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{ax} . \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho \cdot Cp \cdot u \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + k \cdot C \cdot \left(-\Delta H_r\right) - U \cdot A_w \cdot \left(T - T_c\right) \qquad \textbf{Équation 3-4}$$

Ce modèle est constitué d'équations aux dérivées partielles. Les états stationnaires sont déterminés en résolvant le système non linéaire suivant :

$$\left\{ D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - k \cdot C = 0 \right. \qquad \textbf{Équation 3-5}$$

$$\left\{ \lambda_{ax} . \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho \cdot Cp \cdot u \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + k \cdot C \cdot \left(-\Delta H_r\right) - U \cdot A_w \cdot \left(T - T_c\right) = 0 \right. \qquad \textbf{Équation 3-6}$$

Pour résoudre ce système, il est nécessaire de réaliser une discrétisation spatiale des équations. Pour cela, nous avons choisi un schéma aux différences finies centré pour les termes de dispersion et un schéma décentré amont pour les termes de transport. Un système discret est obtenu (avec *n* le nombre de points de discrétisation) :

$$\begin{cases} D_{ax} \cdot \dfrac{C_{i+1} - 2 \cdot C_i + C_{i-1}}{\Delta z^2} - u \cdot \dfrac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z} - k_{ref} \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \cdot C_i = 0 \\ \lambda_{ax} . \dfrac{T_{i+1} - 2 \cdot T_i + T_{i-1}}{\Delta z^2} - \rho \cdot Cp \cdot u \cdot \dfrac{T_i - T_{i-1}}{\Delta z} + k_{ref} \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \cdot C_i \cdot \left(-\Delta H_r\right) - U \cdot A_w \cdot \left(T_i - T_c\right) = 0 \end{cases} \qquad \textbf{Équation 3-7}$$

$$avec \quad i \in \left[2, n-1\right]$$

Dans un formalisme vectoriel, ce modèle discret peut être écrit de la façon suivante :

$$\mathrm{f}\left(\mathrm{y}, \mathrm{T_c}\right) = \begin{pmatrix} \mathrm{f}_1 \\ \vdots \\ \mathrm{f}_{2n} \end{pmatrix} = 0 \qquad \text{avec} \qquad \mathrm{y} = \begin{pmatrix} \mathrm{C}_1 \\ \vdots \\ \mathrm{C}_n \\ \mathrm{T}_1 \\ \vdots \\ \mathrm{T}_n \end{pmatrix} \qquad \textbf{Équation 3-8}$$

où ***f*** est le vecteur second membre des équations dynamiques, ***y*** le vecteur des variables et T_c, la température du fluide caloporteur que l'on fera varier pour trouver le lieu des états stationnaires. La dimension du système à résoudre est donc 2x*n*.

3.3 Étude des états stationnaires (stabilité stationnaire)

Après avoir développé le modèle de réacteur, la détermination des états stationnaires peut être alors réalisée. Dans ce paragraphe plusieurs méthodes pour déterminer le lieu des états stationnaires d'un système sont présentées.

3.3.1 Détermination des lieux des états stationnaires

3.3.1.1 La méthode de continuation naturelle

Partant de l'Équation 3-8 du modèle de réacteur piston-dispersion, la recherche du lieu des états stationnaires revient à résoudre le système suivant :

$$f_i(y_1, y_2, ..., y_i, ..., y_n, \alpha) = 0 \qquad \textbf{Équation 3-9}$$

pour une valeur du paramètre α du modèle (température d'entrée de la charge par exemple), où y_i sont les variables du modèle (concentration, température) et f_i les fonctions correspondantes aux bilans de matière ou thermiques.

De manière générale, supposons que l'on cherche à déterminer une variable y du système (température maximale du réacteur) en fonction de la valeur d'un paramètre d'opération α (ex : température du fluide caloporteur, T_c). Les méthodes dites de **continuation naturelle** consistent à :

- Estimer la solution stationnaire en fonction de la valeur d'un paramètre du système, ex. T_c.
- Estimer la solution stationnaire du système à la valeur $T_c + \delta T_c$, à partir de l'information du point précédent.
- Répéter ces estimations successivement, tout en suivant le lieu des états stationnaires du système.

L'algorithme de Newton–Raphson fait partie de ce type de méthodes. Il consiste à trouver l'ensemble des variables qui annulent une fonction f. Dans le cas d'une fonction mono-variable $f(y)$, l'itération de Newton-Raphson s'écrit de la façon suivante :

$$y_{i+1} = y_i - \frac{f(y_i)}{f'(y_i)} \qquad \textbf{Équation 3-10}$$

Les itérations se suivent jusqu'à ce que la solution de y_{i+1} ne change plus par rapport à la solution précédente (selon un critère de convergence fixé).

Pour nos applications, $\boldsymbol{f}$ est une fonction vectorielle multi-variables correspondant aux bilans différentiels de matière et de chaleur voire de quantité de mouvement. Elle s'écrit à l'état stationnaire :

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}, \alpha) = 0 \qquad \textbf{Équation 3-11}$$

$\boldsymbol{f}$ représente le vecteur second membre des équations, $\boldsymbol{y}$ le vecteur des variables et α le paramètre du modèle à varier (T_c, ...). Dans ce cas l'itération de Newton-Raphson s'écrit de la façon suivante :

$$\boldsymbol{y}_{i+1} = \boldsymbol{y}_i - \boldsymbol{J}^{-1} \cdot \boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}_i, \alpha) \qquad \textbf{Équation 3-12}$$

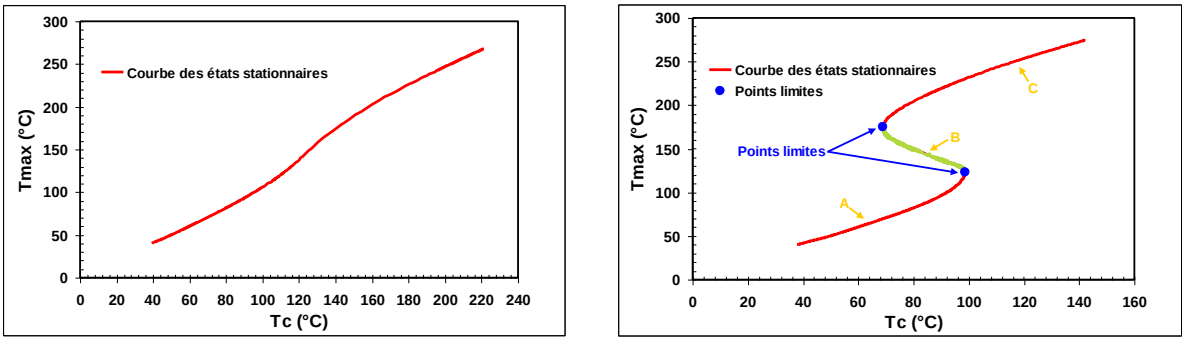
Pour le cas traité dans ce chapitre, α est T_c. On peut étudier la courbe $\boldsymbol{y}(T_c)$ en étudiant la dérivée du développement de Taylor de la fonction vectorielle $\boldsymbol{f}$, qui s'obtient par :

$$\boldsymbol{J} \cdot \frac{d\boldsymbol{y}}{d\alpha} + \frac{d\boldsymbol{f}}{d\alpha} = 0 \qquad \textbf{Équation 3-13}$$

Où $\boldsymbol{J}$ est la matrice Jacobienne de $\boldsymbol{f}$.

La méthode de Newton–Raphson a été utilisée pour calculer les courbes des états stationnaires, pour des paramètres d'entrée donnés. Les Figure 3-2 a) et b) représentent la température maximale en fonction de la température de refroidissement. Toute la courbe des états stationnaires de la Figure 3-2

a) a été calculée par la méthode décrite. Dans la Figure 3-2 b), les deux branches rouges de la courbe sont calculées par la méthode partant des états A et C. En effet, la méthode de Newton-Raphson tombe en défaut aux points limites car le Jacobien ***J*** devient singulier puisqu'il n'est plus possible de calculer la pente de $\boldsymbol{y}(T_c)$. Pour calculer la branche intermédiaire il est nécessaire de partir, par exemple de l'état B de la courbe des états stationnaires. Pour cet exemple, toute la courbe des états stationnaires peut être calculée sauf aux points limites. Une autre méthode est alors adoptée pour pouvoir calculer les points limites. Il s'agit de la méthode de régulation.



a) **b)**

Figure 3-2 : a) Courbe des lieux des états stationnaires sans points limites déterminée par la méthode de Newton-Raphson, b) Courbe des lieux des états stationnaires avec points limites déterminée par la méthode de Newton-Raphson.

3.3.1.2 Les méthodes de régulation

La méthode de Newton-Raphson permet de calculer le lieu des états stationnaires à l'exception des points limites. Cela est dû à la singularité du Jacobien au niveau de ces points. Une autre méthode est adaptée, elle consiste à stabiliser le comportement d'un système dynamique en utilisant un contrôleur (ou régulateur) [72]. Une équation dynamique de régulation permettant de varier un paramètre α du modèle est associée au système afin d'atteindre une valeur de consigne associée à une variable y_i. Il ne s'agit pas d'un régulateur au sens physique, uniquement d'un moyen de calcul. L'équation suivante permet de contrôler la température maximale dans le réacteur, le paramètre à réguler est la température de refroidissement (T_c).

$$\frac{dT_c}{dt} = K \cdot \left(T_{\max} - T_{cons}\right) - \tau_i \cdot \frac{dT_{\max}}{dt} \qquad \textbf{Équation 3-14}$$

Avec K le coefficient de régulation et τ la constante de temps de régulation.

En choisissant convenablement les paramètres de contrôle de l'équation de régulation, la résolution du système dynamique avec l'équation de régulation va converger vers un état stationnaire, stable ou instable tout en satisfaisant l'égalité de la variable y_i (T_{max}) avec sa consigne (T_{cons}). Le paramètre α (T_c) atteint une valeur α_s correspondant à l'état stationnaire ayant une variable y_i égale à sa consigne. Cette équation de régulation permet de stabiliser des états du système qui sont intrinsèquement instables. Pour rechercher l'ensemble des états stationnaires une méthode de continuation est alors appliquée en incrémentant la valeur de la consigne. La Figure 3-3 présente la courbe des états stationnaires de la Figure 3-2 a) calculée avec la méthode de régulation. Cette fois, l'ensemble de la courbe a pu être calculée.

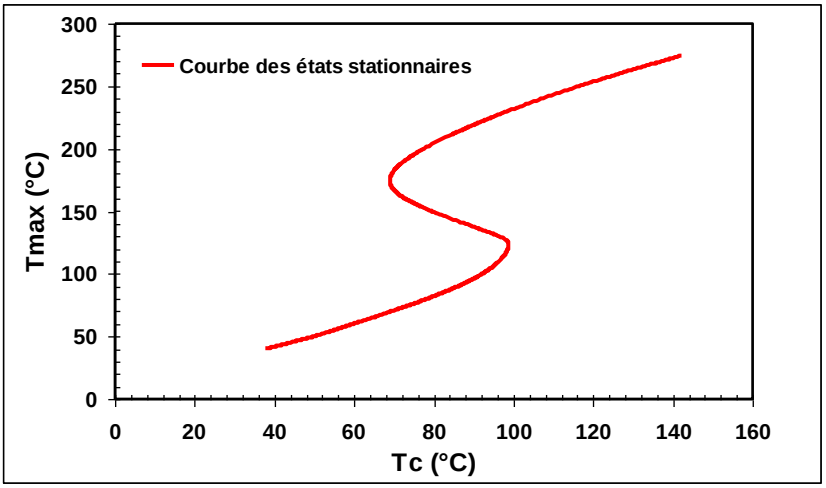


Figure 3-3 : Courbe des états stationnaires présentant des points limites déterminée par la méthode de régulation.

Bien que l'utilisation de la méthode de continuation naturelle avec un solveur type Newton-Raphson et la méthode de régulation permettent de calculer la plupart des courbes des états stationnaires, dans certains cas, les deux méthodes ont des limitations. Ceci est représenté dans la Figure 3-4. La méthode de Newton-Raphson est limitée vu l'existence de quatre points limites alors qu'au même temps il y a une zone de la courbe où il existe plusieurs solutions en T_c pour une seule température de consigne (T_{max}). Un exemple sont les points 1, 2 et 3 dans la Figure 3-4. Ce phénomène est une limite d'utilisation de la méthode de régulation. Il est alors nécessaire de faire appel à d'autres types de méthodes pour calculer l'intégralité de la courbe des états stationnaires. Alors, une autre méthode a été adaptée pour trouver les états stationnaires quelque soit la forme de la courbe. C'est une méthode de continuation basée sur un paramètre de longueur d'arc.

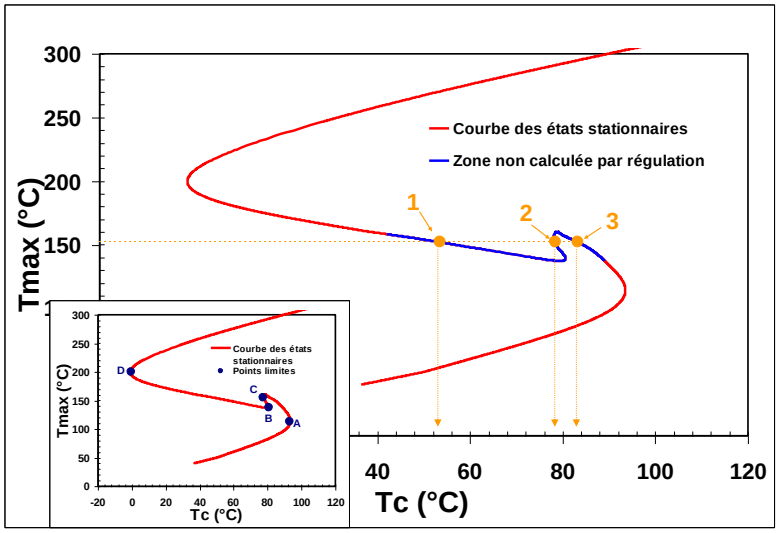


Figure 3-4 : Schéma représentant les limitations des deux méthodes lors de la détermination de la courbe des lieux des états stationnaires.

3.3.1.3 Méthode de continuation paramétrée

Dans la méthode de Newton-Raphson, la solution du système non linéaire $f(y,\alpha)=0$, on cherche à déterminer les états stationnaires par rapport à un paramètre donné noté α (par exemple, T_c la température de fluide caloporteur). Un état stationnaire est déterminé lorsque $f(y_0,\alpha_0)=0$. Dans ce cas $y_0 = y(\alpha_0)$. Au voisinage de α_0, en dérivant la relation $f(\boldsymbol{y},\alpha)=0$ par rapport au paramètre α, il vient :

$$\boldsymbol{J}\cdot\frac{\partial y}{\partial \alpha}+\frac{\partial f}{\partial \alpha}=0 \qquad \textbf{Équation 3-15}$$

Il est alors possible d'en déduire le vecteur $\frac{\partial y}{\partial \alpha}$ au voisinage de α_0 et d'estimer ainsi les nouvelles valeurs du vecteur solution y pour une nouvelle valeur du paramètre α. Cette procédure tombe en défaut lorsque la matrice Jacobienne devient singulière. C'est le cas lorsque α_0 est un point limite. Keller [73] semble avoir été parmi les premiers à avoir suggéré d'introduire dans ce cas la notion de longueur d'arc, afin de traiter numériquement les points limites. Cette approche consiste à ajouter à l'Équation 3-15 un paramètre scalaire s et une équation scalaire reliant y, α et s.

$$\psi(y,\alpha,s)=0 \qquad \textbf{Équation 3-16}$$

Cette méthode consiste donc à paramétrer numériquement les variables du modèle en fonction d'un paramètre s appelé longueur d'arc. α devient ainsi une inconnue supplémentaire du système. La Figure 3-5 illustre par un schéma de principe la longueur d'arc au voisinage d'un point limite, T_c est le paramètre α dans la figure.

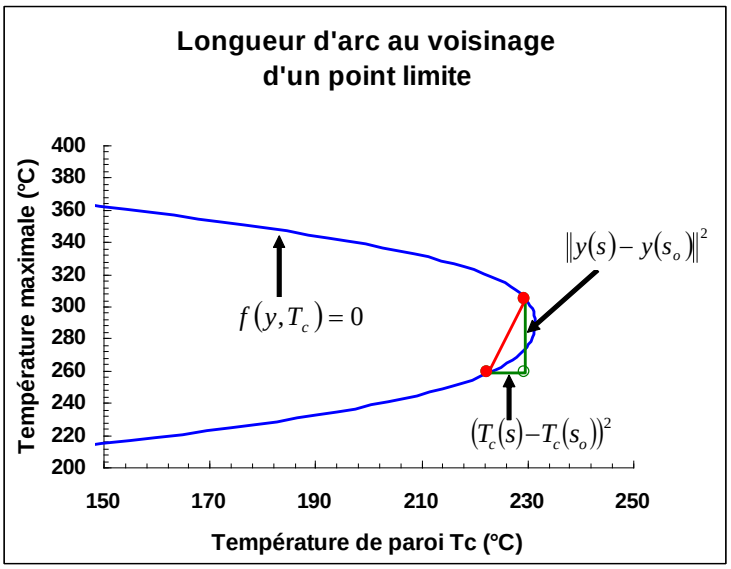


Figure 3-5 : Longueur d'arc au voisinage d'un point limite.

Une relation de Pythagore est l'équation scalaire pour ψ. Keller a proposé d'écrire cette équation de la façon suivante :

$$\psi=\theta\cdot\|\alpha(s)-\alpha(s_0)\|^2+(1-\theta)\cdot|\alpha(s)-\alpha(s_0)|^2-(s-s_0)^2=0 \qquad \textbf{Équation 3-17}$$

Où θ est un paramètre fixe compris entre 0 et 1 et $\|\cdot\|$ est la norme euclidienne.

On cherche ainsi à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} f(y,\alpha)=0 \\ \psi(y,\alpha,s)=0 \end{cases}$$ **Équation 3-18**

On peut ainsi estimer pour la nouvelle longueur d'arc $s = s_0 + \Delta s$ le nouveau vecteur solution $y(s)$ et le nouveau paramètre $\alpha(s)$. Cette nouvelle estimation constitue le point de départ d'une méthode de Newton pour résoudre le système de l'Équation 3-18. Par itération s devient s_0, $\alpha(s)$ devient $\alpha(s_0)$ et $y(s)$ devient $y(s_0)$. Il est ainsi possible de suivre une branche quelque soit sa forme puisque le nouveau Jacobien du système étendu (J_{Keller}) n'est jamais singulier. La Figure 3-6 représente la courbe des états stationnaires pour un débit volumique donné. Malgré la forme atypique de la courbe, tous les états stationnaires ont pu être calculés à l'aide de la méthode de continuation basée sur la pseudo longueur d'arc.

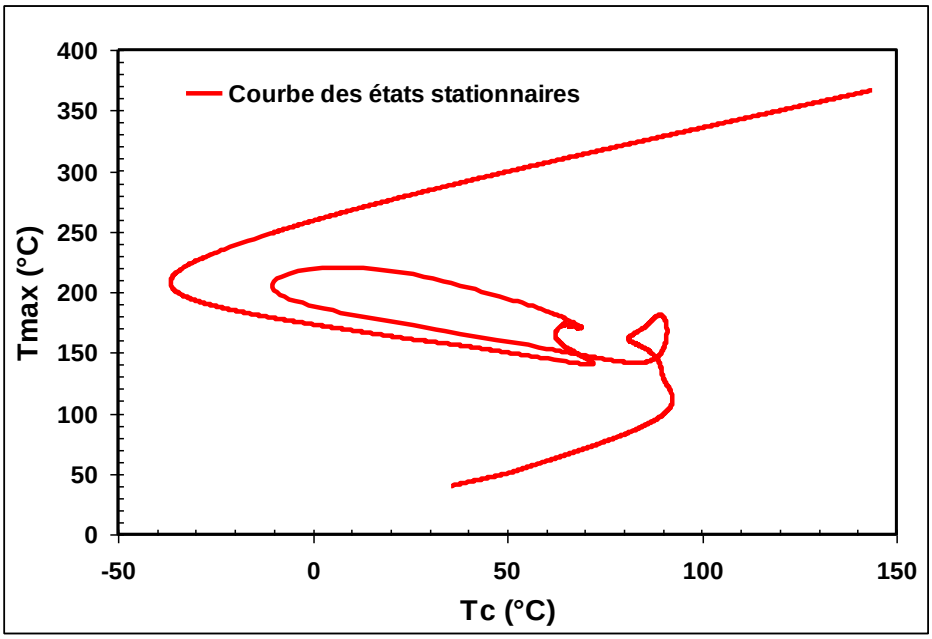


Figure 3-6 : Courbe des lieux des états stationnaires déterminée par la méthode de continuation basée sur la pseudo longueur d'arc.

Après avoir évoqué les méthodes de calcul des courbes des états stationnaires, des réseaux de courbes des états stationnaires possibles dans une large gamme de conditions opératoires seront déterminés. Ce domaine doit largement couvrir le domaine d'opération typique du procédé, voire même aller au-delà. Ces réseaux de courbes représentent généralement la température dans le réacteur en fonction de la température du fluide de contrôle thermique du réacteur (ex. température du fluide de refroidissement, température d'entrée de la charge). Ces réseaux de courbes sont calculés en faisant varier les paramètres opératoires et de design pertinents du procédé.

Dans la Figure 3-7, le réseau des courbes des états stationnaires a été obtenu en variant un paramètre opératoire d'un système réactionnel donné (ex: pression).

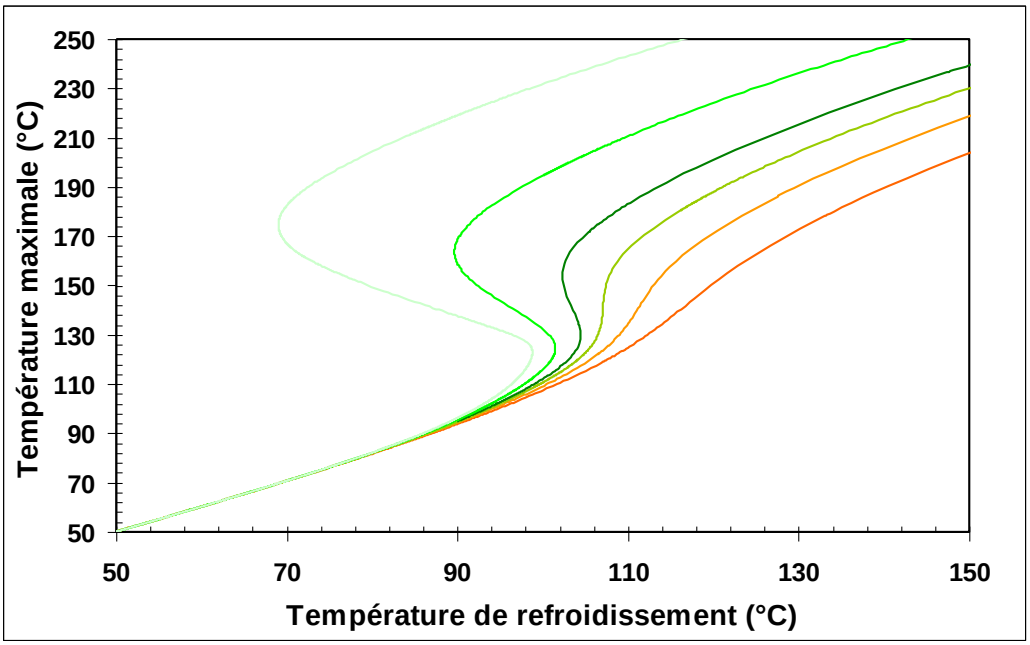


Figure 3-7 : Réseau des courbes des états stationnaires obtenu par variation d'un paramètre d'entrée donné.

3.3.2 Détermination des points limites

3.3.2.1 Représentation graphique

A l'issue de cette partie, partant du principe de van Heerden, il est déjà possible d'identifier les régions où plusieurs états stationnaires correspondent à une seule température du fluide de contrôle thermique du réacteur autrement dites zones de multiplicité des états stationnaires.

Dans la Figure 3-8 représentant la courbe des états stationnaires, la zone appartenant au rectangle orange de la courbe est une région de multiplicité des états stationnaires (présence de trois états stationnaires bleu, rouge et noir pour une même température de refroidissement). C'est le premier signe de l'existence de zones instables. Ces zones comprises entre les points limites seront identifiées pour tout le réseau des courbes des états stationnaires. Les zones d'instabilité peuvent être repérées pour des courbes présentant une zone de multiplicité des états stationnaires.

Dans la Figure 3-7, les trois premières courbes en pointillé n'ont pas cette zone de multiplicité des états stationnaires, la stabilité de ces courbes ne peut pas être déterminée. La stabilité de ses courbes sera alors étudiée en utilisant le concept de la sensibilité paramétrique.

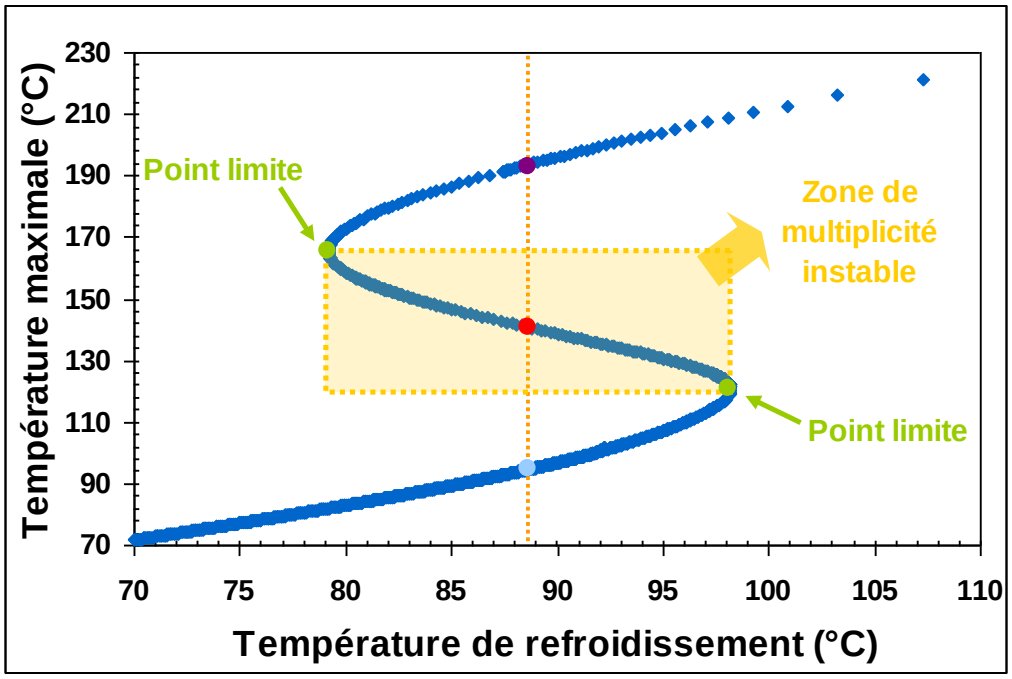


Figure 3-8 : Courbe des états stationnaires présentant une zone de multiplicité des états stationnaires.

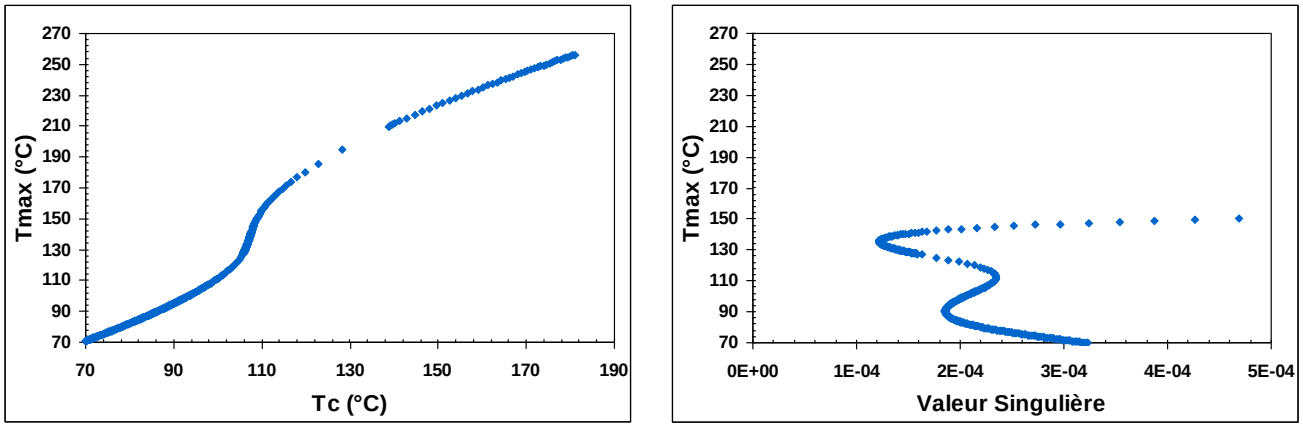
3.3.2.2 Méthode de décomposition en valeurs singulières

La détermination des points limites sur une courbe des états stationnaires peut être effectuée par la méthode de décomposition en valeurs singulières. Cette méthode est utilisée dans le cas de l'existence de plusieurs paramètres de régulation où la détermination des points limites par représentation graphique des courbes des états stationnaires n'est plus possible. L'avantage de cette méthode est sa généralité vu qu'elle ne nécessite pas la connaissance physique du système. Cette méthode consiste à identifier la singularité du Jacobien du système dynamique. Dans le cas où au moins une valeur propre de la matrice Jacobienne est nulle, le rang de la matrice est inférieur à sa dimension et donc la matrice est singulière. Une autre possibilité de la détermination des points limites existe, elle consiste à calculer le déterminant de la matrice. S'il est nul la matrice est alors singulière mais cette méthode est vite limitée dans le cas des grosses matrices.

L'étude de la singularité de la matrice Jacobienne lors de la méthode de décomposition en valeurs singulières, est réduite au domaine réel contrairement aux valeurs propres. Les valeurs singulières sont toutes positives ou nulles et égales à la racine carré des valeurs propres de la matrice ${}^{t}J.J$. Cette matrice est symétrique définie positive avec des valeurs propres réelles positives et des vecteurs propres réels. Les preuves sont données dans la section A.1 de l'annexe.

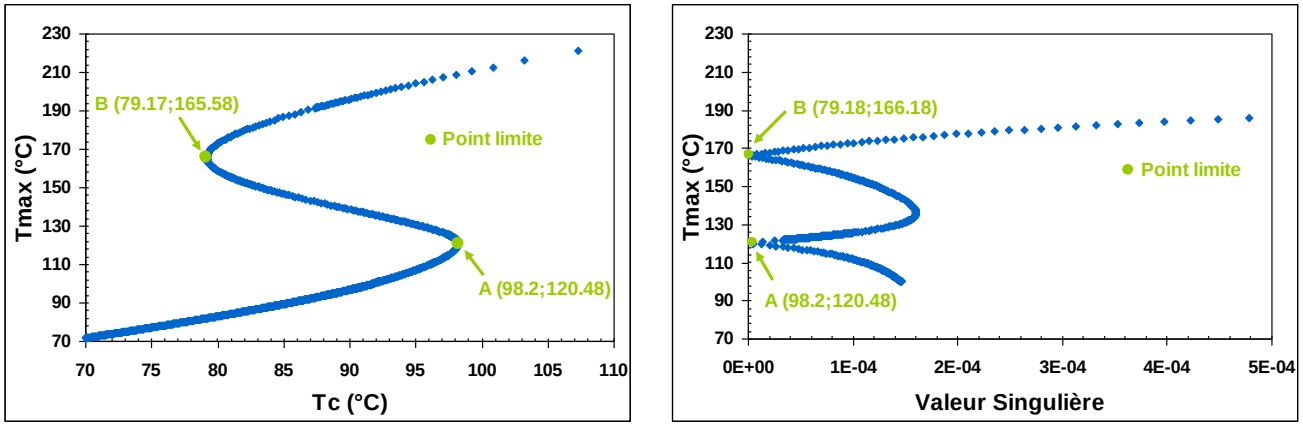
Les valeurs singulières sont calculées automatiquement dans le modèle de réacteur par des routines Lapack. Une valeur singulière nulle correspond à un point limite. Les valeurs singulières sont représentées en fonction de la température maximale du réacteur comme par exemple dans la Figure 3-9 b) qui représente les valeurs singulières de la courbe des états stationnaires de la Figure 3-9 a). La courbe a une forme monotone et ne présente pas de zone de multiplicité ce qui explique l'inexistence des points limites. Ceci est vérifié par les valeurs singulières non nulles de la Figure 3-9 b). Par contre, deux points limites (les points A et B) limitent la zone de multiplicité de la courbe des états stationnaires dans la Figure 3-10 a) (ou la Figure 3-8). Ses deux points sont vérifiés par la détermination des

valeurs singulières. En effet, dans la Figure 3-10 b), deux valeurs singulières sont nulles. Les températures maximales des deux valeurs correspondent à celles des deux points limites observés dans la Figure 3-10 a) (pour le point A la température maximale est de 120.48 °C et celle du point B est de 166.18°C).



a) b)

Figure 3-9 : Détermination des points limites d'une courbe des états stationnaires par la méthode de décomposition en valeurs singulières, a) courbe des états stationnaires, b) courbe des valeurs singulières en fonction de la température maximale.



a) b)

Figure 3-10 : Détermination des points limites d'une courbe des états stationnaires par la méthode de décomposition en valeurs singulières, a) courbe des états stationnaires, b) courbe des valeurs singulières en fonction de la température maximale.

3.3.3 Étude de la sensibilité paramétrique

La sensibilité paramétrique des états stationnaires dans la région d'opération où il n'y a pas de multiplicité sera effectuée. Concrètement il existe plusieurs méthodes pour mettre en œuvre le calcul des sensibilités. Nous ne mentionnerons que deux d'entre elles : 1) par différences finies et 2) par calcul direct du Jacobien de la fonction *f*.

Par différences finies, pour un état stationnaire donné :

$$S(T_{\max},\phi_j) = \frac{\phi_j}{T_{\max}} \cdot \frac{\Delta T_{\max}}{\Delta \phi_j} \qquad \textbf{Équation 3-19}$$

Cette méthode est rapide à mettre en œuvre mais reste coûteuse en temps de calcul. En effet, la procédure consiste à calculer d'abord un état stationnaire, puis modifier le paramètre d'un élément différentiel ($\Delta\Phi_j$) et recalculer l'état stationnaire avec la variation du paramètre. La température maximale calculée pour le 2ème état stationnaire est ensuite utilisée dans l'équation précédente pour calculer la sensibilité normalisée.

La deuxième méthode permet de calculer au même temps les sensibilités par rapport à toutes les variables (y). On part de la définition suivante :

$$\frac{ds(y;\phi_j)}{dt} = J(t)\cdot s(y;\phi_j) + \frac{\partial f(y,\phi,t)}{\partial \phi_j} \qquad \textbf{Équation 3-20}$$

J(t) étant le Jacobien de l'ensemble d'équations du modèle $f(y,\phi,t)$:

$$\boldsymbol{J}(t) = \frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial \boldsymbol{y}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial y_1} & \frac{\partial f_2}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_1} & \frac{\partial f_n}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial fn}{\partial y_n} \end{bmatrix} \quad ; \quad \frac{\partial \boldsymbol{f}(t)}{\partial \phi_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \phi_j} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \phi_j} \\ \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial \phi_j} \end{bmatrix} \qquad \textbf{Équation 3-21}$$

A l'état stationnaire, il suffit donc de repérer dans le vecteur de sensibilité celle qui correspond à la température maximale (T_{max}) et de la normaliser tel que réalisé dans l'Équation 3-20. Cette méthode de calcul, bien que nécessitant le calcul du Jacobien, est bien moins couteuse en temps de calcul.

Partant du critère général développé par M. Morbidelli et A. Varma [74-76], les zones des courbes des états stationnaires sensibles vis-à-vis des perturbations des paramètres d'entrée du système seront détectées. L'Équation 3-20 sera utilisée afin de procéder au calcul des sensibilités paramétriques. La condition pour laquelle le réacteur fonctionne dans une région dite de sensibilité paramétrique est définie lorsque la sensibilité normalisée par rapport à tous les paramètres d'entrée du système atteint un maximum ou minimum. En plus, l'étude de la sensibilité permettra de mettre en évidence l'importance de l'effet de chaque paramètre sur le réacteur lors des perturbations. Cette information servira à déterminer quel paramètre doit être bien contrôlé lors du fonctionnement du réacteur. Un exemple d'étude de sensibilité paramétrique est illustré dans la Figure 3-11. Cette figure schématise la sensibilité normalisée de la température maximale par rapport aux paramètres d'entrée du réacteur le long de la courbe des états stationnaires (T_{max} vs T_c). Les paramètres d'entrée pris en compte sont : énergie d'activation (E_a), facteur pré-exponentiel (k), surface d'échange (A_w), vitesse de la phase (u_l), capacité calorifique de la phase (Cp), enthalpie de réaction (ΔH_r) et coefficient de dispersion axiale (D_{ax}). Une zone sensible est détectée sur la courbe des états stationnaires de la figure, elle correspond à l'endroit du pic des valeurs des sensibilités pour un même T_c. La comparaison des valeurs des sensibilités au pic permet de classifier les paramètres d'entrée du réacteur selon l'importance de leur effet sur le réacteur lors de la perturbation de ses paramètres. Dans ce cas, l'ordre des sensibilités des paramètres évalués en valeurs absolues est :

$|S(T_{max}\,;\,\Delta H_r)| > |S(T_{max}\,;\,A_w)| > |S(T_{max}\,;\,u_l)| > |S(T_{max}\,;k)| > |S(T_{max}\,;\,Cp)| > |S(T_{max}\,;\,D_{ax})| > |S(T_{max}\,;\,E_a)|$

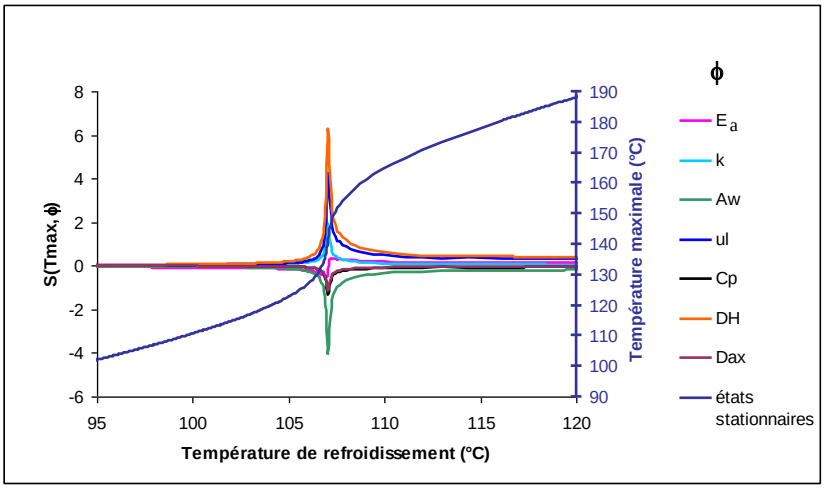


Figure 3-11 : Sensibilités normalisées de la température maximale (T_{max}) par rapport aux principaux paramètres du procédé en fonction de la température de refroidissement (T_C). Φ sont les paramètres évalués : (E_a) énergie d'activation, (k) facteur pré-exponentielle, (A_w) surface d'échange, (u_l) vitesse de la phase, (Cp) capacité calorifique de la phase, (ΔH_r) enthalpie de réaction et (D_{ax}) coefficient de dispersion axiale.

Dans le cas où les pics des sensibilités sont décalées par rapport à un T_c ou l'amplitude des pics des sensibilités est faible, la région en question est alors non sensible. La Figure 3-12 illustre une courbe des états stationnaires ne présentant pas de zone sensible. En effet, l'amplitude des pics des sensibilités normalisées est très faible. Aucune zone de sensibilité n'est alors détectée sur cette courbe.

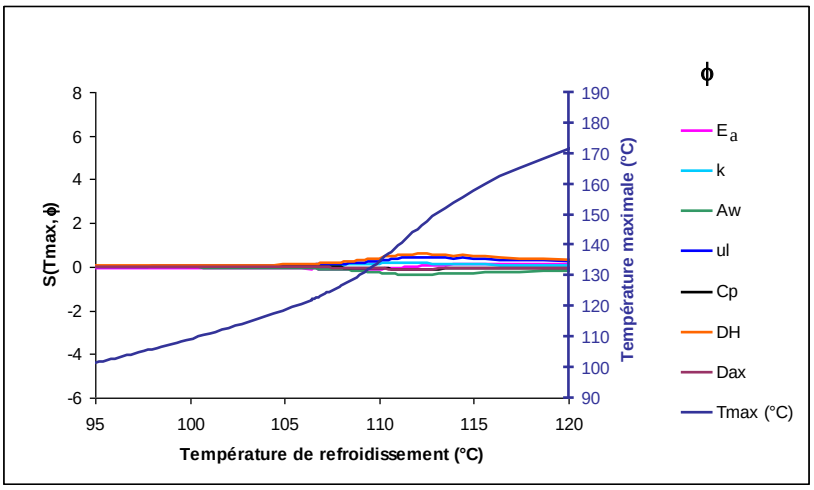
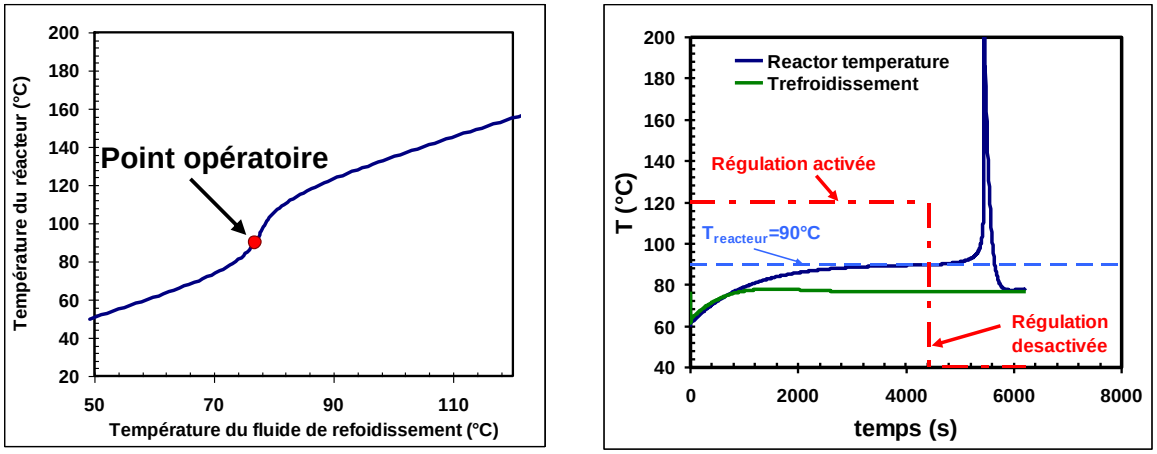


Figure 3-12 : Courbe des états stationnaires ne présentant pas de zone sensible.

Après avoir déterminé les zones de multiplicité des états stationnaires ainsi que les zones de sensibilité paramétrique pour les courbes des états stationnaires, une vérification de la stabilité de l'état stationnaire (●) de la Figure 3-13 a) est effectuée par simulation grâce au modèle dynamique. Les résultats sont montrés sur la Figure 3-13 b). L'état stationnaire a une température de 90°C et une température de refroidissement de 76°C. Un système artificiel de contrôle (régulation) a été utilisé pour atteindre la consigne de 90°C et garder l'état stationnaire stable jusqu'à un temps de simulation de

4400 secondes environ. Après, en gardant les mêmes paramètres opératoires, la régulation a été désactivée, et une petite perturbation (vers une température plus importante) a été introduite. Si le système revient vers son état initial (90°C en pointillé), le réacteur est alors stable. D'après la simulation, après la désactivation du système de contrôle, la température du réacteur s'emballe, donc pas de stabilité à cet état stationnaire.



a) b)

Figure 3-13 : a) Localisation de l'état stationnaire simulé sur la courbe des états stationnaire. b) Simulation dynamique de l'état stationnaire.

En conclusion, la simulation précédente montre que même en absence d'états stationnaires multiples, il est tout à fait possible que le réacteur ne soit pas stable. La détermination des zones de multiplicité des états stationnaires est un critère nécessaire mais pas suffisant pour garantir la stabilité thermique du réacteur. Il est alors indispensable de réaliser une étude de stabilité des états stationnaires.

3.3.4 Étude de la stabilité des états stationnaires (stabilité dynamique)

L'étude de stabilité dynamique effectuée répond à la question *"Est-ce que le système est stable suite à des petites perturbations?"*. La première étape indispensable dans l'analyse de la stabilité dynamique d'un système est la détermination du lieu de tous les états stationnaires possibles donc il est important d'avoir un modèle dynamique de réacteur afin de pouvoir appliquer cette méthode. L'analyse de la stabilité dynamique considérée consiste à appliquer une petite perturbation aux variables du modèle. Si la valeur de la perturbation diminue au cours du temps, le système reviendra à son état initial, il est donc stable. Par contre, si la valeur de la perturbation augmente au cours du temps, le système est instable. Cela revient à analyser les valeurs propres de la matrice Jacobienne issue de la linéarisation du modèle de perturbation. Un état stationnaire est instable si la partie réelle de l'une des valeurs propres du Jacobien devient positive. Cette étude permet alors de confirmer ou d'élargir les frontières d'instabilité. Cette étude sera appliquée sur le réseau des courbes des états stationnaires définis auparavant.

Pour illustrer la théorie des perturbations, cette méthodologie a été appliquée à une courbe des états stationnaires donnée. L'analyse des valeurs propres du Jacobien correspondant à chaque état stationnaire montre que la courbe des états stationnaires de la Figure 3-8 peut être divisée en différentes zones qui correspondent à différents modes de propagation des perturbations. La Figure 3-14 montre ces différentes zones. Étant donné que ce modèle n'a que deux variables, concentration et température, seules deux valeurs propres sont analysées.

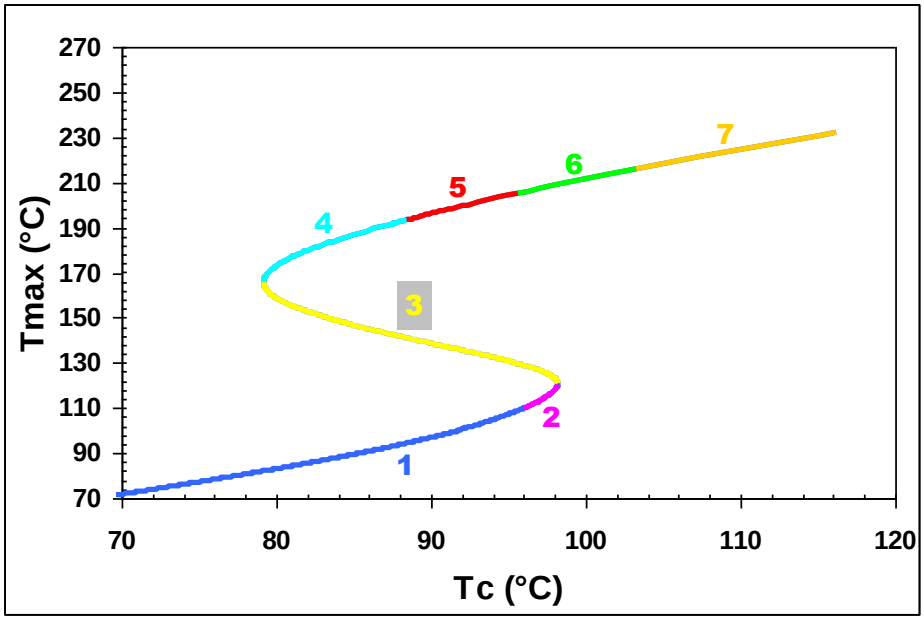


Figure 3-14 : Zones caractérisées par le mode de stabilité ou d'instabilité. Zone 3 instable stationnairement zones 3, 4 et 5 instables dynamiquement.

Le Tableau 3-1 donne la valeur propre la moins stable ou celle qui devient instable pour chaque état stationnaire dans les différentes zones. Dans le cas où les valeurs propres sont réelles négatives, les perturbations sont exponentiellement atténuées (zones 1 et 7). Si les valeurs propres sont réelles mais une au moins est positive, les perturbations sont exponentiellement amplifiées suivant les directions propres (vecteurs propres) associées aux valeurs propres positives (zones 3 et 4). Cependant si les valeurs propres sont complexes, alors un comportement oscillatoire est observé. Deux situations sont alors possibles :

- Toutes les parties réelles des valeurs propres sont négatives : dans ce cas les perturbations sont atténuées exponentiellement avec un comportement oscillatoire.
- Au moins une valeur propre a une partie réelle positive : dans ce cas les perturbations sont amplifiées exponentiellement avec un comportement oscillatoire.

Zone	$Re(\lambda_1)$		$Re(\lambda_2)$	$Im(\lambda)$	Comportement
1	<0		<0	= 0	Pas d'emballement : atténuation exponentielle des perturbations
2	<0	=	<0	≠ 0	Pas d'emballement : atténuation exponentielle oscillante des perturbations
3	>0		<0	= 0	Emballement
4	>0		>0	= 0	Emballement
5	>0	=	>0	≠ 0	Emballement : amplification exponentielle oscillante des perturbations
6	<0	=	<0	≠ 0	Pas d'emballement : atténuation exponentielle oscillante des perturbations
7	<0		<0	= 0	Pas d'emballement : atténuation exponentielle des perturbations

Tableau 3-1 : Analyse des valeurs propres de la Figure 3-14.

Ces comportements peuvent aussi être observés sur des diagrammes qui représentent uniquement les variables du système (ex. température vs. concentration). Ces diagrammes sont aussi connus comme diagrammes de phases où le terme phase se réfère aux variables du modèle.

Les diagrammes de phase des zones présentés sur la Figure 3-14 sont illustrés sur la Figure 3-15. Ils ont été obtenus avec des simulations. Un régulateur de température "artificiel" a été utilisé comme moyen de calcul pour stabiliser les états stationnaires instables ; une fois l'état stationnaire atteint, le régulateur est arrêté et une légère perturbation est appliquée. Ces simulations ont comme objectif de vérifier si le comportement prédit par les valeurs propres du Jacobien est valable.

D'après les valeurs propres obtenues pour les états stationnaires qui se trouvent dans la zone 2, toute perturbation doit s'atténuer exponentiellement et les états stationnaires doivent être stables. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phases de la zone 2.

Les états stationnaires dans la zone 5 sont instables. D'après les valeurs propres dans cette zone il y a emballement avec amplification exponentielle oscillante des perturbations. La simulation montre qu'après avoir arrêté la régulation, la température et la concentration varient de manière oscillante pour ensuite partir en emballement. Les simulations des états stationnaires dans la zone 3 et zone 6 sont aussi en accord avec les résultats des valeurs propres.

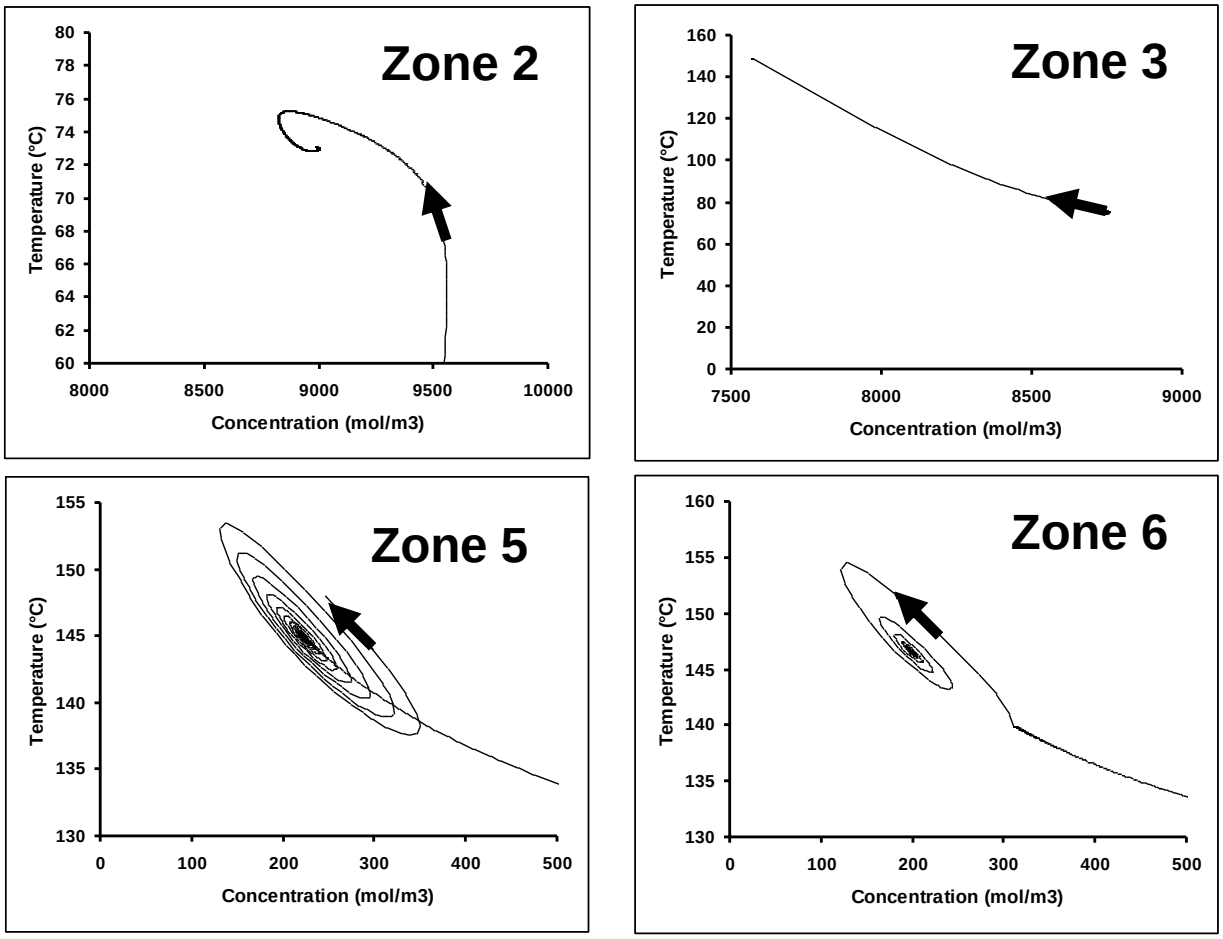


Figure 3-15 : Diagramme de phases Température vs Concentration des différentes zones de la courbe des états stationnaires de la Figure 3-14.

L'analyse de stabilité dynamique permet donc de déterminer si un état stationnaire dit stable reste stable après une perturbation infinitésimale. Elle permet aussi d'identifier à quel endroit débute la zone d'instabilité des courbes des états stationnaires. En effet, cette étude a permis d'étendre le do-

maine d'instabilité de la courbe des états stationnaires de la Figure 3-8. Une région instable en dehors de la région de multiplicité des états stationnaires déterminée dans la Figure 3-8 a été repérée, cette région correspond aux zones 4 et 5 de la courbe des états stationnaires de la Figure 3-14.

3.4 Résultats détaillés de l'application de la méthodologie de stabilité thermique sur le réacteur piston-dispersion

Après avoir décrit les différentes étapes de la méthodologie de stabilité thermique, les résultats de l'application de la méthodologie sur le réacteur piston-dispersion seront présentés. Les conditions opératoires de fonctionnement supposées pour ce réacteur ainsi que les paramètres principaux du modèle sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Géométrie du réacteur		**Propriétés de la charge**	
Diamètre du réacteur (m)	0.02	Densité (kg/m^3)	1000
Hauteur du réacteur (m)	1	Capacité Calorifique (J/mol/K)	1200
Conditions opératoires		**Propriétés de la réaction**	
Température d'entrée (°C)	50	Enthalpie de la réaction (J/mol)	100000
Concentration initiale (mol/m^3)	10000	Énergie d'activation (J/mol)	100000
Débit volumique (L/h)	0.727	Température de référence (°C)	150
Caractéristiques du transfert de chaleur		Constante cinétique à T_{ref}	0.04
Surface d'échange (m^2/m^3)	70	**Hydrodynamique**	
Coefficient de transfert (W/m^2/K)	1000	Coefficient de dispersion axiale (m^2/s)	9.8354x10^{-5}

Tableau 3-2 : Conditions opératoires de base du réacteur piston-dispersion.

3.4.1 Étude des états stationnaires (stabilité stationnaire)

3.4.1.1 Détermination des lieux des états stationnaires

Le lieu des états stationnaires du réacteur a été déterminé par rapport à la température de refroidissement (T_c) pour des conditions opératoires bien définies. Ces conditions opératoires sont illustrées dans le Tableau 3-2. Le paramètre opératoire qui a été étudié pour cet exemple d'application est l'effet de la variation du débit de réactif sur la stabilité thermique. Après variation du débit de réactif, les courbes des états stationnaires obtenues sont représentées ensemble dans un digramme où figure la température maximale (T_{max}) en fonction de la température de refroidissement (T_c). En effet, chaque état stationnaire représenté correspond à un profil thermique et de concentration bien défini. La température maximale est parmi les variables les plus judicieuses qui peuvent représenter le profil thermique du réacteur obtenu à un état stationnaire donné. Elle sera alors adoptée dans toute l'étude de la stabilité thermique. D'où l'obtention de la Figure 3-16. Elle représente tous les états stationnaires des conditions opératoires bien définies notamment pour un débit volumique de 0.583 L/h. Partant du concept de van Heerden les zones de multiplicité des états stationnaires ont été repérées sur les courbes des états stationnaires. Elles sont comprises entre les deux points limites de la courbe des états stationnaires. Dans la Figure 3-16, la zone jaune comprise entre une température maximale de 122 et 174°C représente la zone de multiplicité des états stationnaires. En effet dans cette zone, trois états stationnaires existent pour une température du fluide caloporteur (T_c).

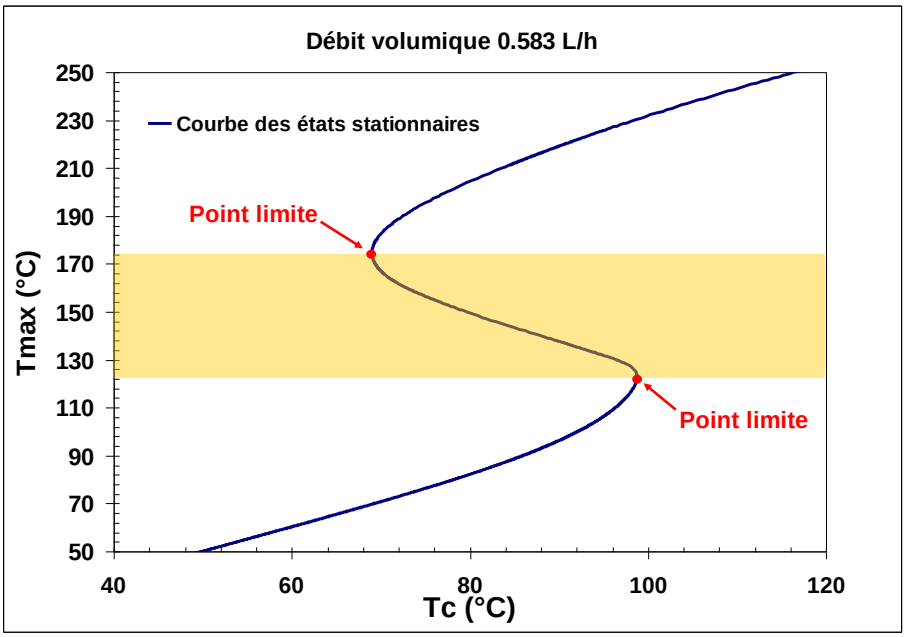


Figure 3-16 : Représentation de la courbe des états stationnaires par rapport à la température maximale (T_{max}) en fonction de la température de refroidissement (T_c).

Partant des conditions opératoires figurant dans le Tableau 3-2, le réseau des courbes des états stationnaires sera calculé en changeant le débit volumique à chaque fois et en maintenant constant le reste des conditions opératoires. La Figure 3-17 représente le réseau des courbes des lieux des états stationnaires déterminé par la méthode de continuation basée sur la pseudo longueur d'arc pour une plage de débits volumiques allant de 0.073 à 1.087 L/h. Le réseau des courbes des lieux des états stationnaires est représenté dans la figure par la température maximale (T_{max}) en fonction de la température de refroidissement (T_c). Dans la figure, en augmentant le débit volumique au-delà de 0.367 L/h, les courbes passent d'une fonction monotone évoquant un fonctionnement stable du réacteur à une fonction ayant une courbe représentative en forme de S évoquant la présence de zone de multiplicité des états stationnaires. La forme en S est caractéristique d'un fonctionnement instable du réacteur. Au delà d'un débit volumique de 1.015 L/h, la forme des courbes des états stationnaires devient atypique (Figure 3-18). Cela est dû aux profils thermiques et de concentrations variant dans le réacteur par rapport à la température du fluide caloporteur. En effet, dans la Figure 3-19, cinq états stationnaires ayant la même température maximale (T_{max}) sont repérés sur les courbes des états stationnaires (les points verts sur les courbes des états stationnaires des figures 1a, 2a, 3a, 4a et 5a). Les profils thermiques et de concentrations ne sont pas les mêmes. Au niveau des états stationnaires 1a, 2a et 3a, les profils thermiques et de concentration présentent un pic de température vers la sortie du réacteur alors que les états stationnaires 4a et 5a présentent un pic de température au débit du réacteur.

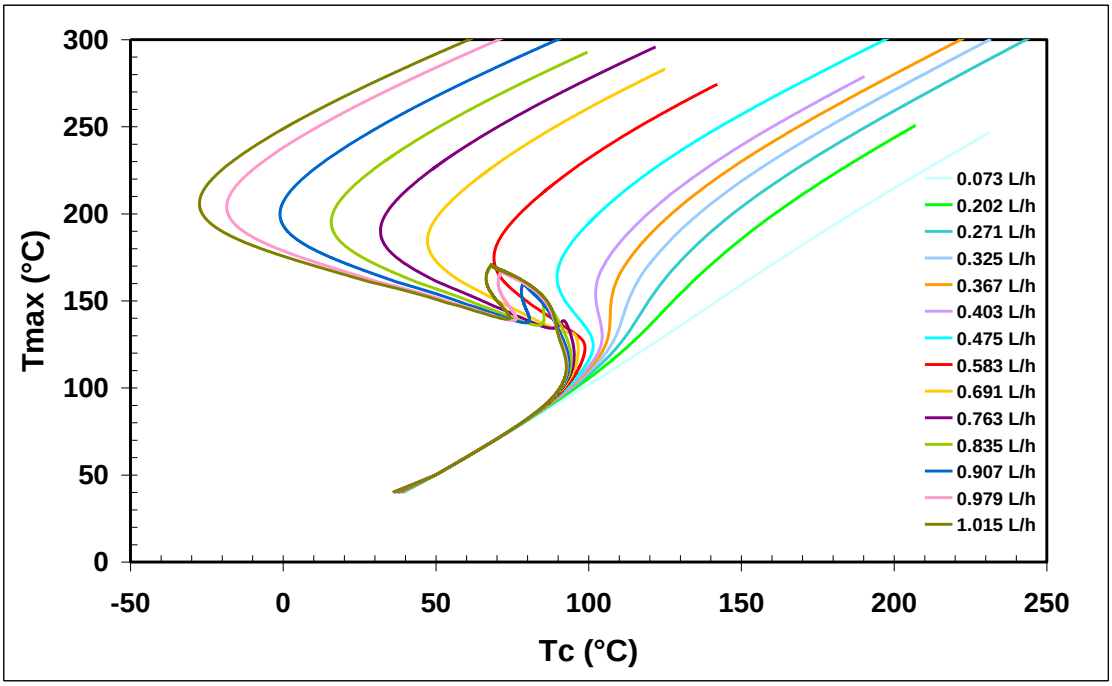


Figure 3-17: Réseau des courbes des états stationnaires pour un débit volumique compris entre 0.073 et 1.015 L/h.

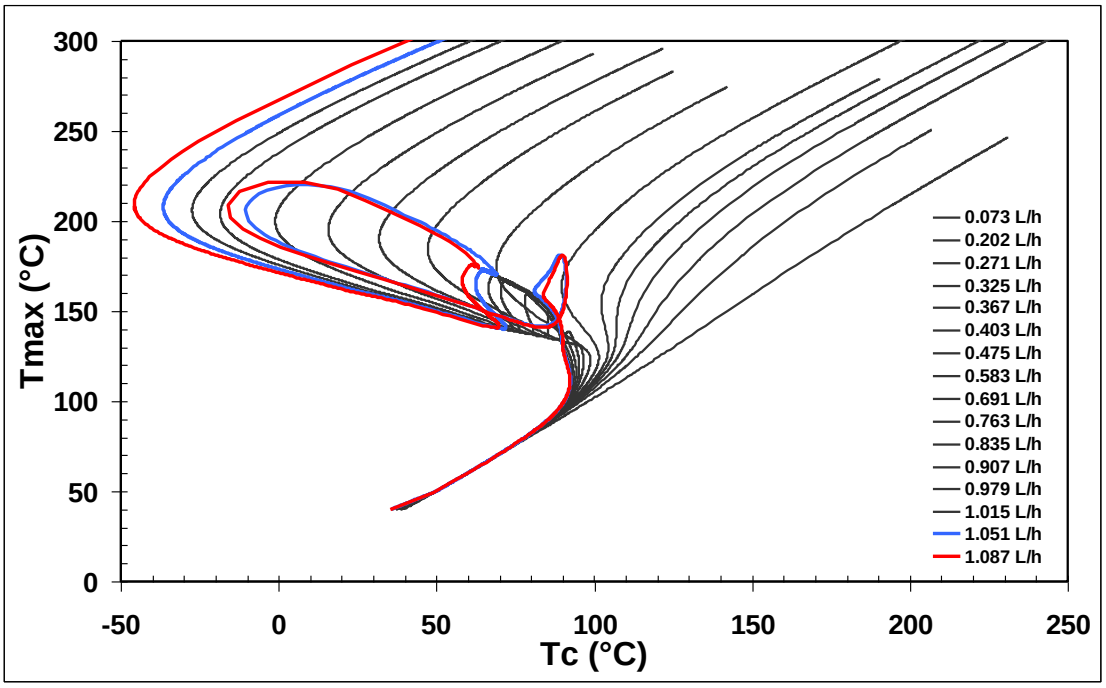


Figure 3-18: Réseau des courbes des états stationnaires pour des débits volumiques supérieures à 1.015 L/h.

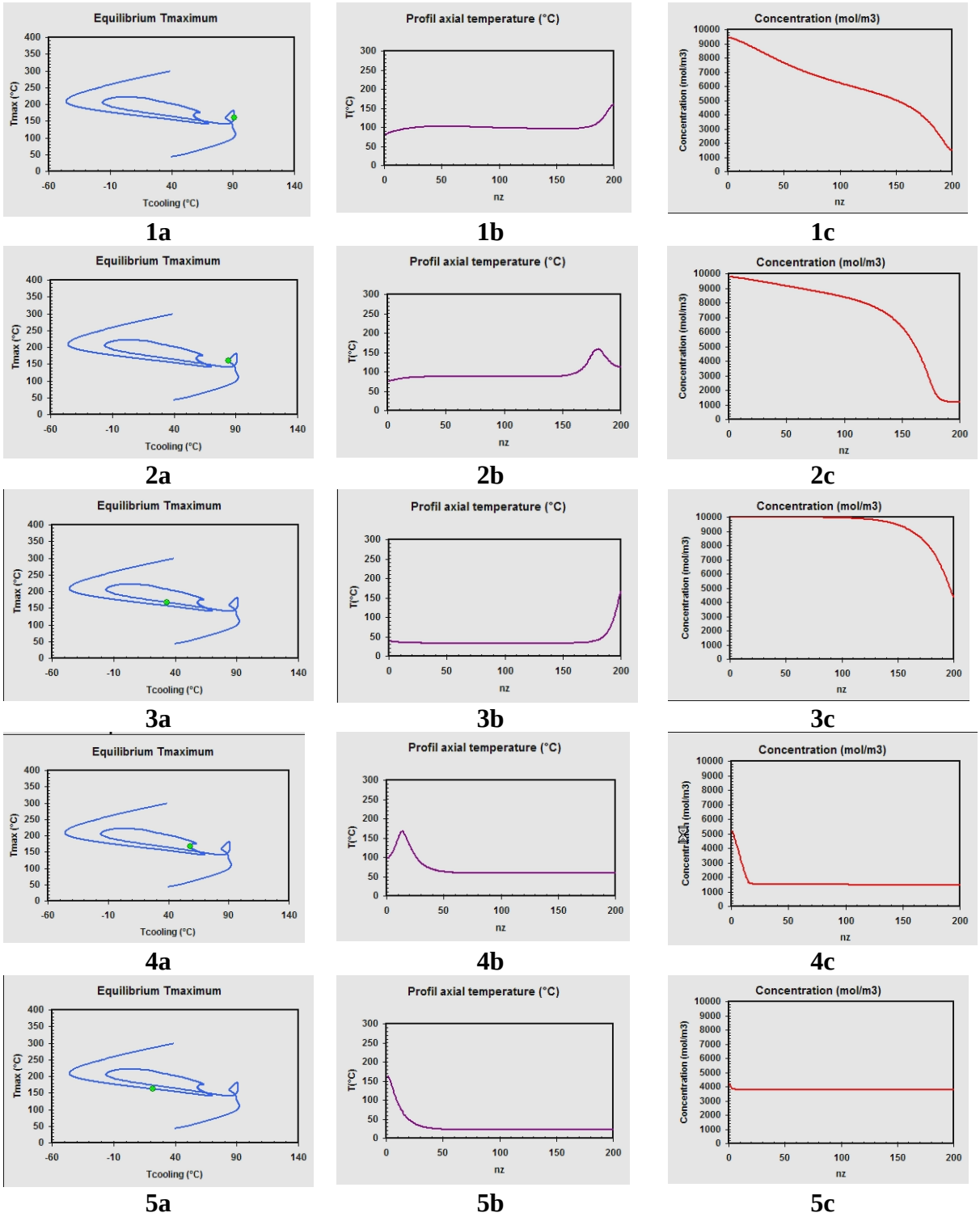


Figure 3-19: Lieu des états stationnaires pour un débit volumique de 1.051 L/h. Profils thermiques et de concentration pour 5 états stationnaires différents a) localisation de l'état stationnaire sur la courbe, b) Profil thermique axial tout le long du réacteur, c) Profil de concentration tout le long du réacteur.

3.4.1.2 Sensibilité paramétrique

La sensibilité paramétrique est appliquée pour les courbes des états stationnaires ne présentant pas de zone de multiplicité. Les régions dites de sensibilité paramétrique sont repérées où le comportement du réacteur change brusquement lors d'une petite variation dans les paramètres d'entrée.

La condition pour laquelle on peut considérer que le réacteur fonctionne dans une région dite de sensibilité paramétrique est définie par le fait que la sensibilité normalisée par rapport à tous les paramètres d'entrée du système (constantes cinétiques, surface d'échange, ...), atteint un extremum au même endroit. Dans notre cas, la sensibilité de la température maximale (T_{max}) par rapport à tous les paramètres ϕ_j a été étudiée : énergie d'activation (E_a), facteur pré-exponentielle (k), surface d'échange (A_w), vitesse de la phase (u_l), capacité calorifique de la phase (Cp), enthalpie de réaction (ΔH_r) et coefficient de dispersion axiale (D_{ax}). Les sensibilités normalisées ont été calculées le long des courbes des états stationnaires. La Figure 3-20 représente la sensibilité normalisée de la température maximale de tous les paramètres cités par rapport à la température maximale en fonction de la température de refroidissement. En effet la courbe rouge sur la figure est la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.367 L/h alors que les autres courbes représentent la sensibilité normalisée de la température maximale par rapport aux paramètres tout le long de la courbe. Les sensibilités atteignent un maximum ou un minimum pour une même valeur de température de refroidissement (107°C) et de température maximale (140°C). De plus, d'après l'analyse des pics de sensibilité, l'importance de l'effet de la variation des paramètres sur le comportement du réacteur est étudiée. La température du fluide caloporteur est le paramètre ayant le plus d'effet sur la température maximale lors d'une perturbation.

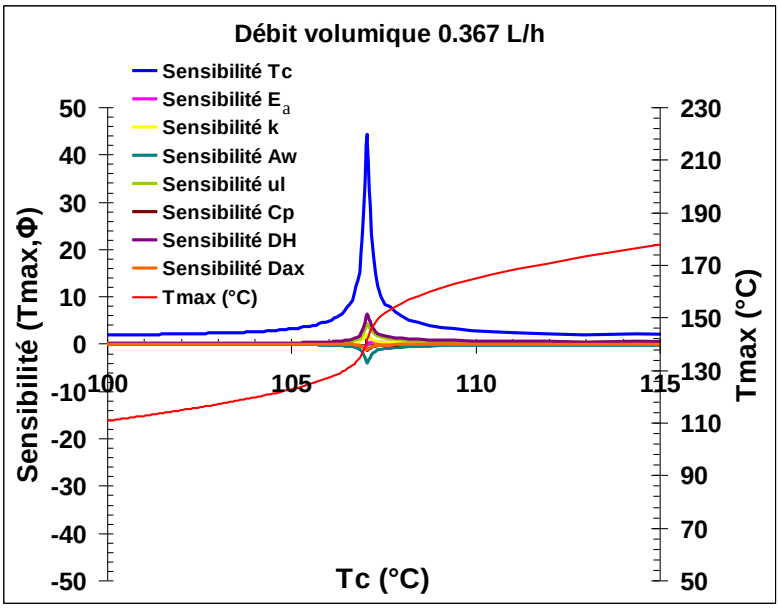


Figure 3-20 : Étude de la sensibilité paramétrique de la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.367 L/h.

Dans le cas d'un débit volumique de 0.181 L/h (Figure 3-21), les courbes de sensibilité ont toujours des maxima et minima, mais cette fois ci, elles ne sont plus alignées autour d'une même température du fluide caloporteur (Tc). La position des maxima et minima dépend du paramètre choisi avec une très faible amplitude. Le réacteur est supposé alors fonctionner dans une région non sensible.

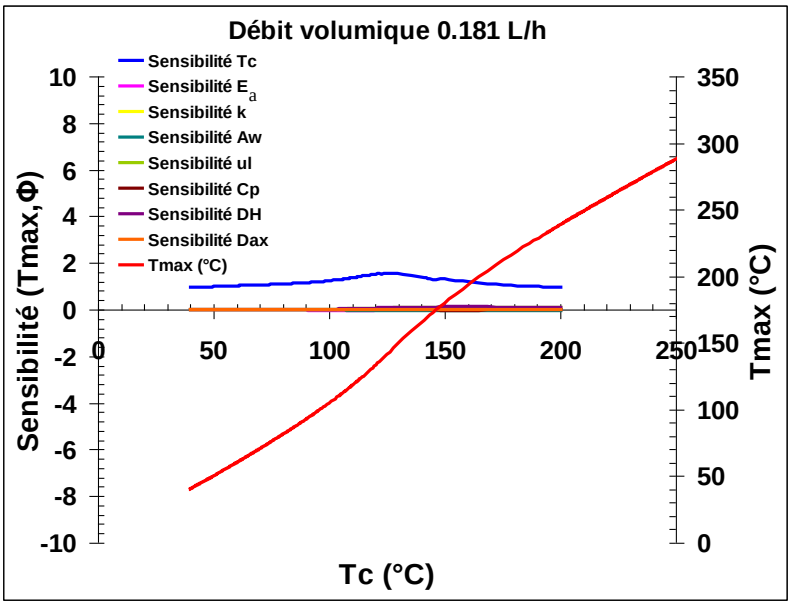


Figure 3-21 : Étude de la sensibilité paramétrique de la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.181 L/h.

3.4.1.3 Simulation dynamique de 2 états stationnaires et comparaison par rapport à l'analyse de stabilité stationnaire

Deux états stationnaires ont été repérés sur la courbe des états stationnaires de la Figure 3-22 afin de vérifier la stabilité hors de la zone stationnaire d'instabilité selon les sections précédentes. Pour un débit volumique de 0.583 L/h, la zone d'instabilité s'étend entre une valeur de température maximale de 124 et 176°C. Le premier état stationnaire choisi (Cas 1 dans la Figure 3-22) a une température maximale de 87°C et une température de refroidissement de 84°C alors que le second état choisi (Cas 2 dans la Figure 3-22) a une température maximale de 112°C et une température de refroidissement de 97°C. Les deux états stationnaires choisis sont supposés être stables.

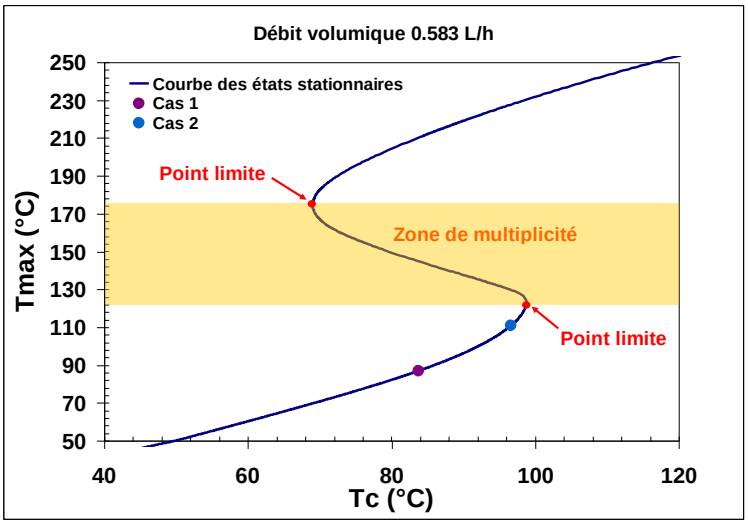
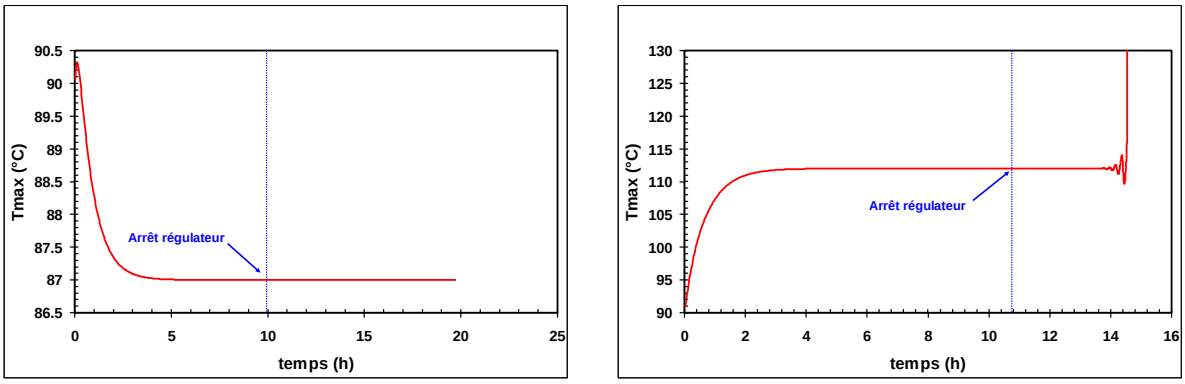


Figure 3-22 : Localisation des zones de multiplicité des états stationnaires sur la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.583 L/h.

Les deux états stationnaires choisis ont été simulés avec le modèle dynamique pour vérifier leur stabilité. Pour atteindre l'état stationnaire un régulateur de température a été utilisé. Une fois la consigne atteinte, le régulateur est arrêté. Dans le cas où la température maximale reste constante après l'arrêt du régulateur, l'état stationnaire est stable sinon il est instable. Les Figure 3-23 a) et b) représentent l'évolution de la température maximale au cours du temps des deux simulations effectuées. Dans le cas 1, la température maximale reste constante après l'arrêt du régulateur : l'état stationnaire est stable. Dans le cas 2, la température maximale s'amplifie en oscillant jusqu'à s'emballer après l'arrêt du régulateur. L'état stationnaire du cas 2 malgré son positionnement hors de la zone d'instabilité stationnaire est alors instable. Il existe alors une zone instable hors de celle définie auparavant. Une étude de stabilité des états stationnaires (étude de stabilité dynamique) doit être alors réalisée afin de couvrir toute la zone d'instabilité.



a) **b)**

Figure 3-23 : Simulation dynamique de deux états stationnaires avec un débit de 0.583 L/h. a) Évolution de la température maximale au cours du temps lors de la simulation du Cas 1, b) Évolution de la température maximale au cours du temps lors de la simulation du Cas 2.

3.4.2 Étude de la stabilité des états stationnaires (stabilité dynamique)

L'étude de stabilité des états stationnaires (méthode indirecte de Liapounoff) a été appliquée pour les débits volumiques illustrés sur la Figure 3-24. La section rose des courbes des états stationnaires de la figure correspond à la zone calculée comme instable selon la méthode de Liapunoff. Entre 0.202 et 0.367 L/h, même si l'étude, selon le critère de van Heerden, indiquait que pour ces débits volumiques le système réactionnel est stable, des zones instables ont été repérées par l'étude de stabilité dynamique effectuée.

Pour les débits volumiques supérieurs à 0.403 L/h, pour lesquels existe une zone stationnaire instable (entre les points limites), l'étude en question montre que la zone instable est plus large que celle obtenue auparavant. Ceci met en évidence l'importance de mettre en œuvre l'étude de la stabilité des états stationnaires. La seule information selon le critère de van Heerden n'est pas suffisante pour garantir la stabilité thermique.

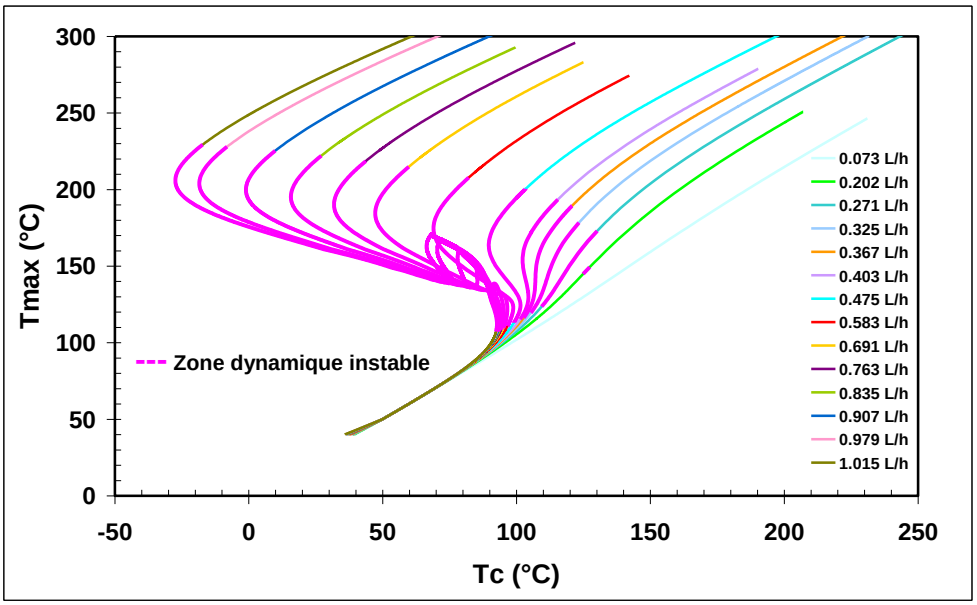


Figure 3-24 : Localisation de la zone d'instabilité dynamique sur les courbes des états stationnaires.

L'analyse des valeurs propres obtenues permet une interprétation du comportement du réacteur. Une courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.583 L/h a été prise en considération afin d'illustrer le comportement du réacteur par rapport à l'analyse des valeurs propres. La courbe des états stationnaires a été divisée en différentes zones selon la nature des valeurs propres de la matrice Jacobienne correspondant à chaque état stationnaire. Ces zones correspondent aux différents modes de propagation des perturbations. La courbe des états stationnaires de la Figure 3-25 a été découpée en plusieurs parties selon la nature des valeurs propres. Le Tableau 3-3 illustre le résultat de cette analyse, il résume le comportement de la valeur propre λ du spectre avec la partie réelle la plus grande.

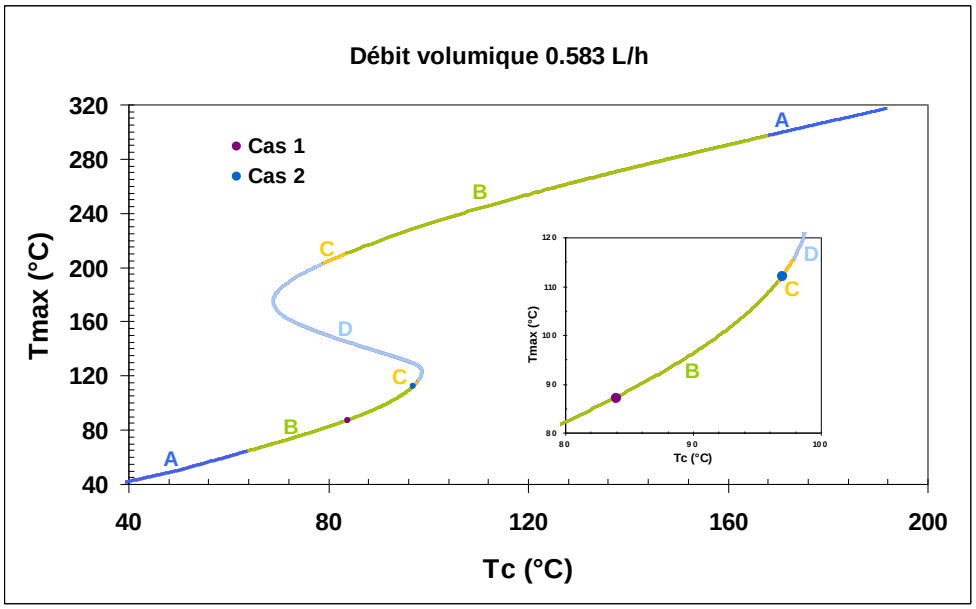


Figure 3-25: Découpage de la courbe des états stationnaires pour un débit volumique de 0.583 L/h par rapport à l'étude du spectre des valeurs propres.

Section	Température maximale (°C)	Partie réelle Re(λ)	Partie imaginaire Im(λ)	Comportement du réacteur
A	40-64°C et >297°C	<0	= 0	Stable : atténuation exponentielle des perturbations
B	64-110°C et 208-297°C	<0	≠ 0	Stable : atténuation exponentielle oscillante des perturbations
C	110-115°C et 202-208°C	>0	≠ 0	Instable : amplification exponentielle oscillante des perturbations
D	115-202°C	>0	= 0	Instable : amplification exponentielle des perturbations

Tableau 3-3 : Tableau illustrant le comportement de chaque tranche de la courbe des états stationnaires après l'étude de la stabilité dynamique.

Une explication du comportement des deux états stationnaires simulés auparavant (Cas 1 et 2 de la Figure 3-22) peut être obtenue à l'aide de cette étude. L'état stationnaire du cas 1 s'est avéré stable après la simulation dynamique. En effet, cet état stationnaire choisi se situe dans la zone B vu que sa température maximale est de 87°C. D'après l'analyse des valeurs propres effectuée dans le Tableau 3-3, dans la zone B, les parties réelles de toutes les valeurs propres du Jacobien sont négatives. La valeur propre λ la moins stable a une partie imaginaire non nulle, d'où l'état stationnaire est stable. Ce qui justifie le comportement de la température maximale du cas 1 dans la Figure 3-23 a) lors de la simulation dynamique. L'état stationnaire du cas 2 s'est avéré instable alors qu'il se trouve hors de la zone de multiplicité sur la courbe des états stationnaires. En effet, d'après le Tableau 3-3, l'état stationnaire du cas 2 se situe dans une zone instable (la zone C). Dans cette zone la partie réelle d'au moins une valeur propre est positive et la partie imaginaire est non nulle caractérisant ainsi une oscillation amplifiée de la température dans le réacteur suivi d'un emballement thermique. Ce résultat est en accord avec la simulation dynamique du cas 2 (Figure 3-23 b)).

L'étude de stabilité des états stationnaires effectuée est une méthode très efficace. Elle permet la détection des zones d'instabilité hors des zones de multiplicité des états stationnaires instables ainsi que définir le comportement du réacteur vis-à-vis des perturbations dans les différentes zones de stabilité/instabilité. Toutefois, cette étude ne donne pas d'information sur la possible présence d'un cycle limite. En partant de l'état stationnaire F de la Figure 3-27, lorsque la température de refroidissement est augmentée, les valeurs propres complexes vont traverser l'axe des imaginaires: c'est la bifurcation de Hopf. La Figure 3-26 montre l'évolution des plus grandes valeurs propres complexes conjuguées. La bifurcation de Hopf sépare les lieux des états stationnaires stables et instables.

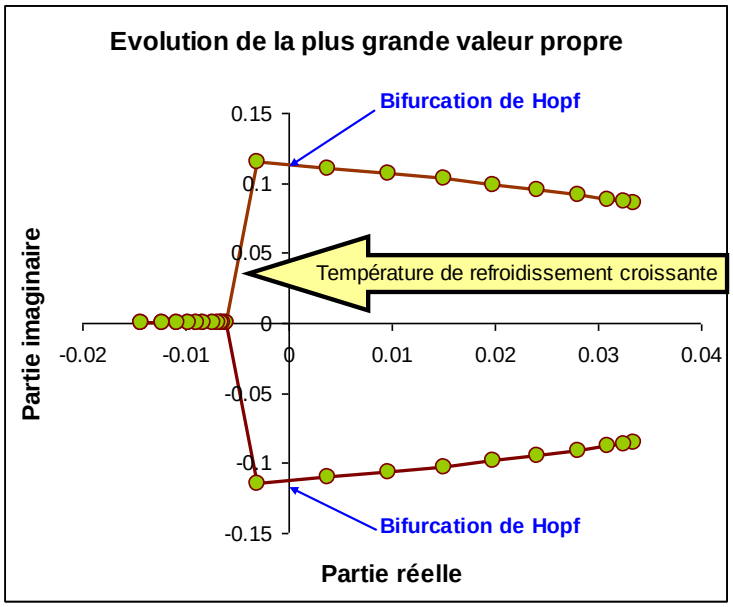


Figure 3-26 : Bifurcation de Hopf.

Dans la Figure 3-27, une simulation dynamique du réacteur partant d'un état stationnaire asymptotiquement instable (point F de la figure) montre que le système peut atteindre un comportement périodique de type cycle limite. Ce type de comportement ne peut être prédit par la méthode indirecte de Liapounoff puisque la linéarisation n'est plus valable lorsque le système se trouve loin de son état stationnaire. L'apparition du cycle limite dans cette région met en évidence la bifurcation de Hopf.

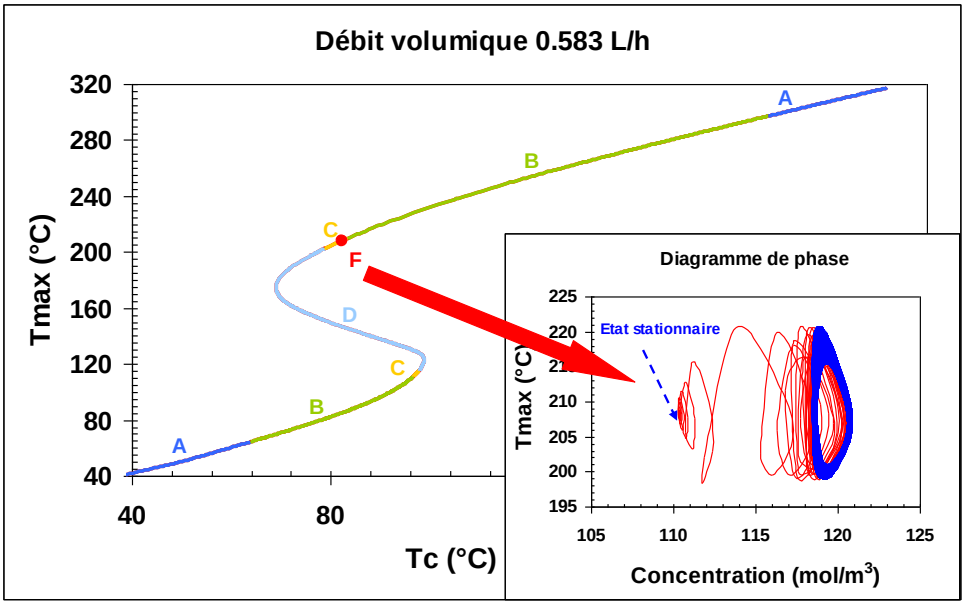


Figure 3-27 : Simulation dynamique du cycle limite à la bifurcation de Hopf.

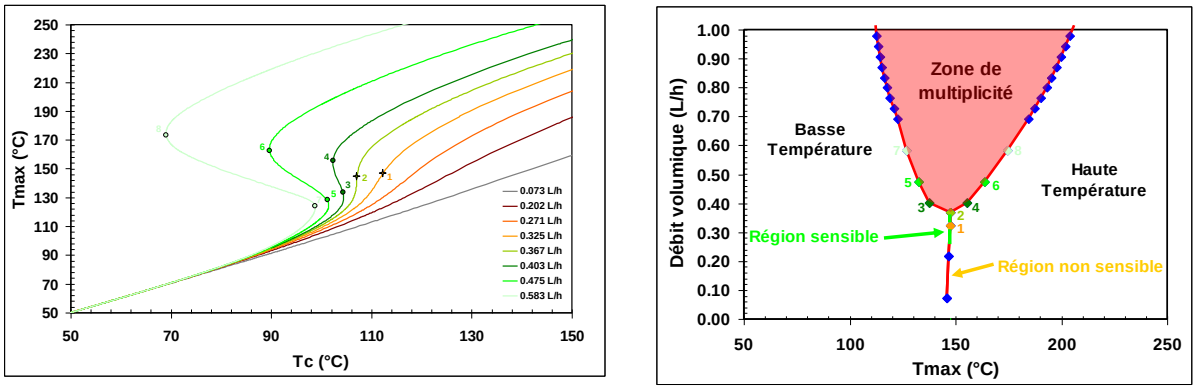
3.4.3 Construction des cartographies stabilité/instabilité

Cette partie constitue la dernière étape de la méthode, les cartographies sont construites en compilant les résultats des études effectuées. Les cartographies illustrent clairement en fonction des différents paramètres du procédé :

- les zones sûres stationnairement et dynamiquement.
- les zones sensibles définies par l'étude de la sensibilité paramétrique.

Tout d'abord, les points limites à différentes conditions opératoires sont repérés sur les courbes des états stationnaires. Prenons l'exemple de la Figure 3-28. Les points limites sont indiqués avec les numéros 3 à 8 dans la figure a). La cartographie "Stabilité/Instabilité" **stationnaire** de la Figure 3-28 b) est tracée avec le débit volumique en fonction de la température du maximale. Les températures maximales des points 3 à 8 ont été reportées sur la figure b) en fonction du débit volumique correspondant. La zone en rouge correspond à la zone de multiplicité des états stationnaires. Les zones ***basse*** et ***haute température*** correspondent à un fonctionnement stable du réacteur à basse et haute température.

Les zones identifiées comme sensibles par rapport au paramètre étudié (les points 1 et 2 de la figure a)) sont aussi reportées sur la cartographie (b).



a) **b)**

Figure 3-28 : Construction de la cartographie "Stabilité/Instabilité". a) Courbes des états stationnaires. b) Cartographie stabilité/instabilité stationnaire.

La cartographie finale "Stabilité/Instabilité" représentée dans la Figure 3-29 reprend la zone de multiplicité instable (rouge) de la Figure 3-28 b) avec en plus la zone instable de l'étude dynamique (zone bleue) obtenue en reportant la température maximale des points limitant les zones dynamiques instables (en rose) des courbes des états stationnaires de la Figure 3-24. Les résultats de la sensibilité paramétrique sont aussi pris en compte, la région sensible est pour ce cas comprise à l'intérieur de la zone dynamique instable. A l'intérieur de la zone rouge-bleue, le réacteur aura un comportement instable.

Cette cartographie nous permet de définir *a priori* l'état du réacteur pour un débit volumique donné sans avoir recours aux simulations ou à l'expérimentation. En effet, pour un débit volumique inférieur à 0.2 L/h, le réacteur est stable à n'importe quelle température maximale. Alors que pour un débit volumique supérieur à 0.2 L/h une marge de température maximale est à éviter, elle devient plus importante quand le débit volumique est plus important. Cette marge correspond à un fonctionnement instable du réacteur. Comme dans la cartographie de la Figure 3-28 b), la zone de la cartographie à

gauche de la région d'instabilité correspond à une zone de fonctionnement sûre du réacteur à faible température maximale alors que la zone à droite de la région d'instabilité correspond à une zone de fonctionnement sûre du réacteur à haute température maximale.

D'après la figure, les zones dynamiquement instables couvrent un domaine bien plus large que les zones stationnairement instables (zone de multiplicité). Il est important de signaler que le résultat obtenu n'est pas une généralité pour tous les réacteurs piston-dispersion. Pour chaque système réactionnel il faut mettre en œuvre l'étude complète. Même s'il s'agit du même procédé, une étude à l'échelle pilote ne serait pas adaptée pour diagnostiquer la stabilité thermique d'un réacteur industriel. Par ailleurs, selon le système réactionnel traité, il est tout à fait possible de trouver que les zones dynamiquement instables coïncident avec celles calculées par l'étude stationnaire.

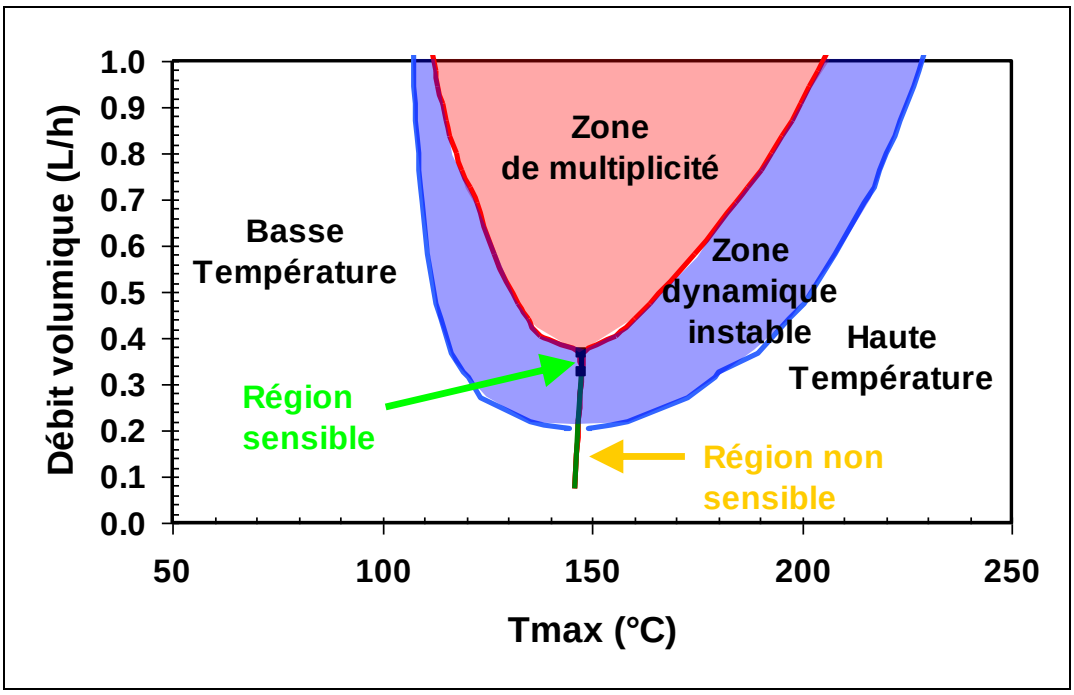
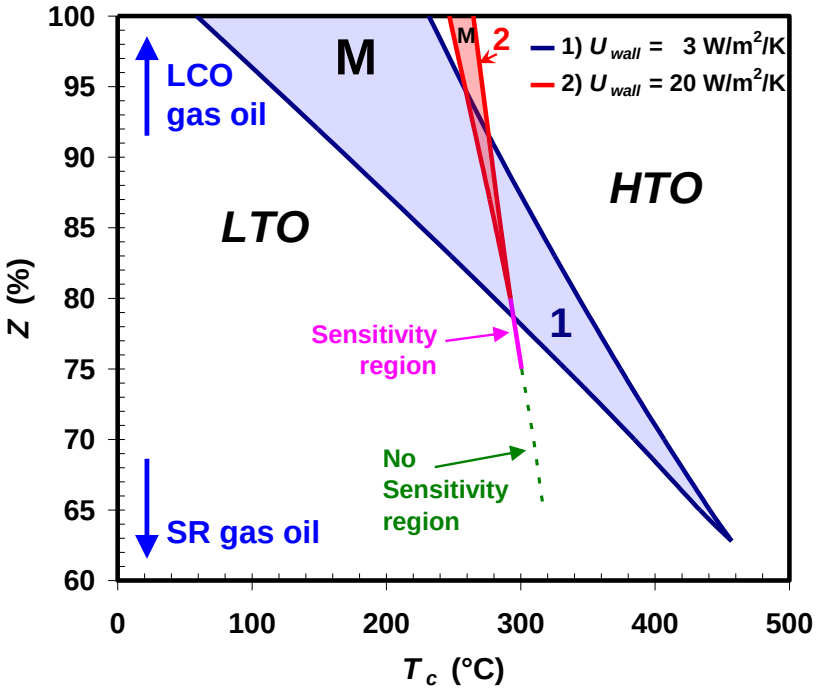
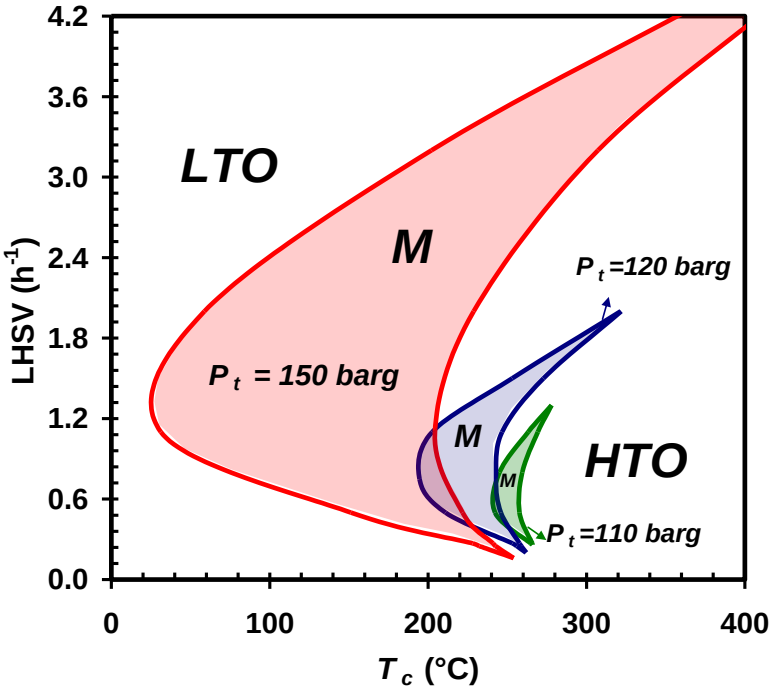


Figure 3-29: Cartographie Stabilité/Instabilité stationnaires par rapport au débit volumique.

Une première application de la méthodologie a été effectuée sur un procédé d'hydrotraitement de gazole [77-79]. Les cartographies de stabilité/instabilité tracées dans la Figure 3-30 représentent les zone de multiplicité des états stationnaires ainsi que les zones de sensibilité paramétriques par rapport aux paramètres du procédé (dans la Figure 3-30 a), la composition de la charge et dans la Figure 3-30 b), la LHSV) en fonction de la température de refroidissement (T_c). Les zones LTO (Low Temperature Operation) et HTO (High Temperature Operation) représentent les régions de fonctionnement stable du procédé à basse et haute température. L'étude de la stabilité dynamique a aussi été effectuée mais les zones dynamiques instables n'ont pas été reportées sur les cartographies de stabilité [78].



a)



b)

Figure 3-30 : Cartographies de stabilité/instabilité du procédé d'hydrotraitement du gazole représentant les zones de multiplicité des états stationnaires et les zones de sensibilité paramétrique par rapport aux paramètres du procédé; a) la composition de la charge en fonction de la température de refroidissement, b) la LHSV en fonction de la température de refroidissement [77].

Conclusion

La sécurité des réacteurs chimiques est un élément de première importance dans l'industrie chimique et pétrolière. Elle doit être prise en compte dès les premières étapes de dimensionnement des zones réactionnelles du procédé et aussi pour l'opération de l'unité. Pour les procédés mettant en œuvre des réactions très exothermiques, afin de garantir l'opération sûre du réacteur il est indispensable d'évaluer le risque d'emballement thermique à travers une étude poussée de la stabilité thermique.

L'objectif de la présente thèse est de développer une méthodologie pour réaliser l'étude de stabilité thermique et déterminer *a priori* les zones d'opération sûre du procédé. Cette méthodologie doit être applicable à des procédés industriels, notamment ceux du raffinage et de la pétrochimie.

Une étude bibliographique a permis de mettre en évidence qu'il y a diverses approches proposées dans la littérature pour étudier les systèmes réactionnels qui risquent un emballement thermique. Ces études s'appuient soit sur l'expérimentation, soit sur la simulation à l'aide d'un modèle de réacteur ou encore sur des critères divers (empiriques ou plus rigoureux). La méthodologie choisie pour ce travail est orientée vers la modélisation du système réactionnel combinée à différents critères développés dans la littérature de manière indépendante. L'apport de ce travail est de combiner ces différents critères dans une seule méthodologie de manière à constituer une étude complète de stabilité thermique.

La méthodologie proposée est composée des étapes suivantes :

1) Développement d'un modèle dynamique des zones réactionnelles du procédé étudié.
2) Étude des solutions stationnaires :
    2a) Détermination des solutions stationnaires
    2b) Étude des solutions stationnaires selon le concept du critère de van Heerden
3) Étude de stabilité des solutions stationnaires (analyse de stabilité linéaire dynamique)
4) Établissement de cartographies des zones opératoires sûres/pas sûres.

La 1ère étape, développement du modèle dynamique de la zone réactionnelle, est d'importance capitale. En effet, la fiabilité des résultats de l'étude de stabilité thermique dépend de la qualité du modèle développé.

L'étude de stabilité proprement dite, passe tout d'abord par la détermination des courbes des lieux des états stationnaires par rapport aux paramètres du système (Étape 2a), ensuite, par la localisation des zones instables de multiplicité des états stationnaires basée sur le critère de van Heerden (Étape 2b). Pour ce faire, il a été nécessaire de mettre en œuvre différentes méthodes de calcul des états stationnaires (continuation naturelle, continuation paramétrée et régulation). L'étude de la sensibilité paramétrique ne sera pas prise en compte dans la méthodologie car elle ne permet pas d'identifier clairement les paramètres auxquels le système réactionnel est le plus sensible. Une 1ère cartographie comportant les zones de stabilité/instabilité issues de l'étude de solutions stationnaires est obtenue par rapport aux paramètres étudiés. Il s'avère que les zones instables identifiées peuvent ne pas couvrir tout le domaine d'instabilité thermique. En effet, il est possible d'avoir des instabilités dues aux termes d'accumulation non pris en compte dans l'étude des solutions stationnaires (Étape 2). Une étude de stabilité des états stationnaires (analyse de stabilité linéaire dynamique) doit être effectuée afin de compléter le domaine d'instabilité. Cette analyse (Étape 3) permet de prédire si le comportement du réacteur est stable après avoir appliqué des perturbations infinitésimales aux variables du modèle. Par ailleurs, l'information obtenue permet aussi de décrire le comportement du système réactionnel dans chaque zone d'opération grâce à l'analyse des valeurs propres (oscillation de la tempéra-

ture, emballement exponentiel…). Enfin, la dernière étape de la méthodologie (Étape 4) consiste à établir une cartographie complète où les zones stables et sensibles sont illustrées en fonction des principaux paramètres du procédé.

L'ensemble de la méthodologie proposée a été appliqué à un réacteur type piston-dispersion. Ce cas d'application a permis d'illustrer la démarche à suivre et les résultats obtenus à partir d'une analyse de stabilité.

Cette méthodologie sera appliquée à un procédé industriel. Ce procédé est l'hydroconversion des résidus sous vide (RSV) en lit bouillonnant. Tout d'abord la méthodologie sera appliquée sur l'unité pilote utilisant le même concept de réacteur. Un modèle du réacteur de l'unité pilote sera développé et calé sur des données expérimentales obtenues avec charge réelle et en conditions opératoires industrielles. La méthodologie de stabilité thermique développée sera appliquée afin de déterminer le domaine d'opération sûre de ce système réactionnel complexe.

PARTIE II : APPLICATION DE LA METHODOLOGIE DE STABILITE THERMIQUE A UN PROCEDE INDUSTRIEL

4 État de l'art

4.1 Choix du procédé

4.1.1 Généralités sur le raffinage

L'objectif premier d'une raffinerie est de fractionner le pétrole brut, qu'il soit de provenance naturelle (formation géologique) ou dit synthétique (après une première conversion sur champ) et de le convertir en différents produits de consommation. Comme décrit dans le schéma de la Figure 4-1, le pétrole brut passe premièrement dans une colonne de distillation atmosphérique. C'est l'étape fondamentale qui, par une opération unitaire basée sur les points d'ébullition des divers produits, permet de séparer de grands groupes d'hydrocarbures que l'on appelle « coupes » ou « fractions». Les différentes coupes en fonction des points d'ébullition standard sont : les gaz et essences (température d'ébullition inférieure à 180°C), le kérosène (température d'ébullition comprise entre 180 et 260°C), le gazole (température d'ébullition comprise entre 260 et 350°C) et le résidu atmosphérique ayant une température supérieure à 350°C. Le résidu atmosphérique est séparé ensuite dans une colonne de distillation sous vide en deux coupes : le distillat sous vide (température d'ébullition comprise entre 350 et 540°C) et le résidu sous vide correspondant aux produits ayant une température d'ébullition supérieure à 540°C. Les coupes obtenues subissent des traitements de transformation chimique pour améliorer leur qualité répondant ainsi aux exigences des spécifications ou sont converties dans le but de répondre aux besoins du marché en produits légers. Les traitements de conversion s'appliquent aux coupes lourdes dans le but de les transformer en coupes légères permettant ainsi des les valoriser.

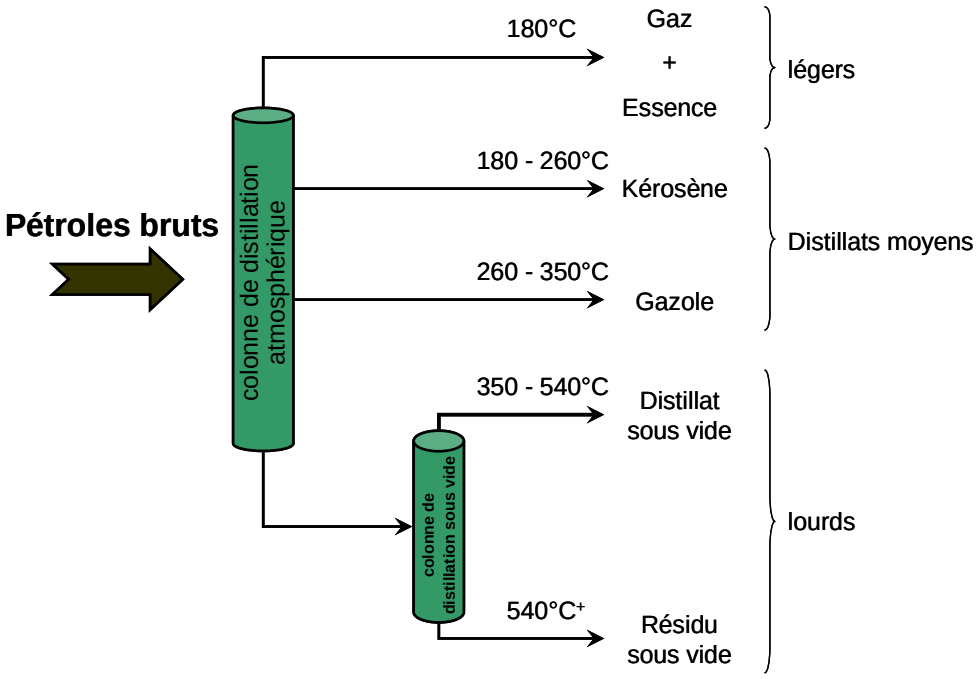


Figure 4-1: Schéma de distillation du pétrole brut [1].

4.1.2 Les différents types de charges

Les deux principaux éléments constituant le pétrole sont le carbone (84–87 %) et l'hydrogène (11–14 %) et, à des niveaux moindres, le soufre (0–3 %), l'oxygène (0–2 %) et l'azote (0–1 %). Le pétrole brut peut aussi contenir certains métaux lourds à l'état de traces [81]. Il est possible de distinguer les différents types de pétrole selon leur origine, les analyses pétrolières classiques telles que leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre et d'autres impuretés (vanadium, mercure et sels) et enfin selon leurs proportions en différentes classes d'hydrocarbures [80]. Une première distinction des pétroles peut être alors réalisée en fonction de leur origine et donc de leur composition chimique. Il faut distinguer trois catégories de brut. Le pétrole d'origine lacustre à prédominance paraffinique qui est considéré comme le meilleur pétrole du fait de sa forte teneur en hydrogène, le pétrole d'origine marine à prédominance naphténique avec beaucoup d'hydrocarbures à cycles saturés et une teneur élevée en soufre et oxygène et le pétrole d'origine continentale à prédominance aromatique avec une faible teneur en hydrogène. Ce dernier est plus difficile à valoriser par rapport aux deux autres.

Généralement, les pétroles bruts sont classés selon des analyses pétrolières classiques. Le tableau 1 présente les principales propriétés de différents types de pétroles bruts d'origine diverse.

La densité est un critère important de qualité des pétroles car elle fournit une indication sur les rendements des coupes pétrolières en raffinerie. La teneur en hydrogène est généralement reliée à la masse volumique et à la température d'ébullition. En effet, une teneur en hydrogène élevée implique une densité faible et un point d'ébullition faible.

La mesure de la viscosité permet de déterminer le niveau de conversion à atteindre pour valoriser une charge brute en carburant. La viscosité des pétroles bruts peut en effet être reliée à la fraction distillée à plus de 350°C (équivalent au résidu atmosphérique). Ainsi, plus la part de résidu atmosphérique est grande dans le brut, plus la viscosité est élevée.

La teneur en soufre est aussi d'un intérêt particulier pour les raffineurs car elle conditionne les traitements de désulfuration qu'ils devront effectuer pour atteindre les spécifications des différents produits pétroliers. Les normes environnementales de plus en plus sévères imposent la désulfuration comme étape importante. Il en est de même pour les teneurs en métaux.

Enfin, les teneurs en asphaltènes C7 et en carbone Conradson sont également caractéristiques d'un pétrole brut. Les asphaltènes C7 correspondent à la fraction la plus réfractaire d'un brut et le carbone Conradson est représentatif de son caractère cokant. Il donne la quantité de coke formé par un pétrole ou une coupe dans des conditions de températures données.

En comparant les différents bruts dans le Tableau 4-1, les propriétés des charges dépendent de la région géographique où elles ont été produites. De ce fait, il est important de connaître la provenance du brut. Par exemple le Brent est un brut léger compte tenu de sa faible densité et sa teneur en hydrogène élevée ce qui le rend relativement facile à raffiner avec des rendements en produits légers et intermédiaires élevés (Figure 4-2). De plus, au vu de son faible taux en métaux et en soufre, le Brent n'a pas besoin de subir des traitements sévères pour respecter les normes et les spécifications internationales. Un brut comme l'Athabasca est plus difficile et couteux à raffiner, sa densité élevée et sa faible teneur en hydrogène favorisent des faibles rendements en produits légers et intermédiaires (Figure 4-2). En effet, ce brut doit subir des traitements sévères pour respecter les normes et les spécifications internationales du fait de ses fortes teneurs en soufre et métaux.

Deux bruts d'origine géographique proche peuvent avoir des caractéristiques différentes. En effet, les bruts Arabian light et Arabian heavy ont des propriétés différentes. Les rendements plus élevés en produits légers et intermédiaires (Figure 4-2) ainsi que les teneurs en métaux et soufre plus basses [82] font de l'Arabian light un brut de meilleure qualité que l'Arabian heavy.

Charge	Brut Brent	Brut Arabian Light	Brut Arabian Heavy	Brut Athabasca
Densité à 15°C (kg/l)	0.8311	0.8587	0.8904	1.0100
Hydrogène (%pds)	13.3	12.8	12.2	10.3
Viscosité à 150°C (cSt)	0.93	1.19	2.21	31
Soufre (%pds)	0.39	1.81	2.83	4.65
Azote (%pds)	0.10	0.07	0.16	0.46
Nickel (ppm pds)	1	5	17	77
Vanadium (ppm pds)	6	25	57	216
Asphaltènes C7 (%pds)	0.4	1.4	4.6	9.6
Carbone Conradson (%pds)	1.9	4.3	8.3	13.8

Tableau 4-1: Propriétés des quelques bruts selon leur origine [83].

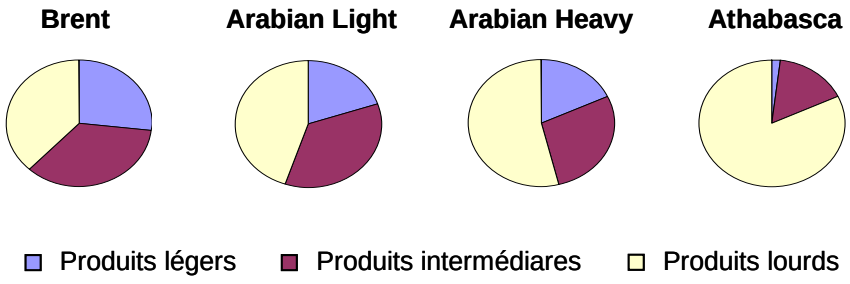


Figure 4-2 : Rendements des bruts en produits pétroliers [83].

4.1.3 Besoin de conversion des charges lourdes

Depuis les années 80, la demande mondiale de pétrole ne cesse d'augmenter (Figure 4-3). Elle est passée de 60 millions de barils par jour en 1980 à 80 millions de barils par jour en 2005. Il est estimé que cette demande atteindra les 100 millions de barils par jour en 2020 [84], soit un taux d'augmentation d'environ 1.7 % par an.

Le déclin de la demande des fuels lourds et l'augmentation de la demande en produits légers entrainent un épuisement progressif des réserves de pétroles bruts légers engendrant ainsi une augmentation du pétrole brut lourd sur le marché [85]. Dans le futur proche, la production de pétroles bruts conventionnels ne permettra plus de répondre à cette demande croissante. Les pétroles lourds et extra-lourds prennent donc une part de plus en plus importante dans le volume de charges traitées par les raffineries pour combler cette diminution des pétroles légers [82,84,86].

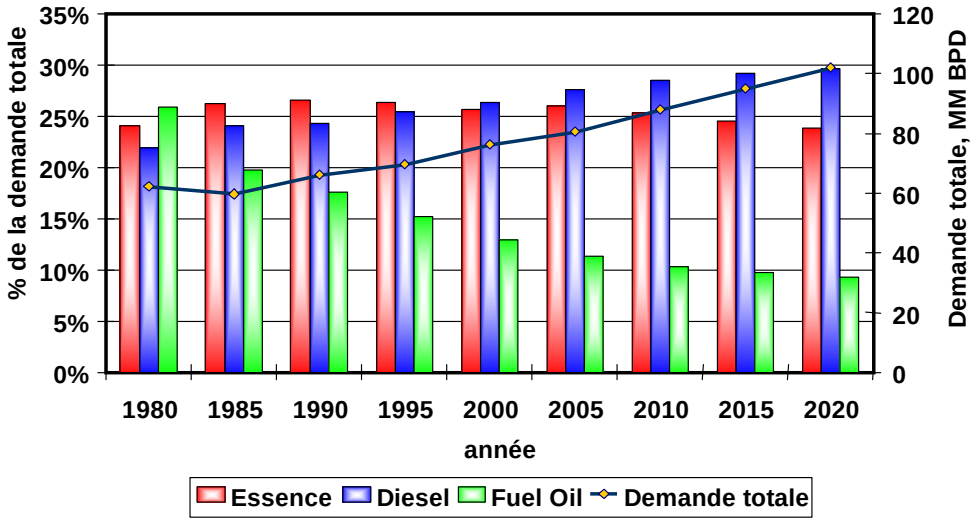


Figure 4-3 : Évolution de la demande du marché mondial en produits pétroliers [87].

L'une des préoccupations majeures des industries pétrolières est alors l'estimation de la quantité de réserves de pétroles bruts. Un important facteur à prendre en compte pour cette estimation est le progrès des technologies de conversion de produits lourds en coupes légères. En terme de réserves, une distinction est faite entre le pétrole conventionnel (celui exploité actuellement) et le pétrole non conventionnel, c'est à dire, un pétrole qui pourrait être exploité dans le futur sous réserve de disposer des technologies adaptées pour l'exploiter et que le coût de production soit rentable.

Les bruts non-conventionnels regroupent de nos jours les nappes difficiles d'accès comme les nappes sous couche de sel, "l'off shore" profond et très profond, les huiles extra lourdes, les sables asphaltiques et les schistes bitumineux. La frontière entre brut non-conventionnel et brut conventionnel est sans cesse repoussée par les avancées technologiques [88]. Certains bruts non-conventionnels deviennent alors exploitables. Ainsi, par le passé, l'exploitation "off-shore" était considérée comme trop chère et presque impossible, alors qu'aujourd'hui cela est de plus en plus faisable grâce à des avancées technologiques majeures, notamment dans le domaine de la sismique ou des installations sous marines. Les huiles extra-lourdes de l'Orénoque au Venezuela, n'étaient autrefois exploitables que pour un prix supérieur à 30 USD/baril. La diminution du coût de développement a rendu aujourd'hui possible cette exploitation pour un prix d'environ 15 USD/baril.

La quantité actuelle de réserves prouvées exploitables pourrait être sujette à modification non seulement grâce à la découverte de nouveaux gisements mais aussi grâce à l'amélioration du rendement d'extraction. Le Tableau 4-2 résume les réserves des différents types de bruts conventionnels et non-conventionnels. De façon générale, les réserves de pétrole conventionnel, tout type confondu, sont estimées à 4800 milliards de barils dont 1032 milliards barils pouvant être traités. Ajouté à cela, les réserves de pétrole non-conventionnel sont estimées à 5000 milliards de barils dont 500 à 900 milliards de barils pouvant être exploitées. La Figure 4-4 indique la répartition de ses pétroles non-conventionnels dans le monde.

Type de brut	Volumes disponibles (Mb) 2005	Volumes récupérables (Mb) 2005
Lourds conventionnels	1000	200 à 250
Extra lourds	1350	40 à 244
Bitumes	2650	290 à 450
Total pétrole lourd	5000	530 à 944
Pétrole conventionnel	4800	1032

Tableau 4-2 : Réserves mondiales en bruts conventionnels et non-conventionnels [89]

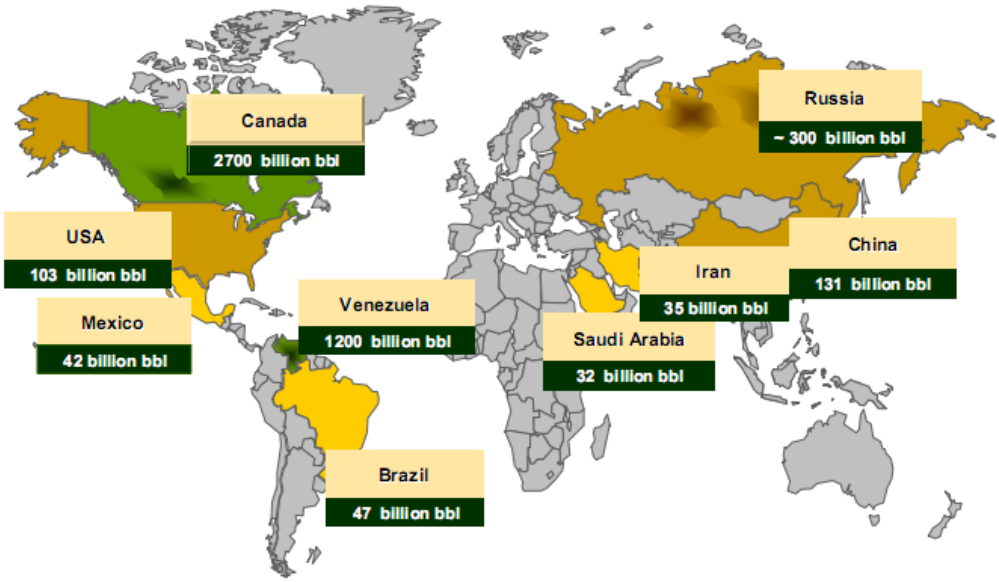


Figure 4-4 : Répartition des réserves de bruts non conventionnels [90].

Pour l'industrie du raffinage, la conversion des pétroles bruts non conventionnels devient de plus en plus une alternative attractive vu l'importante quantité de ressources qui existent. Par conséquent, il sera nécessaire d'adapter les procédés de raffinage afin de maximiser la production de produits légers à partir des charges lourdes et aussi de satisfaire les spécifications mondiales des produits pétroliers de plus en plus sévères, comme par exemple les teneurs en soufre dans l'essence et le diesel. Ces teneurs varient selon les pays et les organisations. D'après les Figure 4-5 et 4-6, les spécifications en soufre dans l'essence et le diesel sont très sévères dans l'union européenne (15 ppm de soufre dans l'essence et le diesel) et l'Amérique du nord (15 ppm de soufre dans l'essence et 30 ppm dans le diesel). Par contre, cette spécification est moins restrictive en Asie (480 ppm de soufre dans l'essence et 220 ppm dans le diesel) ou en Afrique (3260 ppm de soufre dans l'essence et 840 ppm dans le diesel). De plus, au cours des années, les spécifications des produits pétroliers se durcissent partout dans le monde. Les Tableau 4-3 et 4-4 résument l'évolution des spécifications dans le monde par rapport à la teneur en soufre permise dans l'essence et le diesel. En Afrique par exemple la teneur en soufre dans l'essence est prévue de passer de 3260 ppm à 210 ppm dans les vingt prochaines années.

Plusieurs procédés ont été développés afin de traiter ces bruts lourds et répondre à l'augmentation de la demande mondiale en produits légers et au durcissement des spécifications des produits pétroliers au monde [91,92]. Ces procédés seront décrits dans le paragraphe suivant.

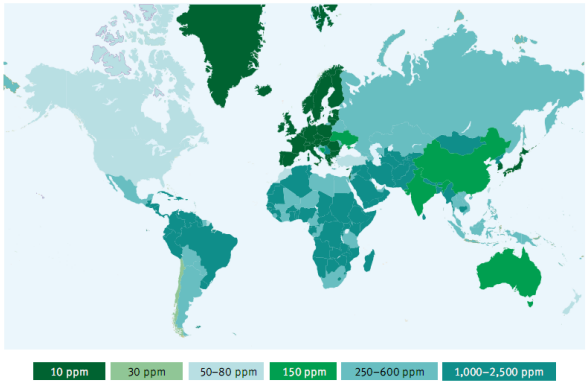


Figure 4-5 : Spécification de teneur maximale en soufre dans l'essence (sept 2010) [93].

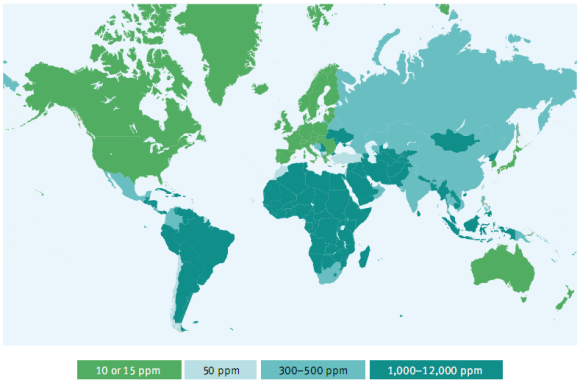


Figure 4-6 : Spécifications de teneur maximale en soufre dans le diesel (sept 2010) [93].

Region	2010	2015	2020	2025	2030
US & Canada	15	15	15	10	10
Latin America	1270	460	180	50	35
Europe	15	10	10	10	10
Middle East	1820	460	280	110	80
FSU	490	130	50	15	10
Africa	3260	2210	1230	560	210
Asia-Pacific	480	260	190	100	90

Tableau 4-3 : Spécifications standard de teneur maximale en soufre dans l'essence (ppm) [94].

Region	2010	2015	2020	2025	2030
US & Canada	30	30	<10	<10	<10
Latin America	680	260	130	70	40
Europe	15	10	<10	<10	<10
Middle East	690	180	70	40	40
FSU	430	110	50	20	15
Africa	840	440	300	170	100
Asia-Pacific	220	120	60	30	20

Tableau 4-4 :Spécifications standard de teneur maximale en soufre dans le diesel (ppm) [94].

4.1.4 Les procédés de traitement des charges lourdes

Les procédés de traitement des charges lourdes sont classés selon deux catégories : Les procédés catalytiques et les procédés non catalytiques [92]. Ils sont présentés dans le Tableau 4-5.

Les procédés de désasphaltage ne sont pas des procédés de conversion. Ils opèrent sans présence de catalyseur et permettent de valoriser un résidu par une séparation physique des coupes les plus lourdes en vue d'une conversion ultérieure.

Le craquage des coupes lourdes a été initialement réalisé en utilisant uniquement la température : c'est le craquage thermique. Les procédés de craquage thermique génèrent d'une part des molécules légères plus riches en hydrogène et d'autre part du coke constitué de molécules très lourdes et pauvres en hydrogène. Parmi les procédés de craquage thermique existent les procédés de viscoréduction qui servent, comme indique leur nom, à réduire la viscosité des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide. De même, les procédés de cokéfaction sont des procédés de craquage thermique. Ces procédés fonctionnant à des conditions sévères transforment les produits lourds en produits légers et en coke. Deux types de cokéfaction existent, la cokéfaction retardée qui est la plus largement utilisée dans l'industrie du raffinage. Elle consiste à décomposer thermiquement des hydrocarbures dans un réacteur vide. Le coke formé est déposé au fond de réacteur alors que les produits légers sont évacués vers une installation de traitement. En général dans ce procédé, l'opération est assurée par deux réacteurs en opération semi continue ("swing"). Il existe un autre procédé avec un réacteur en opération continue : le procédé en lit fluidisé. Dans ce réacteur, le coke est fluidisé par la charge, il sert de support pour les réactions de craquage. Les procédés de cokéfaction à lit fluidisé visent à maximiser les rendements en distillat et à minimiser le rendement en coke. Enfin les procédés de gazéification servent à transformer les résidus en gaz de synthèse [92,95].

Une découverte importante par M. McAfee de la Gulf Refining Company a été la mise en évidence d'un catalyseur de chlorure d'aluminium qui facilite le craquage en abaissant la température et la pression [96]. Le catalyseur utilisé dans le craquage catalytique améliore la sélectivité du craquage et génère beaucoup moins de coke que le craquage thermique. Le craquage catalytique est une opération qui consiste à fragmenter sur un catalyseur acide, à une température voisine de 500°C et à basse pression, des hydrocarbures de masses moléculaires élevées en hydrocarbures dont la masse moléculaire est plus faible. Parmi les procédés de craquage catalytique existe le procédé de craquage catalytique en lit fluidisé ou le procédé FCC (RFCC pour les résidus). Ce procédé est relativement complexe incluant un cycle réaction-régénération en continu avec transport de catalyseur sous forme de poudre fluidisée. Le catalyseur réalise un cycle complet débutant par la réaction puis la séparation des produits de la réaction et ensuite la régénération qui permet d'éliminer le coke déposé à sa surface du catalyseur. Cette technologie est limitée par la teneur en métaux et azote des charges à traiter. Celles ci peuvent être valorisées grâce aux procédés d'hydroconversion.

Ces procédés d'hydroconversion se confrontent au traitement et à la conversion de charges lourdes riches en asphaltènes, en métaux, en soufre et en autres impuretés pour les transformer en coupes légères purifiées. Ces procédés peuvent être classés en quatre catégories selon si le catalyseur dans le réacteur est mis en œuvre sous forme de lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou slurry (Figure 4-9). Une comparaison entre les quatre catégories de procédés est présentée dans le Tableau 4-6.

Les réacteurs à lit fixe sont les plus souvent rencontrés (58 unités en 2007 [89]). Les principaux bailleurs de licence sont Chevron, Exxon, IFP (Hyvahl, Figure 4-7) et UOP/Unocal. Pour ce type de configuration, la section réactionnelle est composée d'une série de réacteurs en lit fixe. Ces procédés comportent un lit de garde chargé de débarrasser grossièrement la charge de ses impuretés. La plupart des procédés à lit fixe mettent en œuvre deux types de catalyseurs. Le premier pour faire les réactions de demétallisation (HDM) et s'assurer ainsi que la charge qui arrive à la section de désulfuration est libre des métaux. Le rôle de ce catalyseur est donc de désagréger les asphaltènes et d'enlever les métaux. Le deuxième type de catalyseur permet d'hydrodésulfurer la charge (HDS) mais d'autres réactions de raffinage sont aussi effectuées telles que l'hydrodéazotation (HDN) et la diminution du carbone Conradson (HDCCR). L'écoulement des fluides, effectué par ruissellement, se rapproche le plus

possible du type piston, le plus favorable à l'avancement des réactions. Les volumes catalytiques sont très importants en raison des vitesses spatiales faibles et des débits élevés. Par ailleurs, l'inconvénient le plus important du procédé à lit fixe est la forte désactivation du catalyseur qui impose l'arrêt du réacteur après une durée de cycle d'environ 1 an.

Pour limiter les pertes de charge, les réacteurs ont des diamètres importants. Les températures en cours de cycle ne dépassent pas les 430°C. La durée du cycle est souvent limitée par l'apparition de perte de charge consécutive aux dépôts d'impuretés (coke, fer, sodium, sédiments…) particulièrement en tête de lit menant ainsi à une mauvaise distribution des fluides. Comme indiqué ci-dessus, les réacteurs à lit fixe peuvent être opérés sur des cycles d'environ 11 mois avec des charges contenant 100 à 200 ppm de métaux de Nickel et de Vanadium [97]. Pour des teneurs comprises entre 200 et 300 ppm de métaux, les réacteurs de tête peuvent être doublés, l'un étant en marche, l'autre en régénération, sur la base de cycles de 11 mois. Au delà de cette teneur, il faut réduire la durée de cycle ou utiliser une autre technologie telle que le lit mobile ou le lit bouillonnant La conversion de la fraction résidu 540°C+ peut aller jusqu'à 40%, dépendant de la structure de la charge et des objectifs.

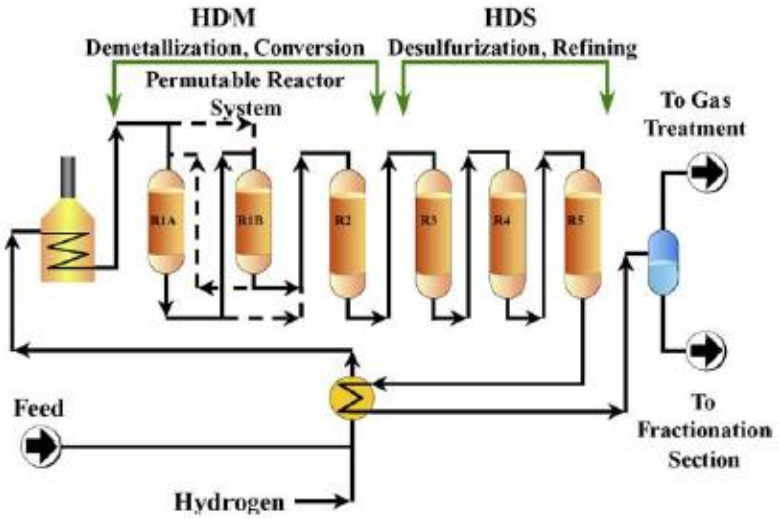


Figure 4-7 : Schéma simplifié du procédé à lits fixes Hyvahl [98].

Les procédés à lit mobile sont utilisés pour traiter des charges à teneur élevée en métaux. Ils impliquent un renouvellement continu de catalyseur. L'écoulement de la charge dans le réacteur peut être descendant (procédé à co-courant avec le catalyseur, HYCON de Shell Global Solutions, Figure 4-8) ou ascendant (procédé à contre courant avec le catalyseur, Onstream Catalyst Replacement (OCR) de Chevron). La zone réactionnelle est composée d'un ou de plusieurs réacteurs à lit mobile suivis d'un réacteur à lit fixe. Les réacteurs en lit mobile sont chargés en catalyseur d'HDM (hydro démétallation) alors que les réacteurs à lit fixe contiennent les catalyseurs d'HDM et d'HDS. La température y est contrôlée par des trempes inter ou intra réacteurs. Le catalyseur usé est soutiré en fond de réacteur et remplacé par du catalyseur frais en tête de réacteur en semi continu. La consommation en catalyseur est moins importante que dans les réacteurs à lits fixes. L'avantage du lit mobile est sa capacité à traiter des charges fortement riches en métaux avec de longues durées de cycle. Les rendements et qualités de produits sont similaires à ceux des procédés à lit fixe pour les mêmes conditions opératoires. Dans le lit mobile l'opérabilité est difficile en raison de l'appoint et le soutirage du catalyseur en plus de son attrition lors du changement. Même pour les charges à forte teneur en métaux les lits mobiles sont utilisés uniquement pour le 1er réacteur dans un procédé d'hydrotraitement, là où la désagrégation des asphaltènes et l'HDM est plus importante ; les réacteurs en amont mettent en œuvre des lits fixes.

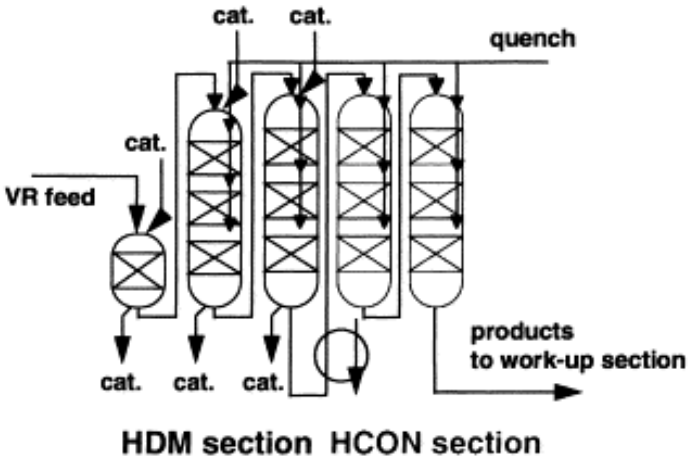


Figure 4-8 : Schéma simplifié du procédé à lit mobile de Shell [99].

Les procédés à lit bouillonnant ont une opérabilité plus facile par rapport aux procédés à lit mobile. L'attrition du catalyseur rencontrée dans le réacteur à lit mobile est minimisée par la fluidisation du catalyseur par le débit de liquide et de gaz entrant et le débit de recycle. L'ajout et le soutirage en continu de catalyseur permet des durées de cycle plus importantes que dans le réacteur à lit fixe mais la consommation de catalyseur est très élevée. Les limitations diffusionnelles sont limitées grâce à l'utilisation de plus petites particules de catalyseur ce qui favorise les réactions dans le réacteur. L'inconvénient de cette mesure est la nécessité d'un plus grand volume de réacteur par rapport aux réacteurs à lits fixes et mobiles. De plus, le volume du réacteur n'est pas totalement utilisé. Le mélange dans le réacteur favorise un bon transfert de chaleur et donc un fonctionnement plus ou moins isotherme du réacteur et une minimisation de la formation de coke au niveau du catalyseur. Des températures de fonctionnement plus élevées que celle du réacteur à lit fixe peuvent être atteintes (450°C) permettant ainsi une meilleure conversion de résidus. Cependant, le bon mélange favorise un écoulement de type parfaitement agité ce qui limite le rendement du réacteur par rapport à un écoulement piston du réacteur à lit fixe. Dans les schémas de procédé, deux réacteurs à lit bouillonnant en série sont considérés afin de s'approcher des performances d'un réacteur piston. Le fonctionnement du procédé sera décrit en détail dans la prochaine section car il fera l'objet de l'étude de stabilité.

Les procédés de type slurry ou lit entraîné sont très proches de la technologie lit bouillonnant. Ils ont l'avantage d'utiliser tout le volume du réacteur, la charge est directement introduite avec un catalyseur dispersé. Ce procédé permet de maximiser les réactions de conversion et d'hydrogénation en s'affranchissant des limitations diffusionnelles internes. Un des problèmes associés à sa mise en œuvre est la récupération des particules de catalyseur entraînées dans les procédés en aval du procédé slurry [92].

Procédés non catalytiques	Procédés catalytiques
Désasphaltage	RFCC
Procédés de craquage thermique	Procédés d'hydroconversion
Gazéification	Lit fixe
Viscoréduction	Lit mobile
Cokéfaction retardée	Lit bouillonnant
Cokéfaction en lit fluidisé	Slurry

Tableau 4-5 :Classification des procédés de conversion des charges lourdes [92].

Type de procédé	Lit fixe	Lit mobile	Lit bouillonnant	Lit entraîné
Nombres d'unités (2007)	58	5	15	Démonstration
Teneur maximale de la charge en Ni + V (ppm masse)	120 - 300	300 - 700	> 700	> 700
Tolérance aux impuretés	Faible	Faible	Moyenne	Bonne
Conversion 540°C$^+$ (% pds)	40	40	80	90+
Qualité des distillats	Bonne	Bonne	Bonne	Faible
Stabilité du fuel	Oui	Oui	Limite	Non
Opérabilité de l'unité	Bonne	Difficile	Difficile	Difficile

Tableau 4-6 : Comparaison des divers procédés d'hydroconversion des charges lourdes [80,89].

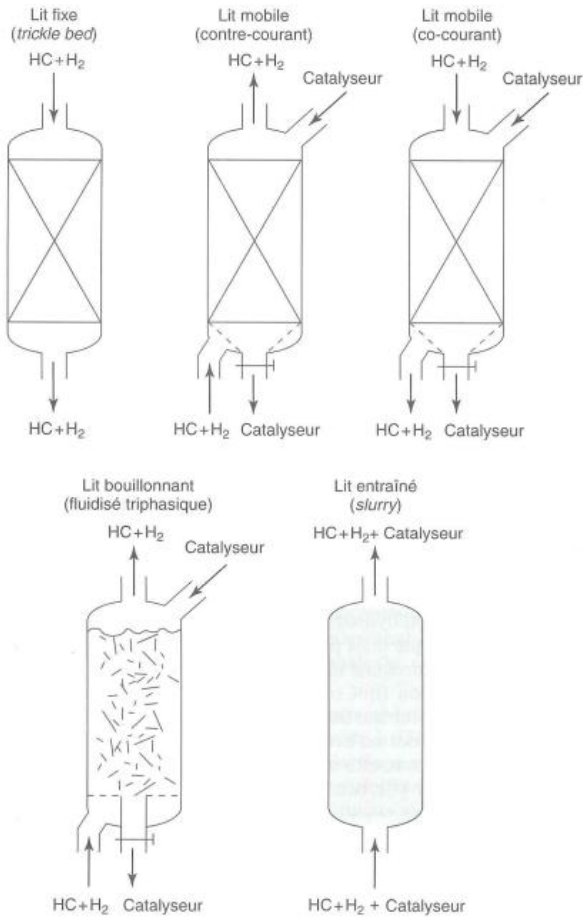


Figure 4-9 : Les différents types de réacteurs d'hydroconversion [80].

4.2 Procédés à lit bouillonnant

4.2.1 Description du procédé

Le premier procédé de conversion catalytique en lit bouillonnant a été développé par HRI (Hydrocarbon Research Inc.) dans les années 1950, puis est devenu le procédé H-Oil après l'acquisition de HRI par IFP Énergies Nouvelles. Aujourd'hui, c'est Axens qui commercialise le procédé H-Oil [100]. Le procédé concurrent LC-Fining est basé sur la même technologie pour le traitement des charges lourdes. Il est commercialisé par Chevron Lummus Global [101].

Le schéma simplifié du procédé industriel H-Oil est présenté dans la Figure 4-10. La charge à traiter est mélangée à l'hydrogène en large excès, puis le mélange est introduit dans un premier réacteur. Un séparateur inter-étage situé entre les deux réacteurs permet d'éliminer les fractions vaporisées dans le premier réacteur et améliorer le temps de contact entre la charge et le catalyseur ainsi que les performances en conversion dans le second réacteur [102]. L'effluent liquide sortant du séparateur inter étage est mélangé avec de l'hydrogène avant d'être introduit ensuite dans un second réacteur. A la sortie du second réacteur, les effluents passent dans la section de séparation afin de récupérer les différentes coupes converties. Ce procédé permet la transformation de coupes lourdes en coupes légères, l'élimination des impuretés comme le soufre et les métaux et l'amélioration de la qualité des coupes par une hydrodésaromatisation.

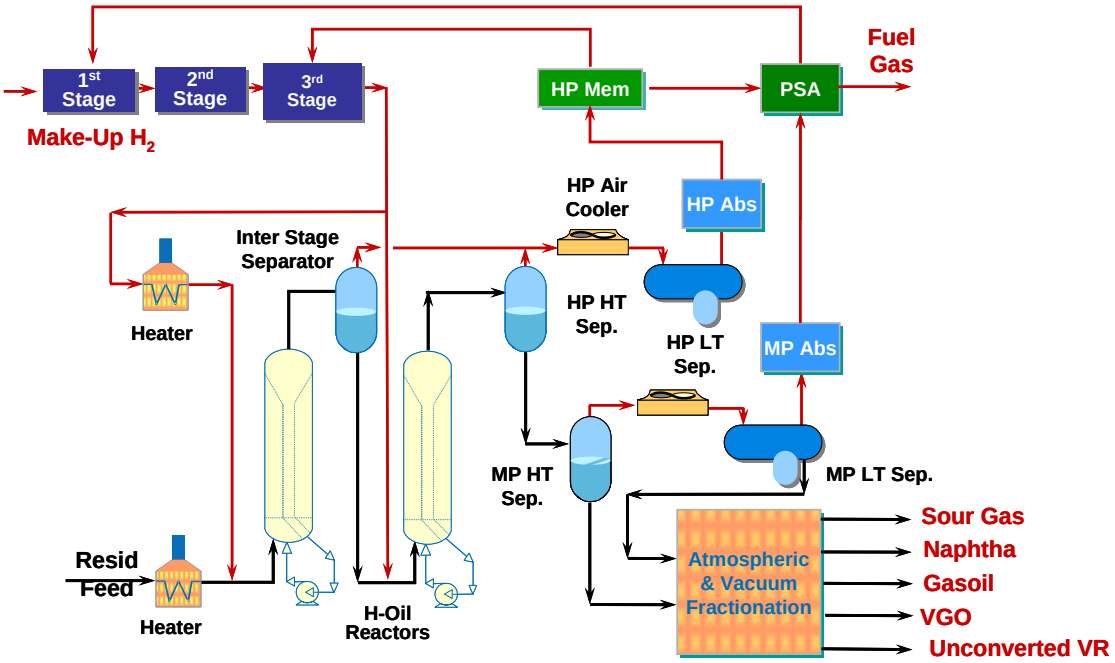


Figure 4-10 : Schéma simplifié du procédé H-Oil [89].

La technologie du lit bouillonnant est principalement utilisée pour des réactions exothermiques et pour des charges difficiles à traiter en lit fixe à cause des concentrations importantes en métaux (>300 ppm) et d'un niveau de conversion élevé (>40%). Les conditions opératoires du procédé sont très sévères, elles sont données dans le Tableau 4-7. Le réacteur est triphasique (liquide, gaz et solide (le catalyseur)) travaillant en flux ascendant. Le catalyseur est fluidisé par le débit de liquide et de gaz entrant dans le réacteur. L'expansion du lit catalytique est maintenue par le débit de recycle au moyen

d'une pompe d'ébullition. Le catalyseur utilisé est un extrudé de type Nickel-Molybdène de 0.9 mm de diamètre et de 2 mm de longueur [103]. L'avantage dans ce réacteur est l'ajout et le soutirage du catalyseur qui permet une activité constante du catalyseur. Cet équilibre d'activité, atteint environ après un mois d'opération, est conservé tout le long de l'opération avec des cycles d'opération de l'unité rallongés et une qualité constante des produits [104,105]. De plus, le remplacement du catalyseur ainsi que sa fluidisation permettent de minimiser les pertes de charge tout le long du réacteur. La bonne agitation assurée par le débit de recycle aide à maintenir une température presque isotherme dans le réacteur. Ainsi, l'exothermicité des réactions est plus facilement contrôlée et des conversions élevées peuvent être atteintes [106].

Conditions opératoires	
Température (°C)	400 – 450
Pression (bar)	110 – 210
$VVH_{réacteur}$ (h^{-1})	0.2 – 1.3
Addition de catalyseur (kg /t)	0.35 – 2.1
Consommation chimique d'H_2 (Sm^3/m^3)	130 - 300

Tableau 4-7 : Conditions opératoires du procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant [92,106,107].

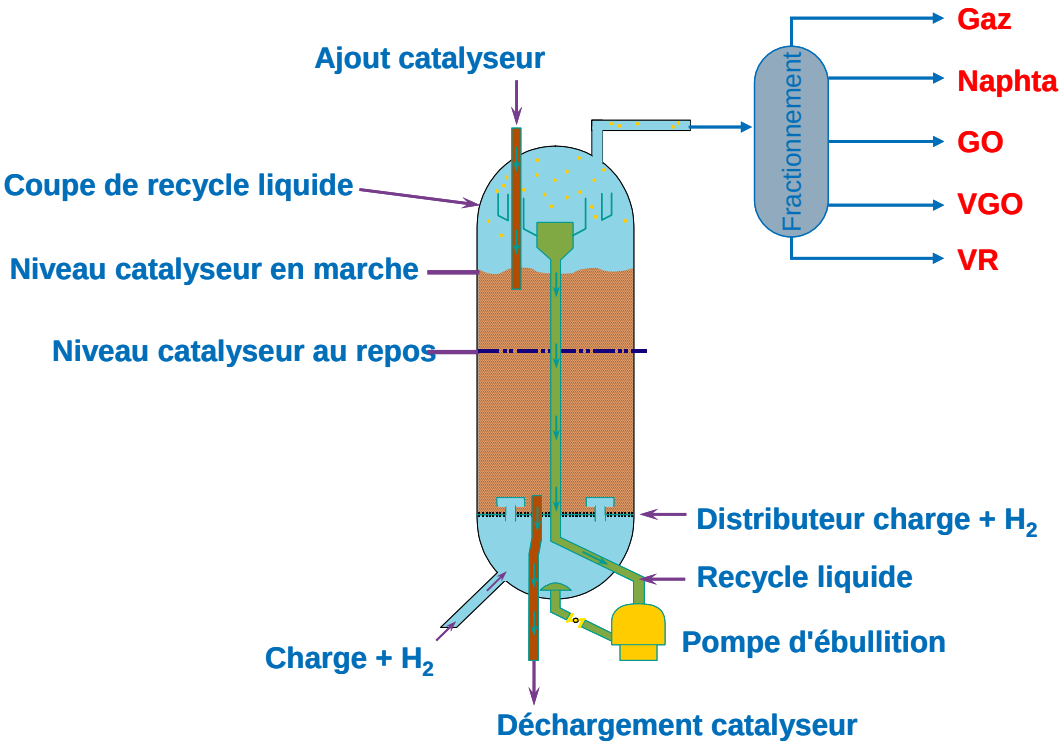


Figure 4-11 : Schéma du réacteur à lit bouillonnant triphasique [106].

4.2.2 Caractérisation des produits pétroliers lourds

Les charges utilisées peuvent être des résidus issus de colonne de distillation atmosphérique ou sous vide mais aussi des bruts lourds ou extra-lourds d'origines canadiennes ou vénézuéliennes par exemple. Leur caractérisation est indispensable pour atteindre les objectifs fixés par les raffineurs. Le résidu est constitué de molécules extrêmement complexes rendant sa caractérisation très difficile. Pour étudier au mieux le résidu et le caractériser, il est nécessaire de le séparer afin de simplifier la matrice de composés chimiques qui le constituent. Plusieurs types de fractionnement sont réalisés sur les résidus. Parmi ces méthodes, la méthode SARA est très pratiquée à IFPEN. Elle permet de séparer les résidus en fonction de leur polarité pour obtenir quatre fractions qui sont : les Saturés, les Aromatiques, les Résines et, pour les produits les plus lourds, les Asphaltènes. Ensuite ces fractions peuvent être caractérisées par des méthodes classiques (chromatographie d'exclusion stérique SEC, résonance magnétique nucléaire RMN).

La technique SARA consiste tout d'abord à mélanger le résidu avec un solvant paraffinique (n-heptane ou n-pentane). Les asphaltènes non solubles dans le solvant sont séparés de la phase maltène (huile désasphaltée). Cette phase malténique est ensuite séparée par chromatographie en phase liquide en utilisant un gradient de polarité obtenu par différents jeux de solvants. Les composés saturés, aromatiques et les résines sont alors obtenus (Figure 4-12).

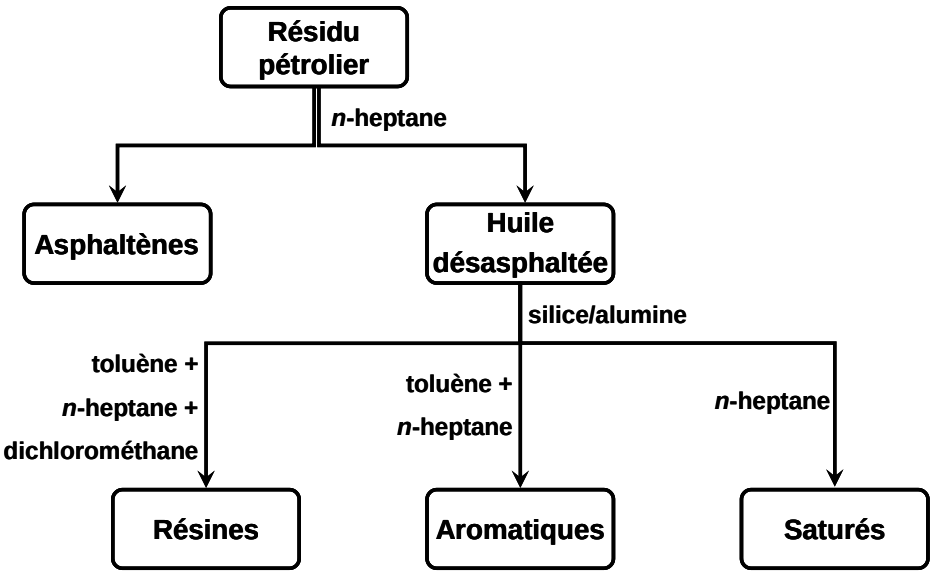


Figure 4-12 : Schéma de fractionnement des résidus selon la méthode IFPEN.

Les caractéristiques structurales ou chimiques des molécules qui composent les résines et les asphaltènes sont mal connues. En effet, ces fractions contiennent des molécules de grande taille (nombre d'atomes de carbone élevé). Le nombre d'isomères potentiellement présents est alors gigantesque (par exemple, 10^5 pour des molécules comprenant 20 atomes de carbones).

Les asphaltènes représentent la fraction contenant les composés les plus polaires et de plus hautes masses moléculaires. Ils contiennent une grande partie des hétéro-éléments et des métaux présents dans les produits pétroliers. Compte tenu de cette complexité et de leur très grande hétérogénéité, il n'existe pas de motif structural unique et plusieurs modèles ont été avancés pour décrire leur structure [108].

Le modèle de Yen et al. [109] décrit le squelette carboné des asphaltènes caractérisé à l'état solide à l'aide des notions de molécules, de particules et d'agrégats. Il montre que l'unité de base est un

feuillet polyaromatique péricondensé, comportant des hétérocycles, supportant des groupements fonctionnels et des substituants alkyls. On parle alors d'asphaltènes de type continental (Figure 4-13). De récents travaux décrivent les nano-agrégats d'asphaltènes comme une structure au cœur de forme cylindrique, contenant des noyaux polycycliques empilés. La taille de ce cylindre serait limitée par répulsion stérique due à des chaînes périphériques [110]. Un autre modèle [111] décrit les molécules d'asphaltènes comme étant des noyaux aromatiques reliés par des chaînes alkyles hétéroatomiques ou non. On parle alors d'asphaltènes de type archipel (Figure 4-14). Un repliement de la construction place les feuillets ou les cycles, selon le modèle, en empilement dont la cohésion est assurée par les électrons π des doubles liaisons des cycles benzéniques. Ces caractéristiques confèrent aux asphaltènes des propriétés telles que l'auto-association, la floculation, la sédimentation et la précipitation dans des environnements organiques ou lors des différents traitements que le pétrole peut subir. Ces propriétés sont à l'origine de la formation de coke et du bouchage des unités de raffinage.

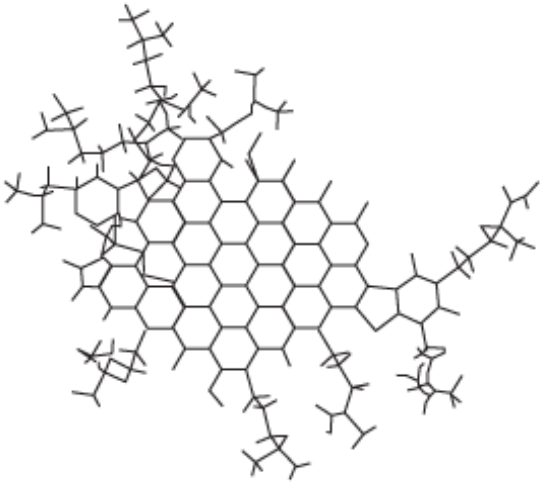


Figure 4-13 : Illustration du modèle de structure des asphaltènes de type continental [108].

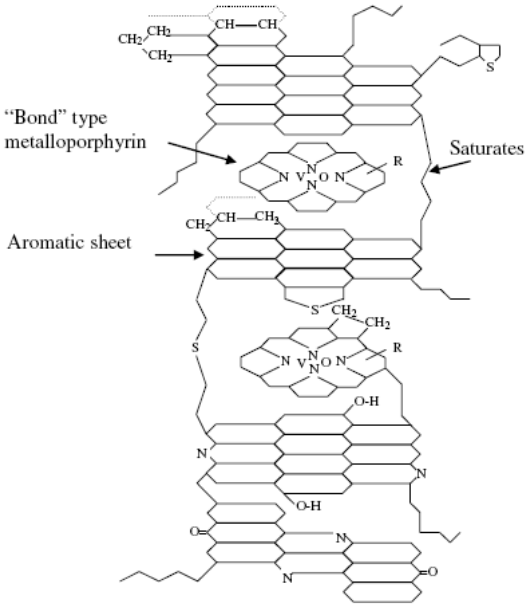


Figure 4-14 : Illustration du modèle de structure des asphaltènes de type archipel [92].

Les résines contiennent des structures aromatiques (polycondensées ou non) dont le nombre de cycles est supérieur à 6, ainsi qu'une partie des hétéroéléments et des métaux. Elles jouent un rôle essentiel dans la stabilité du pétrole en prévenant la démixtion des asphaltènes. La fraction résine est considérée comme moins aromatique que la fraction asphaltène. Cependant, la polarité globale des résines n'est que légèrement plus faible que celle des asphaltènes [112]. De ce fait, la frontière entre les résines et les asphaltènes est très difficile à déterminer. En effet, cette frontière est fonction de la matrice pétrolière considérée et, il est envisageable qu'une même molécule puisse se retrouver, suivant l'échantillon, dans la fraction résine ou asphaltène.

La fraction aromatique est formée de molécules contenant jusqu'à 5 ou 6 cycles aromatiques (condensés ou non) pouvant être alkylés. Une partie des aromatiques soufrés est également contenue dans cette famille. Des hétéroéléments comme l'oxygène et l'azote peuvent aussi être présents en quantités limitées. En revanche, on ne trouve pas de métaux dans cette famille.

Les saturés sont composés d'hydrocarbures saturés de type normal et iso paraffines ainsi que de cycles naphténiques. Cette famille ne contient quasiment pas d'hétéroéléments.

La caractérisation des résidus est réalisée selon deux objectifs. Le premier est la caractérisation chimique qui a pour but de déterminer la composition chimique, les fonctionnalités et les types de structures dans lesquelles sont engagés les hétéro-éléments. Le deuxième est la caractérisation colloïdale dont l'objectif est de déterminer l'état d'association et l'organisation des molécules au sein du résidu. Les Tableau 4-8 et 4-9 résument les différentes méthodes analytiques pour les deux caractérisations.

La composition et les propriétés des résidus pétroliers sont difficiles à déterminer. En effet en dépit du grand nombre de méthodes analytiques à disposition, aucune ne permet de déterminer toutes les molécules présentes dans une charge à traiter. Ainsi les analyses HPLC (chromatographie liquide à haute performance), RMN du carbone ou du proton, spectre infrarouge ne donnent accès qu'à des compositions globales. Les analyses SEC, VPO (Osmométrie à Tension de Vapeur) ou SM (spectrométrie de masse) mesurent la masse moléculaire des asphaltènes. Il n'existe pas une seule masse moléculaire pour un asphaltène. Ceci est du à la polydispersité des asphaltènes et aux phénomènes d'auto association des asphaltènes avec d'autres molécules d'asphaltènes ou d'autres constituants du pétrole qui dépendent des conditions opératoires telles que la concentration, la température et le solvant. Les agrégats asphalténiques mesurés ne sont alors pas mesurés dans le même état en fonction de la technique utilisée. Pour combler ce manque d'informations, des techniques de reconstruction moléculaire basées sur des corrélations permettent d'accéder à une composition regroupant plusieurs milliers de molécules [113,114].

Technique	Information recherchée
Pyrolyse / Chromatographie en Phase Gazeuse / Spectrométrie de Masse (Py/GC/MS)	Composition générale
Chromatographie en Phase Liquide Haute Performance (HPLC)	Groupes fonctionnels
Spectroscopie Infrarouge (IR)	Groupes fonctionnels
Résonnance Magnétique Nucléaire du Carbone et du Proton (RMN ^{13}C/RMN ^{1}H)	Motifs structuraux
Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)	Degré d'oxydation
Spectroscopie de Structure près du front d'absorption des rayons X (XANES)	Groupements fonctionnels
Spectroscopie d'Absorption des Rayons X Etendue (EXAFS)	Structure atomique locale autour des éléments

Tableau 4-8 : Méthodes analytiques pour la caractérisation chimique des résidus.

Technique	Information recherchée
Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)	Volume Hydrodynamique → Masse Moléculaire
Osmométrie à Tension de Vapeur (VPO)	Masse Moléculaire
Spectrométrie de Masse (SM)	Masse Moléculaire
Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS Diffusion des neutrons aux petits angles SANS	Rayon de giration R_g → Masse Moléculaire

Tableau 4-9 : Méthodes analytiques pour la caractérisation colloïdale des résidus.

4.2.3 Les réactions de conversion des charges lourdes

Vu la complexité de la charge, il n'existe pas de description détaillée des réactions se produisant lors de la conversion des charges lourdes. Pour cela, dans ce paragraphe, les réactions principales de conversion ayant lieu seront décrites sur la base de molécules modèles afin d'illustrer ces réactions. Une description des réactions prises en compte pour ce travail sera faite dans le chapitre de la modélisation cinétique.

La conversion des résidus est classée en deux catégories : la conversion d'origine thermique et la conversion d'origine catalytique avec un couplage étroit entre ces deux types de réactions. De façon schématique, les réactions d'élimination des contaminants tels que les métaux, soufre et d'autres (HDM, HDS,…) sont majoritairement catalytiques [115]. Les réactions se déroulent grâce à plusieurs étapes : 1) la diffusion des réactifs dans les grains du catalyseur, 2) leur adsorption sur les sites actifs, 3) la réaction à la surface catalytique avec l'hydrogène, et 4) la diffusion des produits vers l'extérieur du grain.

Quelques réactions type sont représentées dans la Figure 4-15. Ces réactions concernent l'hydrodésulfuration, l'hydrodémétallisation et l'hydrodéazotation.

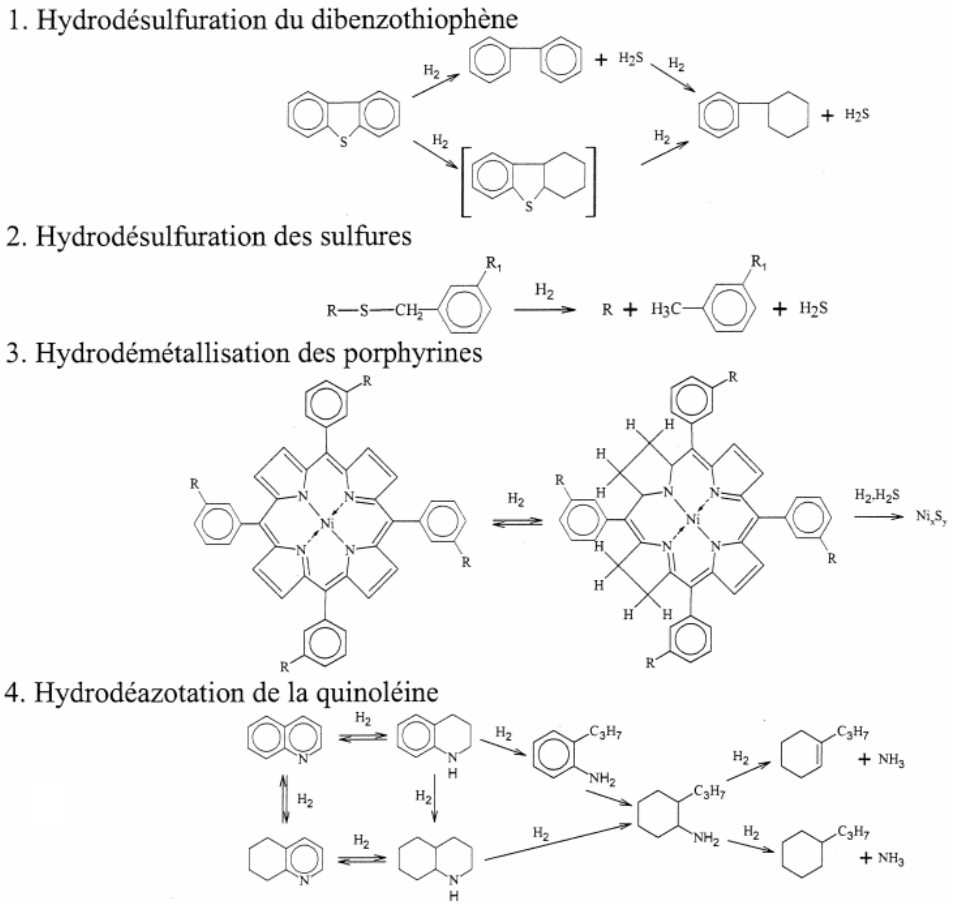


Figure 4-15 : Réactions d'hydrotraitement catalytiques [115].

Les réactions de craquage et de condensation sont surtout thermiques [115]. Elles ont une forte énergie d'activation (>160 kJ/mol) et voient donc leur vitesse de réaction augmenter rapidement avec la température [116]. Elles se déroulent selon un mécanisme radicalaire et s'opèrent dans le volume réactionnel laissé libre par le vide inter et intra granulaire du catalyseur. Quelques réactions de cra-

quage thermique, d'hydrocraquage et d'hydrogénation sont illustrées sur la Figure 4-16. Ces réactions sont négligeables en dessous de 350°C et deviennent prédominantes aux alentours de 400 à 420°C en fonction du catalyseur et de la charge utilisée [117,118]. Les réactions catalytiques sont exothermiques alors que les réactions de craquage thermique sont endothermiques. Globalement, les procédés d'hydroconversion des résidus sont exothermiques.

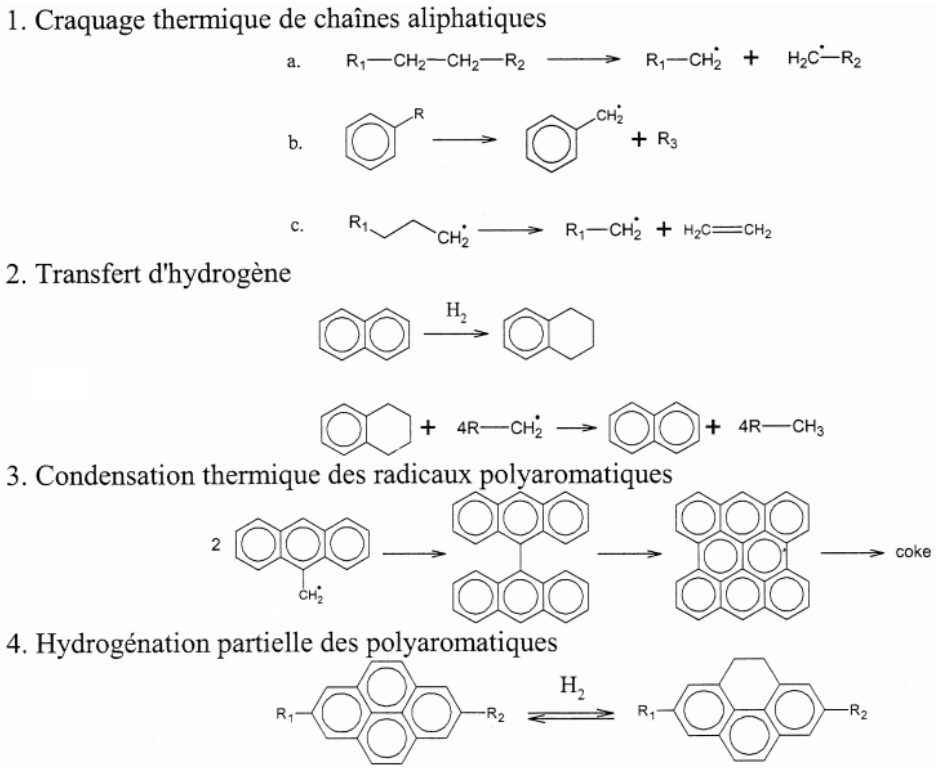


Figure 4-16 : Réactions de craquage thermique, d'hydrocraquage et d'hydrogénation [115].

La conversion du résidu dans le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant est définie sur la base du pourcentage massique en fraction lourde correspondant à une température d'ébullition de référence. Dans notre cas, la température de référence de la fraction la plus lourde que l'on souhaite convertir est 540°C. Ainsi, la conversion correspond à la fraction massique de la coupe 540°C+ de la charge (RSV) convertie en coupes plus légères. La conversion du résidu est exprimée en rapports massiques et non molaires en raison de la difficulté à caractériser les résidus à l'échelle moléculaire. La définition de la conversion ($X_{540°C+_RSV}$) est donnée par la relation suivante :

$$X_{540°C+_RSV}(\%) = \frac{[W_{540°C+}]_{charge} - [W_{540°C+}]_{produits}}{[W_{540°C+}]_{charge}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 4-1}$$

Où $[W_{540°C+}]_{charge}$ est la fraction poids de coupe dont le point d'ébullition est supérieur à 540°C dans la charge RSV et $[W_{540°C+}]_{produits}$ est la fraction poids de coupe dont le point d'ébullition est supérieur à 540°C dans les produits.

La plage des performances typiques du procédé est donnée dans le Tableau 4-10.

Performances	
Conversion 540°C$^+$ (% pds)	40 – 80
HDM (% pds)	65 – 95
HDS (% pds)	65 – 95
HDN (% pds)	25 – 60
HDCCR (% pds)	45 - 75

Tableau 4-10 : Performances des procédés d'hydroconversion en lit bouillonnant [83].

La complexité de la composition des résidus pétroliers et de leurs produits d'hydroconversion rend difficile une étude cinétique détaillée, d'autant plus que les réactions thermiques et catalytiques sont étroitement liées. Plusieurs études ont été menées afin d'évaluer la contribution entre les réactions thermiques et catalytiques mises en jeu dans le procédé d'hydroconversion.

Miki et al. [119] ont étudié l'hydroconversion de résidus pétroliers avec et sans catalyseur. Ils ont montré que les produits légers sont obtenus par craquage thermique principalement. Les radicaux formés sont ensuite stabilisés par hydrogénation en présence de catalyseur. L'absence de catalyseur conduit à la polyaromatisation des radicaux aromatiques. Une étude spécifique du craquage thermique d'un résidu Athabasca et de ses fractions SARA a permis d'approfondir ces résultats. Le craquage thermique implique la désalkylation et l'aromatisation des composés polycycliques du résidu et des fractions SARA [120].

Behar et al. [121] ont travaillé sur la pyrolyse des fractions saturées, aromatiques, résines et asphaltènes. Il s'est avéré que la fraction aromatique subit tout d'abord une réaction de désalkylation pour conduire à des composés méthylaromatiques. Ensuite, ses composés méthylaromatiques se polycondensent pour former du coke. Cependant, ces résultats ont été acquis par craquage thermique pur.

Ancheyta et Speight [122] ont étudié le mécanisme de craquage en hydroconversion à très haute sévérité. Dans ses conditions, il est possible d'hydrogéner les molécules aromatiques. L'hydrogénation se déroule en plusieurs étapes. Les noyaux aromatiques vont être tout d'abord hydrogénés pour se transformer en naphtènes ensuite les chaines alkyles greffées seront cassées et enfin les cycles naphténiques seront ouverts par scission.

La prépondérance du craquage thermique vis à vis des réactions catalytiques a été validée par Khorasheh et al. [123]. Ils ont montré qu'à partir de 420°C la vitesse de réaction est gouvernée par les réactions thermiques. Ces résultats ont été confirmés par Del Bianco et al. [124] qui ont étudié la conversion du résidu entre 410 est 450°C. Ils ont montré que la concentration du catalyseur n'influence pas la vitesse de conversion du résidu.

Kim et al. [125] ont étudié l'hydroconversion de charges lourdes en lit fixe avec trois catalyseurs $NiMo/Al_2O_3$, Mo/Al_2O_3 et Na/Al_2O_3. Le domaine de température étudié s'étend de 350 à 410°C. D'après les Figure 4-17 et 4-18, la conversion augmente selon la nature du catalyseur. Cela suggère que le catalyseur a un rôle non négligeable sur la conversion mais pour des températures inférieures à 410°C.

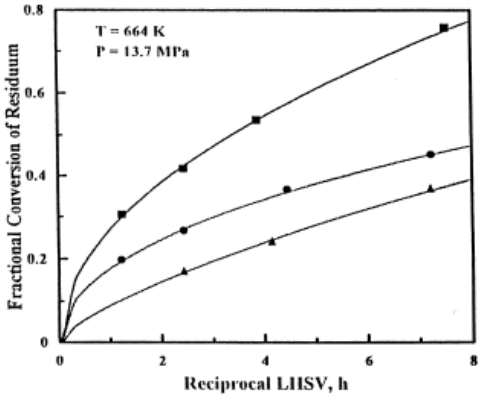


Figure 4-17 : Effet du temps de réaction sur la conversion [125].

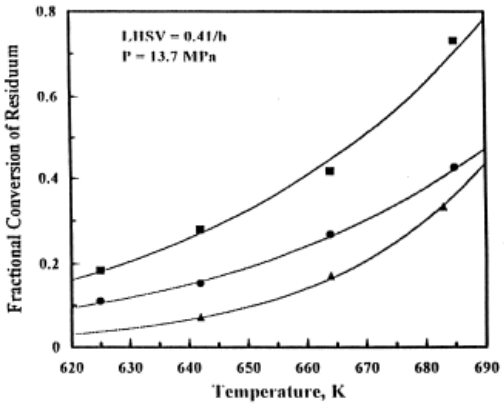


Figure 4-18 : Effet de la température sur la conversion [125].

Malgré son intervention mineure dans la conversion du résidu à haute température, le catalyseur joue un rôle très important dans toutes les réactions d'hydrogénation et d'hydrotraitement. Gray et al. [126] ont montré qu'en plus d'hydrogéner les radicaux formés par craquage, le catalyseur, en présence d'hydrogène, aide à éliminer les hétéro-éléments du résidu. De leur côté, Shuyi et al. [127] ont montré que la présence de catalyseur réduit la formation de coke par les réactions de polycondensation.

4.2.4 Les variables opératoires

La conversion est directement influencée par les paramètres opératoires du procédé. De manière générale, le niveau de conversion d'un résidu varie dans le sens de la sévérité des conditions opératoires appliquées. La température et le temps de séjour sont les éléments déterminants de la conversion dans le procédé d'hydroconversion alors que la pression partielle d'hydrogène et la concentration en catalyseur n'influencent pas la conversion d'une façon significative [128]. Une étude complète a été menée par Mosio-Mosiewski et Morawski pour tester l'influence de chaque paramètre du procédé sur la conversion du résidu, du soufre, des asphaltènes et du Carbone Conradson. Les expériences ont été menées dans un lit fixe avec un catalyseur Ni-Mo/Al_2O_3. Les paramètres opératoires sont donnés dans le Tableau 4-11.

Conditions opératoires	
Température (°C)	410 – 450
Pression (bar)	120 – 200
LHSV (h^{-1})	0.25 – 0.75
VVH (h^{-1})	2500
Catalyseur (% pds)	1 – 10

Tableau 4-11 : Paramètres opératoires des expériences de Mosio-Mosiewski [128].

D'après la Figure 4-19, la concentration du catalyseur n'a pas d'effet sur la conversion du résidu (la conversion reste constante, elle a une valeur de 62%). L'expérience a été menée à une température de 430°C et une pression de 160 bars. Dans ces conditions, les réactions de craquage thermique sont favorisées ce qui explique que la concentration du catalyseur n'a aucun effet sur la conversion. L'augmentation de la concentration du catalyseur a favorisé les réactions d'HDS étant donné que ces réac-

tions sont contrôlées par l'activité du catalyseur. Nagaishi et al. [129] ont montré que pour des conditions sévères de températures et de pression, le catalyseur favorise la conversion du résidu en stimulant les réactions d'hydrogénation limitant ainsi la formation de coke.

Dans la Figure 4-20, l'effet de la température a été évalué. Les expériences ont été menées pour une pression de 160 bars et une LHSV de 0.5 h^{-1}. L'augmentation de la température dans le réacteur a un effet beaucoup plus important sur la conversion que sur l'hydrodésulfuration. A 410°C, le processus thermique n'est pas favorisé, la conversion du VR est faible dans le réacteur avec une valeur d'environ 28% alors que l'hydrodésulfuration est élevée avec une valeur de 52%. En augmentant la température à 450°C, la conversion du VR augmente de 65%, le processus thermique est alors beaucoup plus important que l'hydrodésulfuration qui n'augmente que de 40%.

Le temps de séjour dans le réacteur a le même effet que la température sur la conversion et l'hydrodésulfuration. Dans la Figure 4-21, la LHSV a été variée de 0.75 à 0.25 h^{-1} dans le réacteur pour une température de 430°C et une pression de 160 bars. En diminuant la LHSV, la conversion du résidu augmente de 40% alors que la conversion du soufre n'augmente que de 24%. La pression totale a aussi été étudiée. Elle a été variée de 120 à 200 bars pour une température de 430°C et une LHSV de 0.5 h^{-1}. D'après la Figure 4-22, l'augmentation de la pression d'hydrogène n'a pas d'effet sur la conversion du résidu et du soufre. Cela est dû au large excès d'hydrogène qui est 50 fois plus important que celui nécessaire par stœchiométrie. Ce large excès d'hydrogène est nécessaire pour favoriser son transfert de la phase gaz vers la phase liquide et ainsi hydrogéner les molécules aromatiques, hétérocycliques et hydrogéner celles formées par craquage thermique.

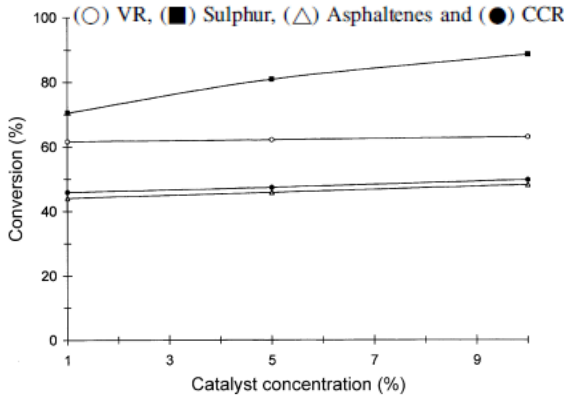


Figure 4-19 : Effet de la concentration de catalyseur sur la conversion [128].

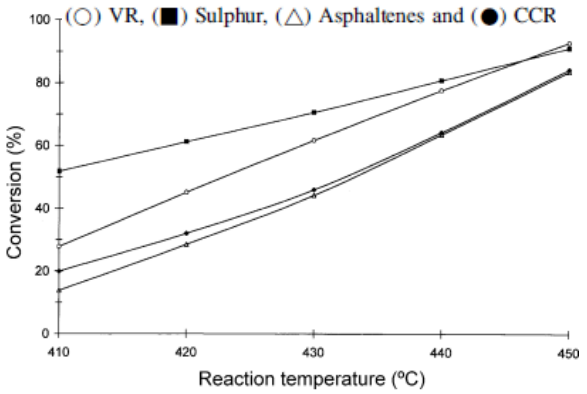


Figure 4-20 : Effet de la température sur la conversion [128].

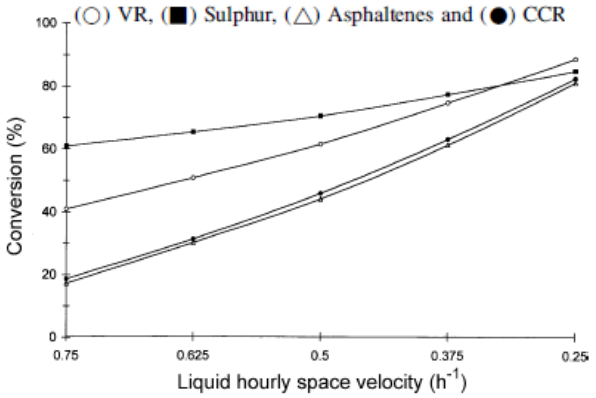


Figure 4-21 : Effet de la concentration de catalyseur sur la conversion [128].

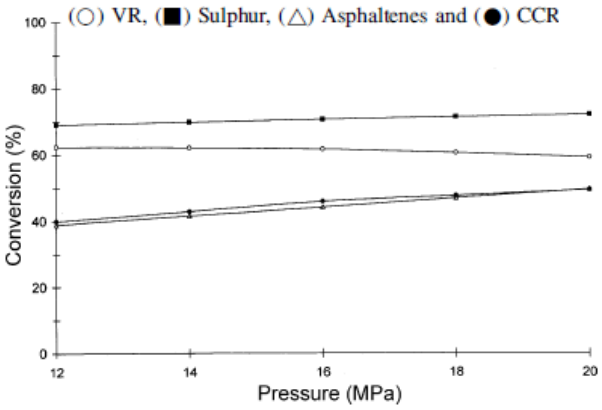


Figure 4-22 : Effet de la pression totale sur la conversion [128].

4.2.5 Le catalyseur

Les catalyseurs d'hydroconversion des charges lourdes en lit bouillonnant sont supportés sur de l'alumine (γ-Al_2O_3). Le sulfure de molybdène représente généralement l'élément de base de la phase active. Des promoteurs du groupe VIII tels le nickel ou le cobalt permettent d'améliorer l'activité du catalyseur. La phase active apporte une fonction hydrogénante, indispensable pour éviter la formation excessive de coke et catalyser les réactions de purifications et d'hydrogénation. Le catalyseur est un extrudé de petite taille, environ 0.9 mm de diamètre et 3 à 5 mm de longueur [89]. La structure du catalyseur est relativement complexe du fait de la taille et de la diversité des molécules présentes dans le résidu. Généralement, les catalyseurs d'hydroconversion sont bimodaux, ils présentent des distributions de diamètre de pores différentes (Figure 4-23). Le catalyseur doit contenir un volume poreux important afin de pouvoir piéger une quantité maximale de composés métalliques. Il contient aussi des mésopores pour développer la surface active. La mésoporosité doit être centrée sur une population de pores permettant de maximiser la surface active accessible aux asphaltènes. De plus, le catalyseur contient des macropores qui facilitent l'accès des grosses molécules à la surface active, piégeant le coke et facilitant la rétention des métaux.

La perte de charge est négligeable dans le réacteur à lit bouillonnant, donc la taille du catalyseur peut être réduite pour faciliter sa fluidisation et minimiser les limitations diffusionnelles. Une propriété

primordiale à prendre en compte dans ce type de procédé est la résistance mécanique à l'attrition du catalyseur due à sa fluidisation dans le réacteur.

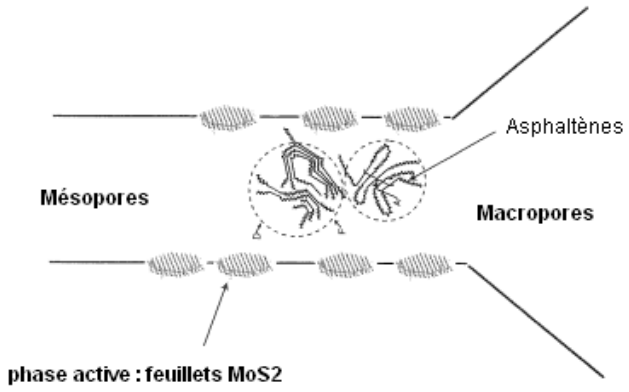


Figure 4-23 : Accessibilité de la phase active dans un catalyseur bimodal [89].

4.2.6 Modélisation de l'hydroconversion des résidus

La modélisation du réacteur à lit bouillonnant n'est pas simple par rapport à la modélisation d'autre réacteur [101]. La difficulté ne réside pas seulement dans la description du réacteur à lit bouillonnant mais aussi dans la prise en compte des réactions se produisant dans le système. Ceci est particulièrement vrai pour l'hydrocraquage des charges lourdes où la charge est très complexe avec des réactions ayant lieu simultanément nous ramenant ainsi à plusieurs voies réactionnelles dans un système triphasique, solide, gaz et liquide avec une charge dont la composition moléculaire n’est pas connue.

L'un des avantages du réacteur à lit bouillonnant par rapport au lit fixe est l'expansion du catalyseur dans le réacteur assuré par le débit de charge et d'hydrogène et le recyclage du liquide. La fluidisation du catalyseur permet de réduire considérablement les pertes des charges et le colmatage dans le réacteur. Le lit bouillonnant peut fonctionner à plus haute température, donc à plus haute conversion sans avoir le risque de colmater le lit comme cela se produit dans les lits fixes. Ainsi une conversion plus élevée est atteinte avec une taille des grains de catalyseur réduite favorisant la diminution des limitations diffusionnelles. Le réacteur est ainsi divisé en deux zones, une zone triphasique où le catalyseur est en expansion et une autre diphasique. La connaissance de l'écoulement des phases dans le réacteur ainsi que leur interaction est une étape primordiale car elle affecte ses performances, sa productivité et sa sélectivité. Dans la suite du paragraphe, une description de la modélisation de l'hydrodynamique des réacteurs à lit bouillonnant prenant en compte tous les phénomènes observés lors des études expérimentales sera réalisée. Cette partie sera ensuite complétée par la modélisation de la cinétique de l'hydroconversion des charges lourdes.

4.2.6.1 L'hydrodynamique du réacteur à lit bouillonnant

Pour une bonne description du réacteur à lit bouillonnant, les caractéristiques hydrodynamiques clés de chaque phase telles que la rétention gazeuse, le transfert de matière, l'écoulement du liquide et l'expansion du solide doivent être bien définies [130]. Elles ont un impact direct sur les performances du réacteur qui sont la conversion et la sélectivité. Il existe un certain nombre de paramètres qui peuvent influencer ces caractéristiques. Ces paramètres sont de type physico-chimique, géométrique, opé-

ratoire et hydrodynamique (Figure 4-24). En jouant sur ces paramètres, certaines caractéristiques peuvent être modifiées. Il est ainsi possible d'optimiser le fonctionnement du réacteur de façon à atteindre les cibles en termes de performances. Cependant, il existe des interactions fortes entre les caractéristiques hydrodynamiques sur lesquelles il est difficile d'avoir une action directe. Par exemple le transfert de matière entre le gaz et le liquide dépend de l'aire interfaciale qui est directement liée au taux de rétention gazeuse et donc à la taille des bulles. Modifier un paramètre opératoire peut agir directement sur une caractéristique mais la conséquence sur les autres n'est pas maitrisée du fait des interactions non contrôlées. Par exemple si l'on veut diminuer le taux de rétention gazeuse pour augmenter la capacité du réacteur en termes d'espace disponible pour la réaction, on peut jouer sur la vitesse superficielle de gaz. Cependant une diminution de ce taux va conduire à une diminution de l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide ce qui induit un plus mauvais transfert entre phase (effet non désiré). La figure ci-dessous résume les différents paramètres influençant les caractéristiques hydrodynamiques ainsi que leurs interactions.

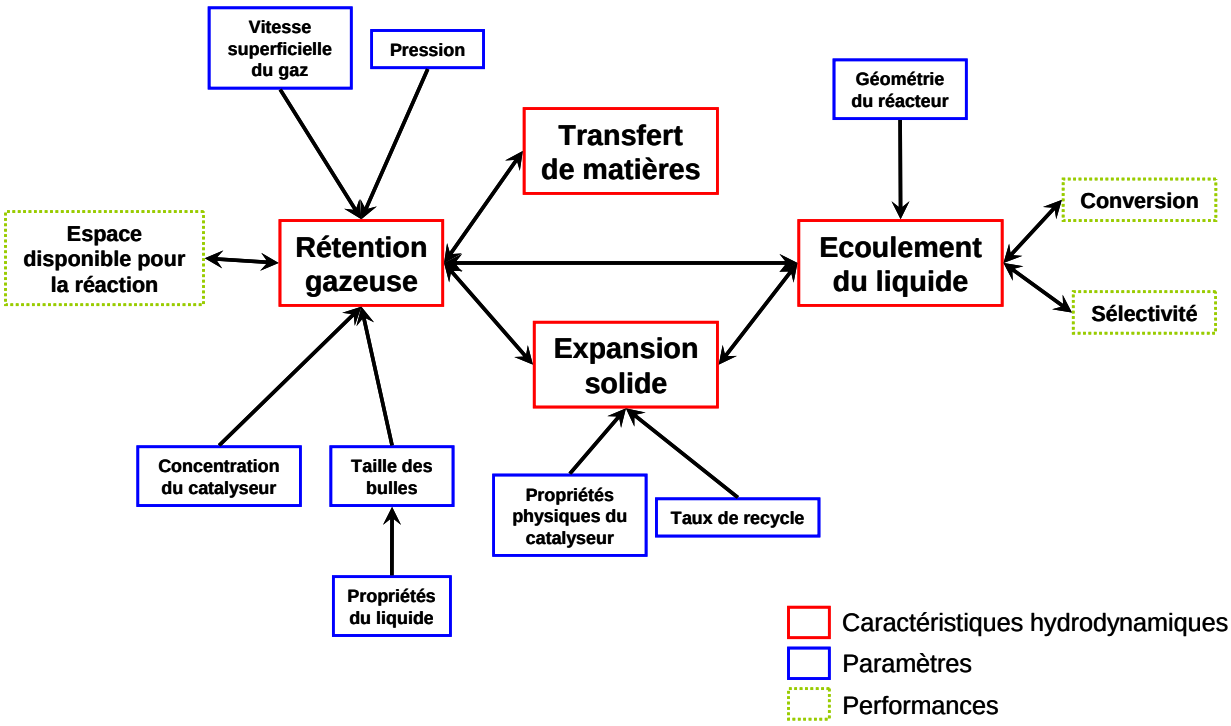


Figure 4-24 : Relation entre les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à lit bouillonnant et ses performances.

Les paramètres influençant les caractéristiques hydrodynamiques sont les suivants :

- Les paramètres physico-chimiques
  - Propriétés du liquide
    - La tension de surface, σ
    - La viscosité dynamique, μ
    - La masse volumique, ρ
  - Propriétés physiques du catalyseur
    - Diamètre des particules, d_p
- Les paramètres opératoires
  - Pression, P
  - Température, T

- Vitesse superficielle du liquide, u_l
- Vitesse superficielle du gaz, u_g
- Concentration du solide ou holdup solide, ε_s
- débit de recyclage

- Les paramètres géométriques
  - Diamètre du réacteur, D

Le tableau ci-dessous est une compilation des travaux effectués sur l'hydrodynamique des réacteurs triphasique. Il récapitule l'influence des paramètres cités sur les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur.

Type de paramètres		symbole	ε_g	D_{ax}	ε_s	k_la	*Références*
aire interfaciale	⇧	a	⇧	⇩	⇩	⇧	[131,132]
tension de surface	⇩	σ	⇧	⇩	⇩	⇧	[133-139]
viscosité du liquide	⇧	μ	⇩	⇧	⇩	⇩	[139,140]
densité du liquide	⇧	ρ	⇩	⇧	⇩	⇧	[139]
taille des particules	⇧	d_p				⇧	[139]
pression	⇧	P	⇧	⇩	⇩	*	[130,131,141-149]
température	⇧	T	⇧	⇩	⇩	⇧	[130,142,150,151]
vitesse du liquide	⇧	u_l	⇧	⇩	⇩	⇧	[130,131,138,139,145,147,152]
vitesse du gaz	⇧	u_g	⇧	⇧	⇩	⇧	[131,132,138,139,147,151,152]
concentration de solide	⇧	ε_s	⇩	⇧	⇧	⇩	[131,139,153]
diamètre de réacteur	⇧	D	⇨				[132]

Tableau 4-12 : Récapitulatif de l'influence des différents paramètres sur les caractéristiques hydrodynamiques (* : la pression a un double effet sur le transfert de masse dépendant des autres paramètres).

L'optimisation du fonctionnement du réacteur ne peut se faire qu'à travers un modèle décrivant les caractéristiques hydrodynamiques, leurs interactions et les paramètres qui les influencent. De plus, le couplage avec un modèle détaillé de réaction permet d'optimiser les performances. La compréhension de la complexité de ce réacteur passe par une description fine de tous les phénomènes. L'analyse de stabilité qui en découle sera d'autant plus fiable que le modèle sera précis.

Ruiz et al. [130] ont développé un modèle permettant de décrire l'effet de la température et de la pression sur les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à lit bouillonnant. L'effet de la température et de la pression sur l'expansion du catalyseur a également été modélisé en prenant comme base le modèle de Di Felice [138] pour la prédiction des taux de rétentions liquide et gaz dans le réacteur. Dans le modèle, les phases liquide et gaz ont été considérées comme un pseudo-fluide homogène dont les propriétés (viscosités, densité et débit) ont été déterminées indépendamment. Les propriétés du pseudo-fluide sont données par les relations suivantes :

$$\rho_{pf} = \varepsilon_l \cdot \rho_l + \varepsilon_g \cdot \rho_g$$ **Équation 4-2**

$$\mu_{pf} = \mu_l \left(1 + \varepsilon_g\right)$$ **Équation 4-3**

$$U_{pf} = U_l + U_g$$ **Équation 4-4**

Un modèle piston sédimentation est considéré pour la phase solide. Le taux de rétention du solide a été déterminé par la relation Richardson et Zaki [154] suivante :

$$\varepsilon = \left(\frac{U_{pf}}{U_s^0} \right)^{1/n}$$ **Équation 4-5**

Où U_s^0 est la vitesse terminale de chute d'une particule. Elle a été estimée par la corrélation suivante :

$$U_s^0 = \left[0.072 \cdot \frac{d_p^{1.6} \cdot (\rho_s - \rho_{pf}) \cdot g}{\rho_{pf}^{0.74} \cdot \mu_{pf}^{0.6}} \right]^{1/1.4} \quad \text{avec } 2 < Re_t < 500$$ **Équation 4-6**

La valeur de *n* a été obtenue à partir de données d'une étude de porosité d'un système liquide-solide.
Les taux de rétention gaz et liquide ont été estimés par l'expression suivante :

$$U_g \cdot (1 - \varepsilon_g) - U_l \cdot \varepsilon_g = U_g^0 \cdot \varepsilon_g \cdot (1 - \varepsilon_g)^2$$ **Équation 4-7**

Avec U_g^0 la vitesse terminale d'une bulle isolée dans le liquide.

Les prédictions du modèle de la porosité du lit du réacteur à lit bouillonnant à différentes conditions sont données dans la Figure 4-25 et la Figure 4-26. Un bon accord a été trouvé entre les données expérimentales et le modèle pour différentes températures et pressions. Ces résultats montrent que l'approximation du mélange gaz-liquide à une seule phase donne des résultats satisfaisants. De plus, le modèle prédit une expansion continue du solide par rapport à la vitesse de gaz dans le réacteur. Malgré les bonnes prédictions obtenues, l'application du modèle reste limitée au régime de bulle dispersé ce qui le rend inadéquat pour les systèmes qui présentent une contraction du lit de solide lors de l'introduction de la phase gaz au système liquide-solide.

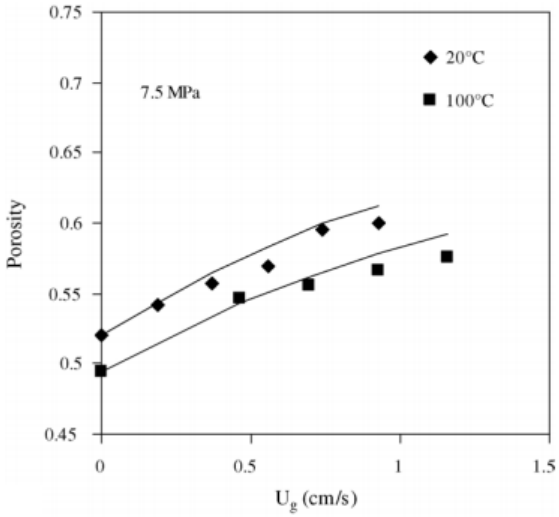


Figure 4-25 : Effet du débit de gaz sur la porosité du lit pour des températures de 20 et 100°C, un débit liquide de 0.7cm/s et une pression de 75 bars.

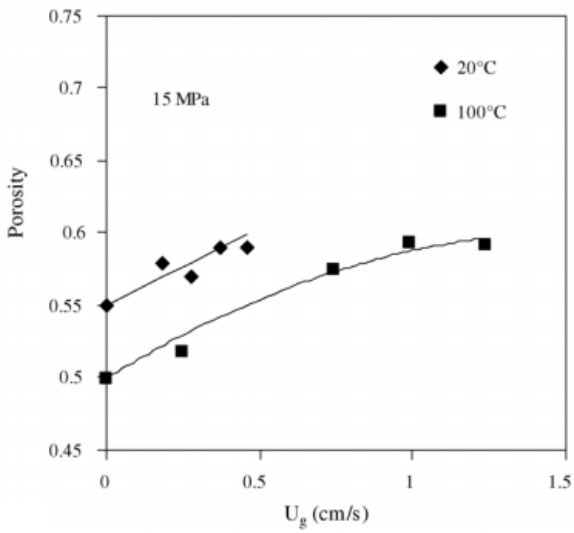


Figure 4-26 : Effet du débit de gaz sur la porosité du lit pour des températures de 20 et 100°C, un débit liquide de 0.7cm/s et une pression de 150 bars.

Schweitzer et al. [155] ont étudié la distribution du temps de séjour en faisant un traçage radioactif sur une unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes. Cette expérience a permis de caractériser l'hydrodynamique du réacteur et d'estimer le taux de rétention de liquide lorsque le réacteur fonctionne en réaction. Un modèle hydrodynamique a été développé et validé par rapport aux données expérimentales du traçage radioactif effectué sur une unité pilote [107]. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau 4-13.

Conditions opératoires	
Température (°C)	380 – 430°C
Pression (bars)	100 – 200
Ration recycle (L/L)	8.9 – 23.6
Débit hydrogène (NL/L)	360 – 1200
LHSV (h^{-1})	0.74

Tableau 4-13 : Conditions opératoires pour la validation du modèle hydrodynamique [107,155].

Le réacteur étudié est constitué de deux zones, une dite zone catalytique (ou zone triphasique) où les phases liquide, gaz et solide coexistent et une autre dite colonne à bulles (ou zone diphasique) où il n'y a que du liquide et du gaz (Figure 4-27). L'écoulement du gaz s'apparente à un écoulement de type piston ainsi que le liquide de la ligne de recyclage. L'écoulement du liquide est supposé piston avec un rétromélange. Les vitesses de gaz et de liquide sont considérées constantes dans chaque partie du réacteur. En effet, dans chaque zone du réacteur le taux de rétention gaz varie très peu du fait de sa faible consommation. Le transfert gaz-liquide a été décrit par un modèle de double film et est caractérisé par un coefficient de transfert de matière k_la. Le calcul du taux de rétention de la phase gazeuse est basé sur le modèle de Krishna [156]. Dans la zone triphasique, le régime d'écoulement est turbulent. Le taux de rétention gaz dans cette zone s'écrit alors :

$$\varepsilon_g = \varepsilon_g^{trans}\left(1-\varepsilon_b\right)+\varepsilon_b$$ **Équation 4-8**

Le taux de rétention de la phase dilué est donné par $\varepsilon_b = \alpha_1 \left(\frac{1}{D}\right)^{\alpha_2} \left(v_{sg} - V_{small} \cdot \varepsilon_g^{trans}\right)^{\alpha_2}$

Dans la zone diphasique, le régime de taux de rétention du gaz est considéré comme homogène c'est à dire qu'une seule taille de bulle peut décrire son comportement. Le taux de rétention dans cette zone s'écrit alors :

$$\varepsilon_g = \frac{v_{sg}}{V_{small}}$$ **Équation 4-9**

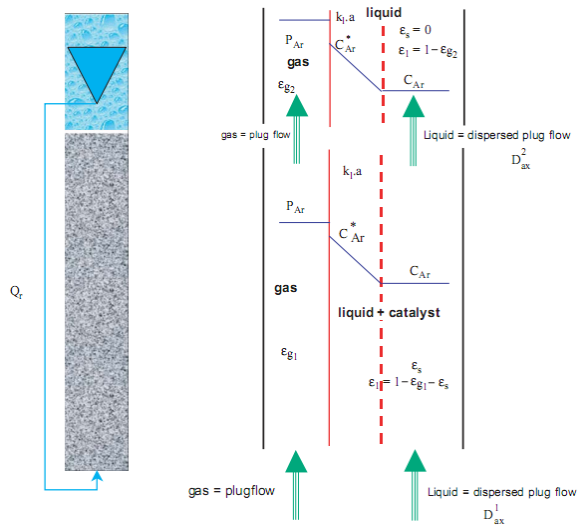


Figure 4-27 : Base du modèle hydrodynamique de Schweitzer et al. [155].

Les coefficients de dispersion axiale, les taux de rétention gaz ainsi que le coefficient de transfert gaz-liquide dans les deux zones ont été estimés à partir des tests de traçage. Schweitzer et al. ont ainsi pu développer une corrélation pour le coefficient de dispersion axiale en fonction de certains paramètres opératoires. Cette corrélation est donnée par la relation suivante :

$$D_{ax}^{l} = a\varepsilon_l + b\varepsilon_g + cv_{sl} + dv_{sg} + e\varepsilon_s$$ **Équation 4-10**

La Figure 4-28 montre une comparaison entre les données expérimentales obtenues par injection de traceur et celles calculées par le modèle. On constate un bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle. Les paramètres estimés pour une condition donnée sont représentés dans le Tableau 4-14.

Une analyse statistique de ces paramètres après optimisation a été effectuée pour évaluer s'ils étaient significatifs. Les auteurs ont remarqué que les paramètres relatifs à la zone colonne à bulles sont moins significatifs que ceux de la zone catalytique. Cela est dû au manque de données expérimentales dans la zone diphasique (seulement un détecteur nucléaire).

La Figure 4-29 montre une comparaison entre les valeurs de dispersion axiale obtenue expérimentalement et celle déterminée par la corrélation. Un bon accord entre les données expérimentales et la corrélation est obtenu pour la zone catalytique alors que les résultats sont moins bons dans la zone colonne à bulles dû au manque de données expérimentales dans cette zone. Le modèle hydrodynamique développé représente d'une façon fidèle l'hydrodynamique de l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes. Cependant le modèle ne prédit pas l'expansion du solide dans le réacteur. Le taux de rétention solide est simplement fixé par une valeur mesurée expérimentalement.

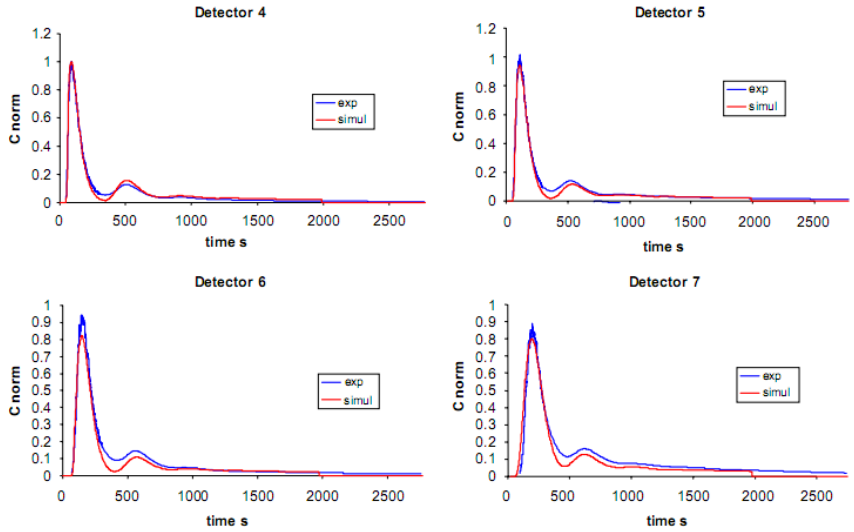


Figure 4-28 : Comparaison des données expérimentales et celles calculées par le modèle pour une injection de traceur [155].

Paramètres	Valeurs optimisées	Intervalle de confiance à 95%		t-value
ε_{g_1}	9.39×10^{-1}	8.93×10^{-2}	9.86×10^{-2}	40.6
ε_{g_2}	1.18×10^{-2}	-2.83×10^{-3}	2.65×10^{-2}	1.6
D_{ax}^{1}	2.59×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.90×10^{-3}	17.3
D_{ax}^{2}	1.42×10^{-4}	4.44×10^{-4}	2.39×10^{-3}	2.9
$k_l a$ (s^{-1})	3.98×10^{-2}	3.80×10^{-2}	4.17×10^{-2}	43.3

Tableau 4-14 : Valeurs des paramètres estimés [155].

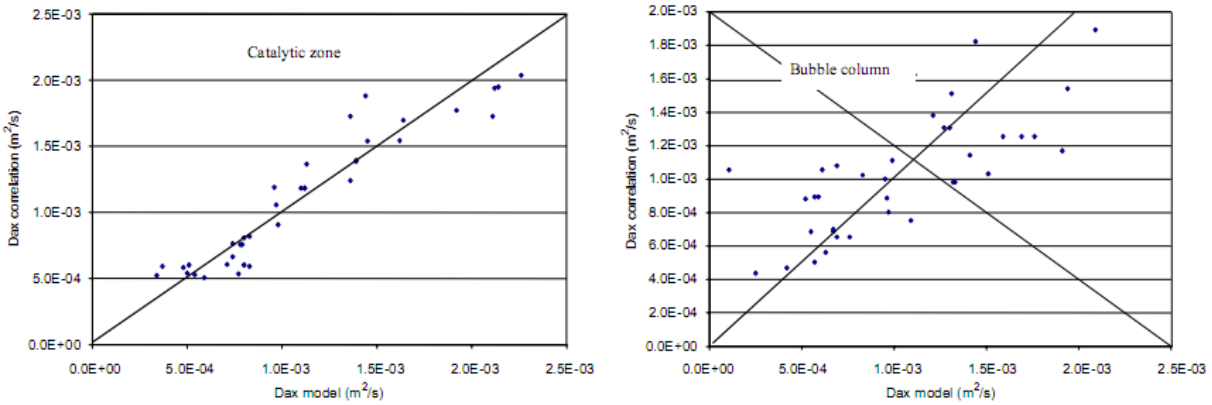


Figure 4-29 : Validation du coefficient de dispersion axiale trouvé par la corrélation et expérimentalement – à gauche pour la zone catalytique et à droite pour la zone colonne à bulles [155].

Dans ce paragraphe, les caractéristiques hydrodynamiques, leurs interactions et les paramètres qui les influencent ont été présentés. La modélisation de l'hydrodynamique a également été abordée. Les modèles de la littérature donnent une première approche dans la description de l'hydrodynamique d'un tel réacteur. Il est primordial de décrire précisément l'expansion du solide, le mélange du liquide, le taux de rétention gazeuse et les transferts entre phase pour garantir une bonne fiabilité du modèle de réacteur que nous devons développer et de l'étude de stabilité qui en découle. De plus, une description relativement fine des réactions chimiques doit être réalisée afin de pouvoir prédire le couplage entre l'hydrodynamique et la chimie. C'est ce couplage qui contrôle la stabilité du réacteur à lit bouillonnant utilisé pour l'hydroconversion des résidus. L'objet du prochain paragraphe est de donner une revue des modèles cinétiques développés dans la littérature pour ce système réactionnel.

4.2.6.2 La modélisation cinétique de l'hydroconversion

Les modèles cinétiques développés dans la littérature sont dépendants des techniques analytiques utilisées pour caractériser les charges et les effluents. On pourrait classer ces modèles en fonction de la précision chimique qu'ils nécessitent : Les modèles de regroupement par famille, les modèles mécanistiques et les modèles moléculaires.

Les modèles de regroupement par famille

Les modèles de regroupement, ou modèles de lumping, consistent à réunir des molécules ayant des propriétés communes par famille ou par lump. Dans le cadre de la modélisation d'hydroconversion de charges lourdes, les familles sont déterminées à l'aide d'outils analytiques de séparation et peuvent donc être soit chimiques soit physiques selon qu'on utilise des méthodes de séparation basées sur des différentiations chimiques (SARA, spectrométrie de masse,…) ou physiques (distillation,…).

Généralement les cinétiques dans la littérature suivent des lois d'ordre par rapport aux réactifs. Les constantes de vitesse et les ordres sont alors des paramètres du modèle. Les modèles de regroupement ont surtout été développés dans le cadre de procédés de conversion et d'hydrotraitement pour lesquels les charges pétrolières sont très difficilement caractérisables.

Qader et Hill [157] sont parmi les premiers à avoir étudié la cinétique d'hydrocraquage d'un gazole ou "GO" (coupe ayant une température d'ébullition entre 300 et 430°C). Leur schéma cinétique dans la Figure 4-30 est représenté par une seule réaction où le gazole est craqué pour donner des produits plus légers. Les produits ont été divisés en trois coupes selon leur température d'ébullition, la coupe essence (IBP et 200°C), la coupe distillat intermédiaire (200 et 300°C) et la coupe diesel (300°C+). Les expériences ont été menées dans un réacteur tubulaire avec une température entre 400 et 500°C, une pression de 103.4 bars et une LHSV entre 0.5 et $3h^{-1}$. Un catalyseur commercial a été utilisé, il est en forme de granule contenant 6% de Nickel et 19% de Tungstène supporté sur une couche de silicium et d'alumine. Les auteurs ont trouvé que les réactions d'hydrocraquage sont de premier ordre avec une énergie d'activation de 21 kcal/mol. Les constantes de vitesse et énergies d'activation de cette étude cinétique sont indiqués dans le Tableau 4-15.

$$\mathbf{GO} \xrightarrow{k_1} \mathbf{Products}$$

Figure 4-30: Schéma réactionnel de Qader et Hill [157].

	k (h^{-1})	E_A (cal/mol)
Hydrocraquage	$1x10^7$	21000
Désulfuration	$0.68x10^5$	16800
Déazotaion	$0.82x10^5$	17400

Tableau 4-15 : Constantes cinétiques et énergies d'activations trouvées par Qader et al. [157].

Callejas et Martínez [158] ont étudié la cinétique d'hydrocraquage d'un résidu Maya. Ils ont pris en compte un schéma réactionnel avec trois familles. Ces familles ont été déterminées en fractionnant selon les intervalles de distillation obtenus par distillation : Résidu atmosphérique ou "AR" (343°C+), Light oils (343°C-) et les gaz. Le schéma tient en compte la production directe du gaz à partir de la coupe AR. Leur schéma réactionnel est représenté dans la Figure 4-31. Les expériences ont été menées dans un réacteur parfaitement agité en présence d'un catalyseur métallique de type $NiMo/Al_2O_3$. Plusieurs températures ont été prises en compte (375, 400 et 415°C) avec une pression d'hydrogène de 125 bars et un temps de résidence du catalyseur défini par WHSV entre 1.4 et 7.1 $L/h.g_{cat}$. Les produits liquides obtenus ont été séparés en plusieurs coupes : le naphta (C5-195°C), le distillat intermédiaire (195-343°C) et le résidu atmosphérique (343°C+). Les constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation trouvées sont données dans le Tableau 4-16. Basé sur les résultats expérimentaux obtenus, leur modèle permet de prédire les rendements, mais pour des conversions moyennes, c'est-à-dire pour les températures de 375 et 400°C. Par contre à 415°C, le modèle n'est pas suffisamment performant pour des raisons de formation de coke.

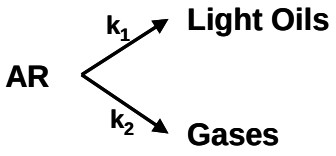


Figure 4-31: Schéma réactionnel de Callejas et Martinez [158].

	375°C	400°C	415°C	E_A (kcal/mol)
Constantes cinétiques pour les réactions d'hydrocraquage ($L/h.g_{cat}$)				
$k= k_1+k_2$ (h^{-1})	1.13	3.26	9.20	45.32
k_1 (h^{-1})	0.07	0.25	1.52	64.40
k_2 (h^{-1})	0.21	1.5	5.12	70.43

Tableau 4-16 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Callejas et al. [158,160,161].

Aboul-Gheit [162] ont étudié la cinétique d'hydrocraquage de la coupe VGO. Ces auteurs ont pris en compte dans leur schéma cinétique (Figure 4-32) la formation des coupes naphta et distillat intermédiaire séparément ce qui n'était pas le cas dans le schéma cinétique de Callejas et al. Les expériences ont été menées à différentes températures (400, 425 et 450°C) avec une pression de 120 bars et une LHSV entre 0.5 et $2h^{-1}$. Deux types de catalyseurs ont été utilisés : NiMo-HY et SiO_2-Al_2O_3. Les résultats du modèle cinétique ne correspondent pas parfaitement aux résultats expérimentaux. Cela est dû à l'estimation des constantes cinétiques par régression linéaire indépendamment les unes des autres. Les constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation calculées sont données dans le Tableau 4-17.

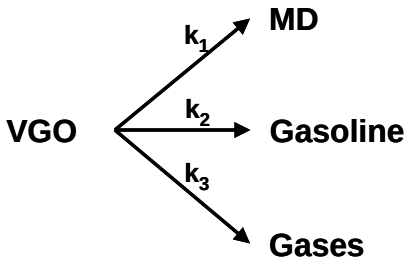


Figure 4-32: Schéma réactionnel de Aboul-Gheit [162].

	Catalyseur 1				Catalyseur 2			
	Température (°C)			E_A (kcal/mol)	Température (°C)			E_A (kcal/mol)
	400	425	450		400	425	450	
k_1 (h^{-1})	0.286	0.500	0.688	17.51	0.469	0.612	0.916	13.09
k_2 (h^{-1})	0.040	0.083	0.140	24.02	0.111	0.216	0.350	22.23
k_3 (h^{-1})	0.026	0.048	0.069	18.67	0.040	0.074	0.106	18.96
$k_0=k_1+k_2+k_3$ (h^{-1})	0.352	0.631	0.897	18.14	0.620	0.902	1.372	15.35

Tableau 4-17 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Aboul-Gheit et al. pour les deux types de catalyseurs [162].

De même, Yui et Sanford [163] ont étudié aussi l'hydrocraquage d'un VGO. Le schéma cinétique proposé (Figure 4-33), est formé de trois coupes : HGO (343°C+), LGO (195-343°C) et Naphta (195°C-). Les auteurs ont pris en compte une combinaison de réactions, en parallèle (réactions 1 et 2) et consécutives (réactions 1 et 3). Les expériences ont été réalisées dans un lit fixe ruisselant à des températures entre 350 et 400°C pour des pressions variant entre 70 et 110 bars et une LHSV entre 0.7 et 1.5 h^{-1}. Deux types de catalyseurs ont été utilisés. Dans leur modèle, les auteurs ont pris en compte l'effet de la pression partielle d'hydrogène, de la température et de la vitesse superficielle liquide sur le rendement des produits. Ces auteurs ne sont pas parvenus à caler les calculs par rapport aux expériences. Les constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation trouvées sont données dans le Tableau 4-18.

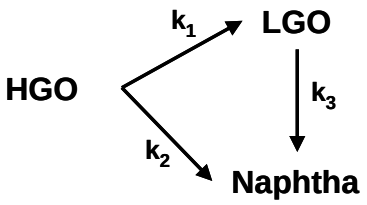


Figure 4-33: Schéma réactionnel de Yui et Sanford [163].

	Charge 1		Charge 2	
	k (h^{-1})	E_A (kcal/mol)	k (h^{-1})	E_A (kcal/mol)
Réactions en parallèle (k_3=0)				
$k=k_1+k_2$	8.754×10^4	17.75	4.274×10^4	17.24
k_1	5.544×10^4	15.02	3.775×10^4	14.32
k_1	1.780×10^8	29.78	6.847×10^4	32.17

	Charge 1		Charge 2	
	k (h^{-1})	E_A (kcal/mol)	k (h^{-1})	E_A (kcal/mol)
Réactions consécutives (k_2=0)				
k_1	8.754×10^4	17.75	4.274×10^4	17.24
k_3	6.206×10^7	26.96	2.711×10^4	20.46

Tableau 4-18 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Yui et Sanford pour les deux types de charges [163].

Orochko et al. [164] ont utilisé un schéma cinétique identique à celui de Aboul-Gheit (Figure 4-34) pour étudier la cinétique d'hydrocraquage de deux distillats sous vide d'origine différente (Romashkin et Arlan). Les expériences ont été réalisées dans un lit fixe à trois températures différentes (400, 425 et 450°C) pour des pressions de 51 et 101 bars. Les constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation représentées dans le Tableau 4-19 ont été calculées par rapport aux deux pressions. Les auteurs ont trouvé que les réactions consécutives sont dominantes par rapport aux réactions en parallèle.

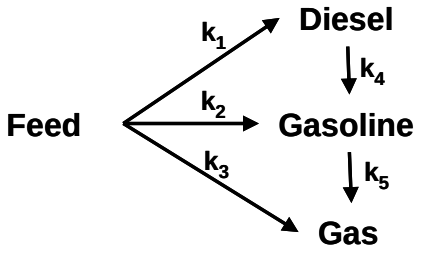


Figure 4-34: Schéma réactionnel de Orochko et al. [164].

Charges	Température (°C)	Pression (bars)	k (h^{-1})	E_A (kcal/mol)
Distillat sous vide Romashkin	400	50.6	0.04	60.0
	425	50.6	0.20	53.2
	450	50.6	0.75	61.8
	400	101.3	0.046	61.8
	425	101.3	0.24	66.6
	450	101.3	1.25	66.6
Distillat sous vide Arlan	400	50.6	0.05	63.0
	425	50.6	0.27	63.0
	400	101.3	0.06	64.8
	425	101.3	0.80	64.8

Tableau 4-19 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Orochko et al. pour les deux types de charges [164].

Botchwey et al. [165] ont étudié la conversion d'une coupe lourde issue de sable bitumineux Athabasca à différentes températures. Les expériences ont été réalisées dans un lit fixe avec un catalyseur commercial $NiMo/Al_2O_3$. Un intervalle de température entre 340 et 420°C a été pris en compte avec une pression de 88 bars et une LHSV de 1 h^{-1}. Le ratio H_2/charge est de 600 L/L.

L'intervalle de température a été divisé en trois régimes selon la sévérité des conditions opératoires dans le réacteur.

- Régime I à basse sévérité : Température entre 340 et 370°C
- Régime II à sévérité moyenne : Température entre 370 et 400°C
- Régime III à haute sévérité : Température entre 400 et 420°C

Le schéma réactionnel comporte quatre coupes regroupées par point d'ébullition (la coupe A (500-600°C), B (400-500°C), C (300-400°C) et D (IBP-300°C)) où cinq réactions ont été considérées (Figure 4-35). Les auteurs ont remarqué que pour le régime I, les réactions 4 et 5 sont négligeables. Alors que seule la réaction 5 est négligeable dans le régime II. Le mécanisme réactionnel des coupes à point d'ébullition élevé varie en fonction de la température. Cela est dû à la variation de l'énergie d'activation des réactions d'un régime à un autre. Les constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation trouvées sont représentées dans le Tableau 4-20.

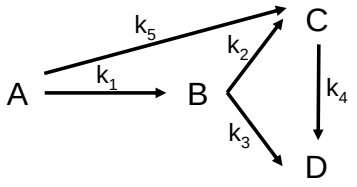


Figure 4-35 : Schéma réactionnel de Botchwey et al. [165].

	k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})	k_3 (h^{-1})	k_4 (h^{-1})	k_5 (h^{-1})
Régime I (340-370°C)					
340°C	0.064	0.016	0.147	-	-
350°C	0.100	0.032	0.163	-	-
360°C	0.164	0.053	0.184	-	-
370°C	0.229	0.076	0.207	-	-
E_A (KJ/mol)	142	168	37	-	-
Régime II (370-400°C)					
370°C	0.229	0.116	0.167	0.050	-
380°C	0.229	0.148	0.199	0.070	-
390°C	0.393	0.186	0.237	0.101	-
400°C	0.531	0.242	0.293	0.151	-
E_A (KJ/mol)	101	88	67	133	-
Régime II (400-420°C)					
400°C	0.195	0.201	0.252	0.151	0.169
410°C	0.259	0.276	0.327	0.220	0.233
420°C	0.334	0.357	0.408	0.293	0.308
E_A (KJ/mol)	107	111	94	122	119

Tableau 4-20 : Constantes cinétiques et énergies d'activation trouvées par Botchwey et al. [165].

Un autre schéma réactionnel (Figure 4-36) a aussi été développé par ces mêmes auteurs [166]. Ce schéma a été développé pour étudier l'hydroconversion d'un VGO dérivée d'un sable bitumineux

Athabasca. Il est composé de six coupes regroupées par point d'ébullition (VGO (425-600°C), HGO (315-425°C), LGO (260-315°C), Kérosène (205-260°C) et le gazole (IBP-205°C)) et prend en compte les réactions d'hydrotraitement (en flèche continue) et d'hydrocraquage (en ligne pointillée). Les expériences ont été menées dans un réacteur à lit fixe avec un catalyseur $NiMo/Al_2O_3$. Le réacteur a été opéré à trois températures différentes (360, 380 et 400°C) et à des pressions de 65 et 110 bars. La LHSV a été variée entre 0.5 et $2h^{-1}$ avec un ratio H_2/charge de 600mL/mL. Les auteurs ont constaté que la sélectivité des produits formés ainsi que leur rendement et leur qualité peuvent être améliorés en optimisant les conditions opératoires. En effet, les réactions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage sont favorisées selon la température de fonctionnement du réacteur et le débit de charge. Les réactions d'hydrotraitement (réactions de 1 à 7) sont favorisées pour des températures variant entre 340 et 390°C avec une LHSV élevée alors que les réactions d'hydrocraquage sont favorisées à des températures entre 390 et 420°C et des faibles LHSV.

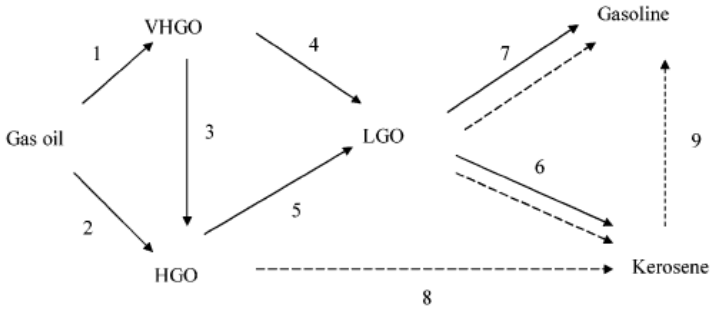


Figure 4-36 : Schéma réactionnel proposé par Botchwey [166].

Aoyagi et al. [167] ont étudié la cinétique d'hydrotraitement et d'hydrocraquage d'un gazole lourd dont le point de coupe correspond aux distillats sous vide, d'un gazole de coker et d'un gazole lourd issu de sable bitumineux Athabasca. Un schéma réactionnel a été développé afin d'étudier l'effet des propriétés des charges sur le rendement des produits ainsi que leur composition. Les expériences ont été menées dans deux réacteurs à lit fixe en série fonctionnant à une température de 380°C et une pression de 138 bars. Une LHSV de 0.75 h^{-1} a été considérée avec un rapport H_2/charge de 400 mL/mL. Un catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ a été utilisé dans le premier réacteur et NiMo/boria USY pour le deuxième réacteur. Le modèle cinétique considère que dans le premier réacteur ont lieu les réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation et dans le deuxième réacteur les réactions d'hydrocraquage. La Figure 4-37 représente le schéma cinétique considéré où le gazole (Gas Oil) sera d'abord hydrotraité pour être ensuite hydrocraqué. Les auteurs ont conclu que le taux de conversion de l'hydrotraitement des gazoles dépend surtout de la teneur en soufre et en polyaromatiques des charges alors que les réactions d'hydrocraquage dépendent de la teneur en azote des charges. La loi cinétique pour les réactions a été représentée selon un formalisme Langmuir-Hinshelwood.

$$\text{Gas Oil} \xrightarrow{k_{HT}} \text{HT Products} \xrightarrow{k_{HC}} \text{HC Products}$$

Figure 4-37: Schéma réactionnel de Aoyagi et al. représenté par Ancheyta et al. [167]

Ayasse et al. [168] ont utilisé le modèle cinétique de Mosby et al. [116] (Figure 4-38) pour estimer les rendements de coupe de l'hydrocraquage catalytique d'un bitume Athabasca. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en continu avec un catalyseur $NiMo/Al_2O_3$. Le réacteur fonctionne à 430°C et 137 bars avec un débit de charge de 200 à 1600 mL/h et un débit d'hydrogène de 5

L/min. Le modèle cinétique considère des réactions de craquage irréversibles d'ordre 1, entre sept coupes. Le résidu initial est séparé en deux fractions : "Hard" et "Soft" selon leur facilité à être craquées. Le distillat sous vide ou "Gas Oil" a aussi été séparé en deux fractions, le réactif et le produit. Les produits d'hydrocraquage ont été divisées en quatre coupes par point d'ébullition: Naphta (IBP-195°C), distillat intermédiaire (195-343°C), distillat sous vide (343-524°C) et résidu (>524°C). Un concept de stœchiométrie a été pris en compte pour représenter la sélectivité de chaque coupe par rapport à l'hydrocraquage de la charge. Le modèle a été calé par rapport à un seul réacteur ensuite testé en estimant les rendements de coupes des réactions d'hydrocraquage de plusieurs réacteurs en série.

Il s'est avéré que le modèle surestime les rendements de coupes. De plus, il y a un grand nombre de paramètres à caler ce qui a amené les auteurs à conclure que les modèles à sept coupes ne sont pas adaptés pour décrire la cinétique d'hydrocraquage des résidus. Trois modèles ont été alors proposés. Deux modèles à six coupes et un à cinq coupes. Le premier modèle consiste à combiner les deux fractions de résidu en une seule coupe. Les paramètres cinétiques de la fraction "Soft Residue" (k_2, s_{24}, s_{25}, s_{26} et s_{27}) ont été annulés. Dans le deuxième modèle, les coupes du distillat sous vide ont été combinées et les paramètres cinétiques de la fraction "Product Gas Oil" (k_3, s_{35}, s_{36}, s_{37}) ont été annulés. Après la détermination des paramètres cinétiques des deux modèles, les auteurs ont remarqué que le premier modèle fourni une bonne estimation des rendements de coupes pour un large domaine de conversion de résidu mais surestime le rendement de la coupe distillat intermédiaire et sous-estime le rendement de la coupe naphta à forte conversion. L'estimation des rendements des coupes du deuxième modèle s'est avérée moins satisfaisante que le premier modèle avec des grands écarts dans la prédiction des rendements des coupes naphta et distillat sous vide. Le troisième modèle à cinq coupes combine les fractions des résidus et des distillats sous vide. Une bonne prédiction des rendements de coupes légères a été obtenue par le troisième modèle avec un petit écart pour les coupes lourdes (la coupe résidu et distillat sous vide). Les résultats des trois modèles ont montré que le distillat sous vide est moins réactif que le résidu. De plus, les paramètres cinétiques sont dépendants du modèle choisi et ne peuvent pas être interprétés en termes de description chimique. Les auteurs ont conclu que la complexité des modèles à six et sept coupes n'est pas nécessaire puisque le modèle à cinq coupes représente mieux la cinétique d'hydrocraquage des résidus avec moins de paramètres cinétiques. Néanmoins leur calage reste imprécis du fait d'avoir privilégié des réactions parallèles plutôt que consécutives.

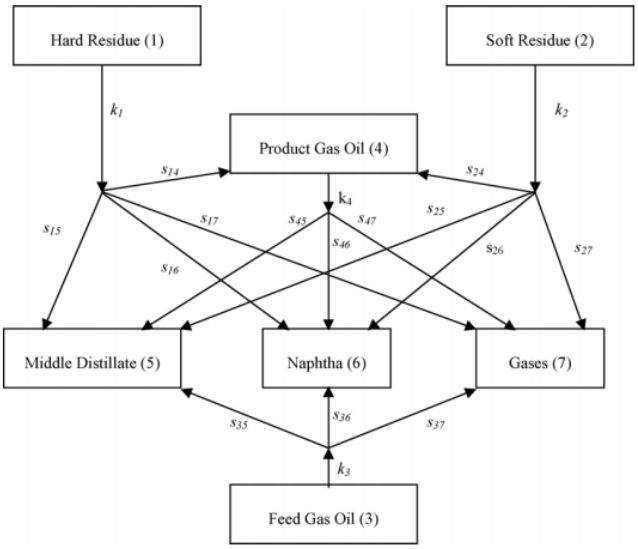


Figure 4-38 : Schéma cinétique pour l'hydrocraquage des résidus proposé par Mosby et al. [116].

Sanchez et al. [169] ont développé un modèle cinétique pour étudier l'hydrocraquage modéré d'une charge lourde de type Maya. Le schéma réactionnel est représenté dans la Figure 4-39, il est constitué de cinq coupes distinguées par point d'ébullition : Résidu (Residue; >538°C), distillat sous vide (VGO; 343-538°C), distillats (distillats; 204-343°C), naphta (Naphtha; IBP-204°C) et le gaz (gases)). Une combinaison de réactions en parallèles et consécutives a été prise en compte dans le schéma réactionnel. Un ordre de 1 a été attribué à toutes les réactions. Les expériences ont été menées dans un réacteur à lit fixe avec un catalyseur de type NiMo supporté sur alumine. Plusieurs températures variant entre 380 et 420 °C ont été considérées avec une pression de 69 bars et une LHSV variant entre 0.33 et 1.5 h^{-1}. D'après les résultats expérimentaux les auteurs ont remarqué que le pourcentage massique de la coupe naphta dans les produits est légèrement supérieur à celui dans la charge. Deux hypothèses ont été alors proposées. 1) la vitesse de formation et de craquage de la coupe naphta sont équivalentes, 2) la formation de la coupe naphta à partir des coupes lourdes est faible.

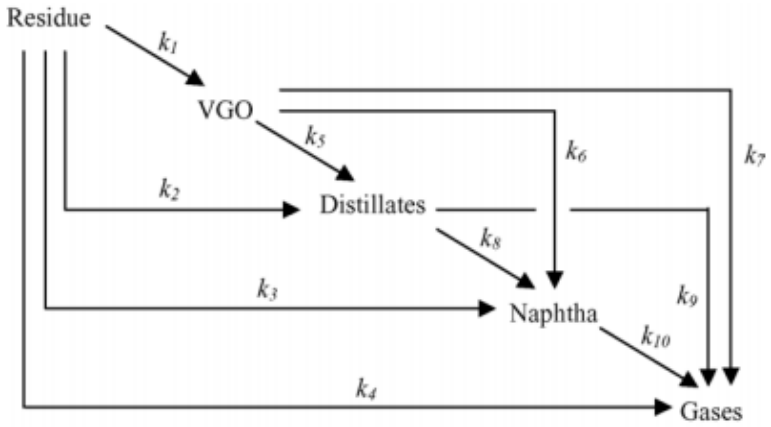


Figure 4-39 : Modèle cinétique de Sanchez et al. [169].

Les vitesses de réaction de chaque coupe sont données par les relations suivantes :

Pour le "Residue" : $r_R = -(-k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \cdot y'_R$ **Équation 4-11**

Pour le "VGO" : $r_{VGO} = k_1 \cdot y'_R - (k_5 + k_6 + k_7) \cdot y'_{VGO}$ **Équation 4-12**

Pour le "Distillates" : $r_D = k_2 \cdot y'_R + k_5 \cdot y'_{VGO} - (k_8 + k_9) \cdot y'_D$ **Équation 4-13**

Pour le "Naphtha" : $r_N = k_3 \cdot y'_R + k_6 \cdot y'_{VGO} + k_8 \cdot y'_D - k_{10} \cdot y'_N$ **Équation 4-14**

Pour le "Gases" : $r_G = k_4 \cdot y'_R + k_7 \cdot y'_{VGO} + k_9 \cdot y'_D + k_{10} \cdot y'_N$ **Équation 4-15**

Les auteurs ont considéré un écoulement de type piston pour la modélisation du réacteur. La dispersion axiale du gaz ainsi que les limitations diffusionnelles ont été négligées [170]. Un bilan massique résolu par la méthode de Runge-Kutta a été pris en compte pour évaluer le rendement des coupes. Le bilan massique est donné par la relation suivante :

$$r_i = \frac{dy'_i}{d(1/LHSV)}$$ **Équation 4-16**

Avec y'_i le pourcentage massique des coupes.

Les paramètres cinétiques ont été calés en utilisant une fonction objectif basée sur la somme des moindres carrés entre les données expérimentales et calculées. Cette fonction a été résolue en utilisant le critère des moindres carrés avec une régression non linéaire basée sur l'algorithme de Marquardt. Les valeurs des constantes cinétiques et des énergies d'activation publiées par les auteurs sont données dans le Tableau 4-21. Ces constantes ont été calculées par rapport à trois températures de fonctionnement 380, 400 et 420°C.

Constante cinétique (h^{-1})	Température			Énergie d'activation E_A (kcal/mol)
	380°C	400°C	420°C	
		Résidu		
k_1	0.042	0.147	0.362	48.5
k_2	0.008	0.022	0.057	44.2
k_3	0.008	0.020	0.043	38.0
k_4	0.041	0.098	0.137	27.3
		VGO		
k_5	0.018	0.057	0.104	39.5
k_6	0	0.007	0.016	37.1
k_7	0	0	0	-
		Distillat		
k_8	0	0.003	0.010	53.7
k_9	0	0	0	-
		Gaz		
k_{10}	0	0	0	-

Tableau 4-21 : Paramètres cinétiques du modèle proposé [169].

Le modèle cinétique proposé a permis de confirmer les hypothèses émises par les auteurs. D'après le Tableau 4-21, les constantes cinétiques k_7, k_9 et k_{10} sont nulles ce qui implique que la coupe naphta n'est pas formée à partir des coupes distillat sous vide et distillat et qu'elle n'est pas craquée pour former la coupe gaz dans les conditions opératoires considérées. De plus, la formation de la coupe naphta à partir de la coupe résidu est faible étant donné la petite valeur de la constante cinétique k_3 par rapport aux autres (k_1, k_2 et k_4). Une bonne prédiction des rendements des coupes a été obtenue avec une erreur moyenne absolue inférieure à 5%.

Une combinaison de réactions parallèles et consécutives dans le schéma cinétique paraît la meilleure méthode pour bien estimer les rendements des coupes. Cependant, la consommation d'hydrogène n'est pas prise en compte car ce modèle utilise une cinétique massique où aucune information de la stœchiométrie n'est fournie. Il est important de noter que la majorité des modèles cinétiques développés sont de premier ordre. Gauthier et al. [106] ont montré qu'une cinétique de conversion d'ordre 2 est plus appropriée. Bien qu'un ordre de réaction de 2 puisse paraître surprenant, Ho et Aris [171] ont expliqué qu'un second ordre apparent de réaction peut être observé sur des mélanges très complexes constitués d'espèces ayant des réactivités différentes. Au fur et à mesure que les espèces les plus réactives sont consommées, la constante de vitesse d'ordre 1 de chacune des espèces décroît en fonction de l'avancement de la conversion [129]. Ainsi, l'ordre 2 serait dû à un ensemble de réactions d'ordre 1 en parallèle. De même, Del Bianco et al. [124] ont observé un ordre 2 pour l'hydroconversion profonde du résidu.

Les modèles de regroupement sont des modèles cinétiques très intéressants qui facilitent la modélisation mais restent toujours limités. Pour affiner les modèles cinétiques les raffineurs ont développé des modèles plus fondamentaux basés sur l'étude mécanistique réactionnelle de molécules se trouvant dans les mélanges pétroliers. Ces modèles sont différents des modèles de regroupement dans le

sens où l'étude de la réactivité ne se fait pas sur des familles de molécules mais sur les molécules elles mêmes.

Les modèles mécanistiques

Les modèles mécanistiques peuvent être développés en construisant un réseau d'étapes élémentaires à partir de règles chimiques élémentaires. Ce réseau est gouverné par la formation et la transformation de divers intermédiaires réactifs. Chaque étape élémentaire correspond à une réaction fondamentale comme, par exemple, la migration d'hydrogène. L'intermédiaire réactif peut être un radical libre dans le cas de réactions thermiques ou un complexe de surface dans le cas de réactions catalytiques. A partir de la définition des molécules initialement présentes dans la charge pétrolière, des réactions élémentaires envisageables et des intermédiaires réactifs qu'il est possible de créer, un réseau réactionnel est développé afin d'expliciter l'ensemble de ces informations. Cependant, il est important de noter que plus la molécule est grande et plus le réseau réactionnel associé à celle-ci devient important. Le nombre d'étapes élémentaires et le nombre d'intermédiaires augmentant de manière exponentielle. Les paramètres du modèle (constantes cinétiques, constantes d'adsorption, etc…) sont estimés à partir d'expérimentations sur molécules modèles mais ils peuvent aussi être dérivés d'une approche purement théorique ce qui permet de limiter fortement la partie expérimentale nécessaire à la mise en œuvre du modèle.

Par rapport aux modèles de regroupement, les modèles mécanistiques ont l'avantage d'introduire une grande part de connaissance chimique ce qui permet de limiter certains inconvénients associés aux regroupements par famille. Ainsi, le fait d'utiliser des molécules et non des familles de molécules permet de restreindre l'influence du type de charges sur les modèles cinétiques et donc de réduire les expérimentations nécessaires à l'obtention des modèles. En effet, les paramètres d'un modèle mécanistique déterminés sur une charge doivent pouvoir être utilisés sur l'ensemble des charges pétrolières. Un autre avantage des modèles mécanistiques est lié au fait que le détail moléculaire d'une coupe permet de remonter assez facilement aux caractéristiques du mélange moyennant un nombre limité d'approximations. Ainsi, contrairement aux modèles de regroupement qui avaient des difficultés à fournir les caractéristiques des produits de réaction, les modèles moléculaires permettent d'estimer, en théorie, l'ensemble des propriétés du mélange.

Néanmoins, il y deux limitations à ce type de méthodes. Tout d'abord, l'utilisation de ce type de modèles nécessite la connaissance moléculaire de la charge pétrolière utilisée, c'est à dire qu'il est nécessaire de connaître, le plus précisément possible, les molécules présentes dans la charge ainsi que leur fraction molaire. Or, il est très difficile voire impossible de déterminer parfaitement la composition d'un mélange pétrolier, en particulier dans le cas des coupes pétrolières les plus lourdes. Un modèle mécanistique a été développé mais uniquement pour l'hydrocraquage des distillats sous vide [172]. Il n'existe pas de modèle pour les résidus. Les deux possibilités envisagées pour palier ce problème consistent soit à augmenter les analyses pour obtenir une meilleure caractérisation, soit à essayer de reconstruire le mélange numériquement.

Le second point qui limite l'intérêt des modèles mécanistiques est lié directement à la taille du réseau réactionnel mis en œuvre pour simuler la cinétique du procédé. Pour résoudre ce second problème, certains auteurs ont alors développé des modèles cinétiques intermédiaires entre les modèles de regroupement et les modèles mécanistiques.

Les modèles moléculaires

Les modèles moléculaires se situent à la frontière entre les deux grands types de modèles cinétiques. Ils ne nécessitent pas forcément la connaissance exacte de la composition moléculaire mais peuvent se contenter de regroupements de molécules si ces dernières sont chimiquement voisines avec

un schéma réactionnel fortement diminué grâce à la simplification des étapes de réaction qui n'utilisent pas les intermédiaires réactionnels.

Au niveau cinétique, le schéma réactionnel est mis en place à partir de connaissances chimiques expérimentales associées au procédé étudié. Après avoir déterminé l'ensemble des réactions caractéristiques d'un procédé et en connaissant les molécules présentes dans la charge pétrolière de départ, il est relativement aisé de construire le réseau réactionnel englobant l'ensemble des réactions possibles. La difficulté se situe alors dans la détermination des constantes cinétiques associées à chacune des réactions, la réaction étant supposée dans la majorité des cas comme étant du premier ordre. Dans tous les travaux de la littérature, l'approche cinétique est très voisine, la différence principale se situe au niveau du choix de la représentation des coupes pétrolières.

Au niveau de la représentation moléculaire, de nombreuses approches ont été développées. Quann et Jaffe [173,174] proposent notamment d'utiliser des vecteurs SOL (Structure Oriented Lumping) pour caractériser les familles des charges pétrolières. Chaque vecteur SOL représente une famille de molécules. Ces molécules sont souvent des isomères structuraux. Allen et Liguras [175,176] se servent, quant à eux, d'une bibliothèque de molécules définie préalablement et dont les structures 2D sont connues. Les fractions molaires de ces molécules sont calculées à l'aide d'une série d'analyses basée sur la chromatographie gazeuse et la spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN). Neurock et al. [177] utilisent des distributions de blocs structuraux paramétrées permettant d'obtenir des mélanges équimolaires de molécules 2D. Les paramètres des distributions sont ajustés à l'aide d'analyses pétrolières classiques. Cette méthode a été utilisée pour représenter un résidu de type Hondo. Hudebine et Verstraete [178] ont proposés la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie. C'est une technique récente et puissante permettant de déterminer les fractions molaires d'un mélange préétabli de composés chimiques en maximisant un critère entropique et en respectant certaines contraintes des analytiques. Cette méthode a été appliquée à des charges légères comme l'essence. Pereira de Oliveira et al. [179] ont combiné ces deux méthodes pour représenter une charge gazole. Cette méthodologie est en cours de développement à des charges plus lourdes par les mêmes auteurs.

Les modèles moléculaires semblent actuellement être les modèles cinétiques les plus appropriés car ils fournissent une connaissance chimique importante. De plus, ils ne nécessitent pas forcément la connaissance exacte de la composition moléculaire des charges pétrolières mais peuvent se contenter de regroupements de molécules si ces dernières sont très voisines. Il est cependant bien clair qu'à plus ou moins long terme, le développement des modèles mécanistiques devraient prendre le pas sur celui des modèles moléculaires. Cependant, lorsque l'on veut réaliser une étude de stabilité sur ce type de procédé, il faut faire un compromis dans la description chimique et la prédiction de la quantité de chaleur dégagée au cours des réactions.

4.2.6.3 Modélisation avancée du réacteur à lit bouillonnant

Plusieurs auteurs ont essayé d'aller plus loin dans la modélisation de l'hydroconversion des charges lourdes en développant des modèles de réacteurs décrivant l'ensemble de la chimie et de l'hydrodynamique. Ces modèles serviront de base pour la compréhension des phénomènes se produisant dans réacteur à lit bouillonnant.

Matos el al. [180] ont étudié la variation de la concentration d'un distillat sous vide dans le réacteur à lit bouillonnant. Les données expérimentales de Bennett et Bourne [181] ont été utilisées. Les expériences ont été menées à des températures variant entre 402.5 et 411°C et une pression de 138 bars avec un catalyseur commercial. Le système a été modélisé comme un réacteur tubulaire avec les hypothèses suivantes :

- Le modèle décrit le régime stationnaire du réacteur
- La température est la même dans le réacteur (réacteur isotherme)
- La densité de la phase liquide est constante
- L'écoulement du liquide est de type piston avec une dispersion axiale
- Le réacteur est en équilibre gaz/liquide avec l'hydrogène en excès dans la phase gaz
- La vitesse de réactions est indépendante de la pression partielle d'hydrogène dans le réacteur
- Le même coefficient de dispersion axiale est considéré pour les pseudo-corps

Le modèle cinétique proposé est basé sur celui de Krishna et Saxena [182] (Figure 4-40). Il s'agit d'un modèle reposant sur une description par famille chimique nommée pseudo-corps et par température d'ébullition de coupe. En effet, selon leur composition chimique, les molécules seront classées en trois pseudo-corps: les Aromatiques, les naphtènes et les paraffines. De plus, les molécules ayant une température d'ébullition supérieure à celle de la coupe étudiée ont été classées dans les pseudo-corps "heavy" alors que les autres dans les pseudo-corps "light". Les valeurs des constantes cinétiques sont données par Krishna et Saxena [182].

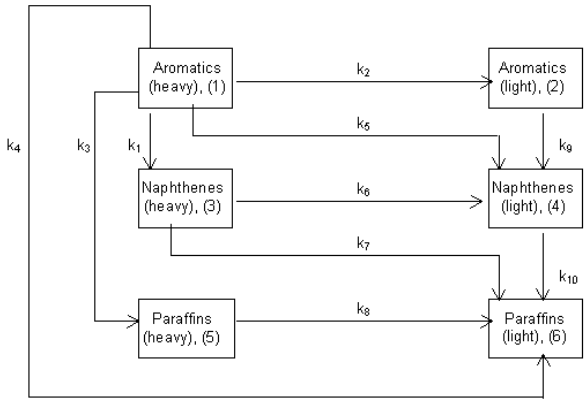


Figure 4-40 : Schéma réactionnel de l'hydrocraquage des charges lourdes pris en compte par Matos et Guirardello [180].

Les résultats du modèle ont montré que le degré d'avancement des réactions augmente avec l'augmentation de la hauteur du réacteur mais il diminue dans le cas où la vitesse superficielle du liquide est augmentée. Ses observations sont directement liées au temps de résidence qui a un effet direct sur les vitesses de réaction. Les auteurs ont aussi conclu qu'en augmentant le nombre de Peclet, le comportement du réacteur tend vers celui d'un réacteur piston sans dispersion axiale. L'avantage de ce modèle est qu'il peut être appliqué à d'autres charges avec des conditions opératoires différentes. Cependant, son utilité reste conditionnée par la fiabilité et la disponibilité des analyses expérimentales des charges.

Schweitzer et al. [155] ont développé un modèle de réacteur à lit bouillonnant pour l'hydroconversion des résidus lourds. Le modèle de réacteur a été développé en prenant en compte l'hydrodynamique et la cinétique dans le réacteur. Dans un premier temps le modèle hydrodynamique a été développé et validé à partir de données expérimentales du traçage radioactif effectué sur une unité pilote [107]. Cette partie a déjà été évoquée dans le paragraphe de la description de l'hydrodynamique des réacteurs à lit bouillonnant (section 4.2.6.1). Dans un second temps, le modèle dynamique complet du réacteur a été développé et validé sur cette unité pilote pour plusieurs conditions opératoires (Tableau 4-22).

Test	LHSV (h^{-1})	Débit hydrogène (NL/L)	Température (°C)	Ratio de recycle
1	0.752	665	T	18.4
2	0.752	533	T-10	11.5
3	0.752	557	T-25	11.5

Tableau 4-22 : Conditions opératoires pour la validation du modèle cinétique [155].

Les schémas réactionnels pris en compte sont représentés dans la Figure 4-41. Ils sont formés de quatre lumps basés la différentiation par température d'ébullition. Les caractéristiques des lumps figurent dans le Tableau 4-23.

Lump	Intervalle de température (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Masse volumique (kg/m^3)	Fraction massique (% poids)
A	524+	903	1073	65
B	343 – 524	393	975	31
C	177 – 343	210	888	4
D	80 – 177	113	799	0

Tableau 4-23 : Caractéristiques des différents lumps des schémas cinétiques [155].

A des températures élevées (entre 350 et 450°C), les réactions de craquage thermique et catalytique se produisent simultanément. Dans le premier schéma, les réactions de craquage catalytique sont prises en compte en présence d'hydrogène alors que le second schéma représente les réactions de craquage thermique. Les réactions catalytiques se produisent à l'interface solide/liquide alors que les réactions thermiques se produisent dans le liquide. Les réactions d'hydrotraitement ne sont pas prises en compte dans les schémas. Les vitesses de réactions sont données par les relations suivantes :

Pour les réactions de craquage catalytique : $r_{ij}^{c} = k_{ij}^{c} C_i C_{H_2}^{0.5}$ **Équation 4-17**

Pour les réactions de craquage thermique : $r_{ij}^{t} = k_{ij}^{t} C_i$ **Équation 4-18**

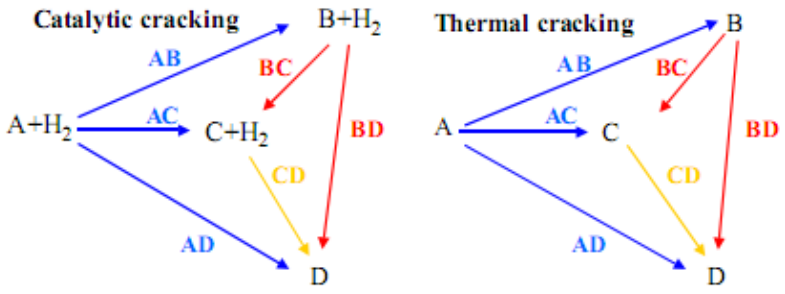


Figure 4-41 : Schéma réactionnel proposé par Schweitzer et al. [155].

L'équilibre gaz/liquide est considéré et le bilan matière pour chaque lump et l'hydrogène a été écrit :

Dans la zone triphasique, le bilan de matière s'écrit :

$$\left(1+\frac{\varepsilon_{g1}\cdot H_i}{\left(1-\varepsilon_{g1}-\varepsilon_s\right)R\cdot T}\right)\frac{\partial C_{i,l}}{\partial t}=D_{ax,1}\frac{\partial^2 C_{i,l}}{\partial z^2}-U_{l1}\frac{\partial C_{i,l}}{\partial z}\pm r_i^c\frac{\rho_s\cdot\varepsilon_s}{1-\varepsilon_{g1}-\varepsilon_s}$$

Équation 4-19

$$\pm r_i^t-\frac{\varepsilon_{g1}}{\left(1-\varepsilon_{g1}-\varepsilon_s\right)R\cdot T}\frac{\partial\left(U_{g1}\cdot H_i\cdot C_{i,l}\right)}{\partial z}$$

Dans la zone diphasique, le bilan de matière s'écrit :

$$\left(1+\frac{\varepsilon_{g2}\cdot H_i}{\left(1-\varepsilon_{g2}\right)R\cdot T}\right)\frac{\partial C_{i,l}}{\partial t}=D_{ax,2}\frac{\partial^2 C_{i,l}}{\partial z^2}-U_{l2}\frac{\partial C_{i,l}}{\partial z}$$

Équation 4-20

$$\pm r_i^t-\frac{\varepsilon_{g2}}{\left(1-\varepsilon_{g2}\right)R\cdot T}\frac{\partial\left(U_{g2}\cdot H_i\cdot C_{i,l}\right)}{\partial z}$$

Les paramètres cinétiques ont été calés en utilisant les données expérimentales de l'unité pilote. Ils sont donnés dans le Tableau 4-24. Le modèle de réacteur a été validé en tenant compte seulement des réactions de craquage catalytique. Les auteurs on remarqué que les constantes cinétiques de l'hydrocraquage des lumps lourds sont plus élevées que ceux des lumps légers. Cela est en parfait accord avec les résultats de Haynes et al. [183].

Paramètres cinétiques	Valeurs optimisées
k_{AB}^c	$8x10^8$
k_{AC}^c	$2x10^8$
k_{AD}^c	$2x10^8$
k_{BC}^c	$3x10^8$
k_{BD}^c	$3x10^8$
k_{CD}^c	$2x10^8$
E_A (J/mol)	200000

Tableau 4-24 : Paramètres cinétiques optimisés [155].

Malgré la complexité de la cinétique et de l'hydrodynamique, un bon accord entre les résultats obtenus par le simulateur et les résultats expérimentaux a été obtenu lors de la validation du modèle de réacteur (Figure 4-42).

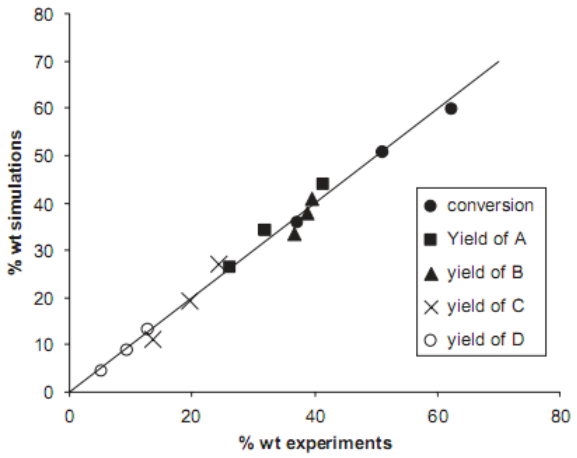


Figure 4-42 : Comparaison des rendements et de la conversion calculés par le modèle et expérimentaux [155].

Eccles [184] a modélisé la cinétique d'hydroconversion des résidus. Il a utilisé la loi d'ordre pour décrire l'hydrogénation dans la phase liquide d'un réacteur parfaitement agité. La réaction d'hydrogénation est considérée comme irréversible, elle est donnée ci dessous où *A* représente la molécule de résidu lourd, *B* la molécule d'hydrogène et *C*, *D* les produits de réaction.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Le modèle est constitué d'une seule équation qui estime le facteur pré-exponentiel des réactions de conversion du résidu. Elle est donnée par la relation suivante:

$$A_p = X_A \cdot (WHSV)_A \cdot \exp(E_a / R \cdot T) \cdot C_A^{-\alpha} \cdot C_B^{-\beta}$$ **Équation 4-21**

Où X_A est la fraction molaire du réactif A converti et α et β les ordres de réactions.

Les taux de rétention gaz et liquide ainsi que le débit de recycle sont explicitement modélisés. La concentration d'hydrogène dans le liquide a été considérée proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène. La relation entre le facteur pré-exponentiel et l'âge du catalyseur a été étudiée en prenant en compte trois types de fonctionnement de réacteur : réacteur à lit bouillonnant avec ajout et retrait de catalyseur, réacteur à lit bouillonnant avec un inventaire fixe de catalyseur et réacteur agité. Des corrélations ont été développées afin de prendre en compte l'effet du remplacement de catalyseur, le volume des pores de catalyseur et le rapport entre les zones catalytiques et thermiques dans le réacteur. Ce modèle a été calé par rapport à une unité pilote ensuite validé par rapport aux données expérimentales d'un réacteur industriel pour un résidu de type Athabasca. Le modèle fournit les mêmes facteurs pré-exponentiels pour l'unité pilote et industrielle. Un calcul journalier du facteur pré-exponentiel prenant en compte les changements du débit d'ajout de catalyseur ou de la charge, fournit une évaluation continue de l'efficacité du réacteur industriel. Une comparaison entre les valeurs calculées et la courbe de tendance établie permet de détecter ou confirmer la présence d'un problème au sein du réacteur (dépôt de coke, augmentation du taux de rétention gaz,...). La détermination du facteur pré-exponentiel est dans ce cas utilisée pour la surveillance du fonctionnement de l'unité. Cependant le modèle pris en compte pour la détermination de ce facteur est dépendant de la mesure des paramètres opératoires. Des données incomplètes où surprenantes empêchent la bonne détermination de la courbe de tendance du facteur pré-exponentiel en fonction du temps. Il est recommandé par l'auteur de tester ce modèle par

rapport aux données expérimentales de l'unité pilote de l'utilisateur pour garantir la précision des paramètres opératoires trouvés et une meilleure prédiction du modèle.

4.3 Conclusion

Les fractions lourdes du pétrole sont constituées de nombreuses molécules très complexes. Malgré les différentes techniques analytiques disponibles, il est actuellement impossible de les caractériser individuellement à l'échelle moléculaire. Les fractions lourdes du pétrole doivent nécessairement être converties pour satisfaire aux demandes mondiales du marché des hydrocarbures. Leur grande complexité implique des conditions de traitements très sévères en termes de température et de pression.

Le procédé en lit bouillonnant est l'un des procédés adaptés pour l'hydroconversion des résidus dans des conditions de température supérieure à 400°C avec une pression entre 160 et 200 bars. L'expansion du solide dans le réacteur permet le remplacement continu du catalyseur et ainsi d'augmenter la durée du cycle de l'unité. Ainsi, l'activité catalytique reste constante pendant le cycle de fonctionnement ainsi que la perte de charge dans le réacteur. De plus, la fluidisation permet un bon mélange dans le réacteur et évite le besoin de quenches qui sont obligatoires dans les lits fixes. La faible variation axiale de la température autorise un fonctionnement à des conditions plus sévères que celles du lit fixe atteignant ainsi des conversions plus importantes.

Bien que le procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant ait été développé il y a quelques décennies, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont encore mal connus. Ainsi, afin de déterminer la réactivité des charges généralement une étude préliminaire est effectuée sur unité pilote et donc de mieux prédire son comportement dans l'unité industrielle. Les modèles cinétiques existants permettent de décrire les avancements globaux des performances telles que la conversion et les hydrotraitements (HDN, HDS, HDN,...). La complexité de la matrice pétrolière nécessite d'effectuer des regroupements par classes de composés ayant de caractéristiques *a priori* proches. Le regroupement par point d'ébullition est couramment utilisé mais l'expérimentation est alors limitée à l'étude d'une, voire deux coupes au maximum, ce qui ne permet pas d'approfondir la compréhension des réactions de conversion.

En plus d'une cinétique mal définie, le fonctionnement du réacteur est compliqué. Trois phases sont mises en jeu avec un solide en expansion dans le réacteur dans des conditions très sévères. Des modèles hydrodynamiques ont été développées dans la littérature afin de comprendre le comportement du système mais la majorité décrit des systèmes triphasiques dans des conditions ambiantes. Peu de modèles décrivent le fonctionnement à haute température et pression mais ils restent simplistes et ne prennent pas en compte la thermique.

Quelques modèles décrits dans la littérature combinent la cinétique et l'hydrodynamique. La plupart sont en régime stationnaire. Le modèle le plus adapté est celui de Schweitzer et al. C'est un modèle dynamique décrivant le régime d'écoulement du gaz et du liquide dans le réacteur. De plus, ce modèle a été validé par des expériences de traçages radioactifs réalisées aux conditions réactionnelles. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte l'effet des débits de gaz et de liquide entrant ainsi que du débit de recycle sur l'expansion du solide dans le réacteur.

L'objectif du prochain paragraphe est d'établir un modèle dynamique du réacteur à lit bouillonnant décrivant au mieux la complexité hydrodynamique tout en s'appuyant sur les schémas réactionnels décrits dans la littérature. Ce modèle est une étape primordiale pour étudier la stabilité thermique du procédé. Il servira pour déterminer les états stationnaires par rapport aux conditions opératoires et aux paramètres de dimensionnement. Ces états stationnaires constitueront la base pour l'étude de stabilité thermique. Une description fidèle du fonctionnement du réacteur nous permettra d'obtenir une étude de stabilité fiable.

Une unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes existe à l'IFPEN. Elle dispose de deux réacteurs en série avec un séparateur inter-étage. La première phase du travail consistera à développer

le modèle dynamique de réacteur de l'unité pilote avec son séparateur inter-étage. Ce modèle sera ensuite validé par rapport aux résultats expérimentaux de l'unité pilote. Ensuite l'étude de la stabilité de l'unité pilote sera effectuée. Le modèle de réacteur de l'unité pilote nous servira de base pour développer le modèle de réacteur de l'unité industrielle pour ensuite en étudier sa stabilité thermique.

5 Modélisation du réacteur à lit bouillonnant à l'échelle pilote

L'étude de la stabilité thermique de l'unité pilote nécessite le développement d'un modèle de réacteur à l'échelle du pilote. Ce modèle doit bien décrire les phénomènes observés dans le réacteur et plus particulièrement l'exothermicité. La consommation d'hydrogène, la conversion du résidu ainsi que le craquage doivent donc être bien estimés. Les performances détaillées du réacteur telles que les réactions HDM, HDS ou HDN ont peu d'impact sur l'exothermicité, donc sur la stabilité thermique et ne seront donc pas prises en compte dans le schéma réactionnel.

Dans ce chapitre, l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes sera tout d'abord décrite. Ensuite les données expérimentales disponibles seront présentées. Ces données serviront pour la caractérisation de la charge à traiter et le calage du modèle de réacteur. Enfin, la description du modèle de réacteur de l'unité pilote ainsi que son calage par rapport aux données expérimentales sera effectuée.

5.1 Description de l'unité pilote

L'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes représentée dans la Figure 5-1 est composée de deux réacteurs catalytiques à lit bouillonnant en série. Le volume de chaque réacteur est de 2.2 L. Chaque réacteur est chargé avec 1.2 L de catalyseur fluidisé par du liquide (charge + recycle) et du gaz (hydrogène). Le catalyseur utilisé dans le lit bouillonnant est un catalyseur commercial NiMo sur alumine en forme d'extrudé. Le catalyseur est maintenu en expansion par le recycle du liquide [106,185].

Le réacteur pilote représenté dans la Figure 5-2 fonctionne selon le même principe que l'unité industrielle décrite au chapitre 4 excepté que l'apport de catalyseur n'est pas possible (inventaire fixe du catalyseur). Une grille est placée dans le réacteur afin d'éviter le passage du catalyseur dans la boucle de recirculation et dans les autres parties de l'unité. Le diamètre du réacteur est relativement faible par rapport à la hauteur, ce qui nécessite d'avoir un fort débit de recycle de 25 à 50 fois plus important que le débit de charge pour vaincre les forces de friction à la paroi et au niveau de la canne thermométrique interne [106]. La coupelle de recirculation liquide est un séparateur interne en tête de réacteur. La recirculation des produits liquides se fait à l'extérieur du réacteur contrairement à la configuration industrielle.

Pour maintenir l'isothermicité du réacteur, la température dans le réacteur est contrôlée par un système de chauffage. Ce dernier est composé de huit coquilles chauffantes, qui par régulation, vont maintenir la température souhaitée à l'intérieur du réacteur.

Un séparateur inter-étage est situé entre les deux réacteurs afin de séparer la phase gazeuse des produits du premier réacteur [102]. Le taux de rétention gaz dans le second réacteur est réduit ce qui favorise un temps de séjour plus important du liquide dans le second réacteur et donc une meilleure conversion.

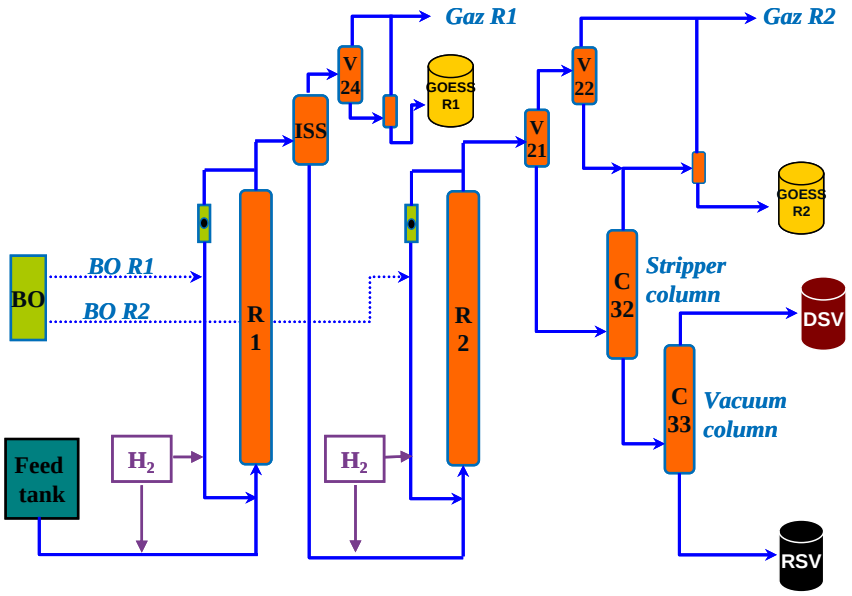


Figure 5-1 : Schéma de l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes [106].

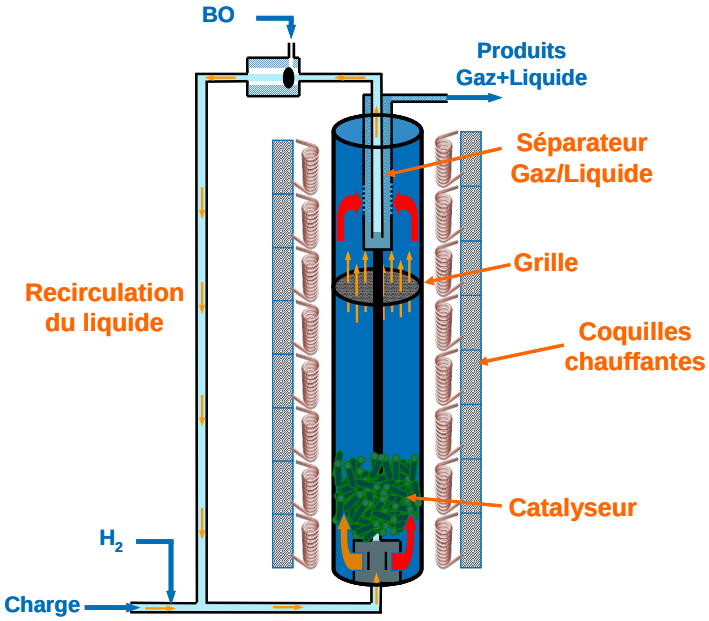


Figure 5-2 : Schéma de principe du réacteur de l'unité pilote.

5.2 Description des données expérimentales

Afin de caler le modèle du procédé d'hydroconversion des charges lourdes et décrire la charge à traiter, des données expérimentales de l'unité pilote existant à l'IFPEN ont été rassemblées. Le test utilisé dans le cadre de ce travail a été réalisé avec un RSV Oural, une charge HCO provenant d'une unité FCC ainsi que quatre mélanges de ces 2 charges en proportions différentes indiquées dans le Tableau 5-1. Les données ont été publiées par Marques et al. [186].

L'ajout d'une coupe aromatique HCO, a été identifié comme un moyen d'améliorer la stabilité des effluents provenant d'une unité à lit bouillonnant. La formation de sédiments est aujourd'hui une limite quant à l'atteinte de hauts niveaux de conversion. Les fuels produits ne sont pas stables et les unités de fractionnement en aval du réacteur s'encrassent rapidement. L'objectif du test était donc d'étudier l'effet de la charge HCO sur la formation de sédiment d'asphaltènes et de résines d'une part et d'autre part, son effet sur les performances du procédé dans des conditions opératoires sévères de conversion.

Une distillation simulée des charges considérées a été faite afin de quantifier le pourcentage massique des différentes fractions en fonction de leur température d'ébullition. Le rendement de distillation est présenté en fonction des coupes standards (IBP – 350°C, 350°C – 540°C et 540°C+). En plus des analyses pétrolières, les charges ont été fractionnées par la méthode SARA. Les fractions (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) ont ensuite été caractérisées par des analyses élémentaires pour quantifier la teneur en carbone, hydrogène, soufre, azote oxygène et métaux dans la charge.

	Charges		**HCO**	**RSV/HCO**	**RSV/HCO**	**RSV/HCO**	**RSV/HCO**
	RSV/HCO	%vol	00:100	85:15	90:10	95:15	100:00
Distillation simulée (GC) Méthode IFPEN dérivée de l'ASTM D5307	IBP – 0.05 (%pds)	°C	186	276	314	344	362
	5 (%pds)	°C	317	375	391	441	486
	10 (%pds)	°C	341	414	447	497	514
	20 (%pds)	°C	362	498	519	538	548
	30 (%pds)	°C	377	541	553	566	572
	40 (%pds)	°C	391	571	579	591	595
	50 (%pds)	°C	406	594	600	611	615
	60 (%pds)	°C	422	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.*
	70 (%pds)	°C	439	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	80 (%pds)	°C	463	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	90 (%pds)	°C	504	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	95 (%pds)	°C	570	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	FBP – 99.9 (%pds)	°C	663	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rendements de distillation	IBP – 350°C	pds%	14.3	2.3	1.7	0.4	0
	350 – 540°C	pds%	78.4	27.4	24	20.2	17.4
	540°C+	pds%	7.3	70.3	74.3	79.4	82.6
Analyses pétrolières ASTM D4052	API	deg	n.d.	7.43	7.84	8.56	9.11
	Densité (15/4)		1.0893	1.0177	1.0147	1.0095	1.0055
	Viscosité à 100°C	cSt		231	305	374	533
	Résidu Carbon Conrandson	%pds	5.9	13.9	14.5	14.8	15.3
	Carbones Aromatiques	%pds	69.1	34.0	33.3	29.7	27.3
	Asphaltènes C5	%pds		7.8	7.8	8.1	9
	Asphaltènes C7	%pds	2.1	4.1	4.0	3.9	3.9
Analyses élémentaires	Teneur en carbone	%pds	89.7	86.6	86.0	84.9	85.77
	Teneur en hydrogène	%pds	7.73	10.29	10.42	10.46	10.82
	Teneur en soufre	%pds	2.3173	2.5958	2.6092	2.6201	2.6556
	Teneur en azote	%pds	0.25	0.42	0.46	0.44	0.55
	Teneur en oxygène	%pds	0.32				0.53
	Teneur en vanadium	ppm pds	<2	131.7	139.1	149.1	155.6
	Teneur en nickel	ppm pds	<2	39.9	41.6	44.6	47.2
SARA Méthode IFPEN	Saturés	%pds	12.5	11.1	10.9	11.0	12.4
	Aromatiques	%pds	59.9	44.7	43.9	44.0	45.1
	Résines	%pds	19.4	36.5	37.1	37.7	35.9
	Asphaltènes	%pds	2.7	4.9	4.9	4.8	4.7
	Pertes	%pds	5.5	2.8	3.2	2.5	1.9

Tableau 5-1 : Caractérisation des charges utilisées par l'expérimentation [186] (*: non déterminé).

L'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes a été opérée pour six conditions opératoires différentes avec une pression de 160 bars et une température supérieure à 400°C. Chaque condition opératoire est maintenue pendant cinq jours. L'objectif est double : atteindre le maximum de la stabilisation de l'unité pour être représentatif de la condition opératoire et pouvoir réaliser un bilan de matière complet pour chaque condition. Les bilans matière ont été réalisés deux fois par jour pendant une période de 11 heures. Pendant chaque bilan, les débits de gaz et de liquide entrant et sortant de l'unité sont mesurés. Une analyse détaillée des débits gaz a été réalisée par chromatographie gaz et les effluents liquides ont été caractérisés par distillation simulée pour déterminer la conversion du résidu. Le bilan de matière doit boucler entre 98 et 102% pour que la condition soit validée. Les bilans sont réalisés pour le réacteur 1 (R1), le réacteur 2 (R2) et les deux réacteurs ensemble (R1+R2).

Dans chaque période, le mélange RSV/HCO ainsi que la température dans les deux réacteurs ont été variées. La pression ainsi que la LHSV sont les mêmes dans toutes les conditions. Le débit d'hydrogène a été varié dans les deux réacteurs pour la condition 1 seulement. Le résumé des paramètres opératoires des six conditions ainsi que leurs performances sont présentées dans le Tableau 5-2. Pour les conditions 3 à 6, le mélange RSV/HCO a été varié alors que les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants. Pour les conditions 1, 2 et 3, le mélange RSV/HCO est maintenu constant alors que la température dans les deux réacteurs a été changée. Dans toutes les périodes le débit de charge est resté le même.

Plusieurs résultats expérimentaux sont obtenus après les analyses des effluents des deux réacteurs. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé les résultats suivants : la conversion de la coupe 540°C+, les rendements de chaque coupe dans les deux réacteurs ainsi que leur teneur en hydrogène et la consommation d'hydrogène. Des résultats tels que les performances d'hydrodésulfuration, de demétallisation, déazotation n'ont pas été pris en considération étant donné qu'ils ne présentent pas d'intérêt direct pour la stabilité thermique.

La conversion du résidu est déterminée par rapport à la masse d'hydrocarbures de la coupe 540°C+ non convertie. Elle est définie par la relation suivante :

$$HDC_{540°C+} = \frac{m_{charge}[540°C+]_{charge} - \sum m_{produits}[540°C+]_{produits}}{m_{charge}[540°C+]_{charge}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 5-1}$$

Où $[540°C+]_{charge}$ est la fraction massique de la coupe 540°C+ dans la charge, $[540°C+]_{produits}$ est la fraction massique de la coupe 540°C+ dans les effluents, m_{charge} la masse de la charge et $m_{produits}$ la masse des produits obtenus.

Une distillation simulée des produits obtenus a été réalisée. Le rendement de distillation est présenté en fonction de cinq coupes standards. Le rendement de chaque coupe (χ_{coupe}) est déterminé par rapport à la masse de la charge introduite. Il est donné par la relation suivante :

$$\chi_{coupe} = \frac{m_{charge}[coupe]_{charge} - \sum m_{produits}[coupe]_{produits}}{m_{charge}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 5-2}$$

De même, la consommation d'hydrogène dans le réacteur est déterminée par rapport à la masse de charge introduite. Elle est donnée par la relation suivante :

$$Conso_{H_2} = \frac{[H_2]_{introduit} - [H_2]_{consommé}}{m_{charge}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 5-3}$$

Condition		**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
RSV/HCO	%vol	85/15	85/15	85/15	85/15	90/10	95/05	100/00
Température R1	°C	T_{base}	T_{base}+10	T_{base}+15	T_{base}+20	T_{base}+20	T_{base}+20	T_{base}+20
Température R2	°C	T_{base}	T_{base}+15	T_{base}+20	T_{base}+25	T_{base}+25	T_{base}+25	T_{base}+25
Débit H_2 R1	NL/h	700	850	1100	1100	1100	1100	1100
Débit H_2 R2	NL/h	250	300	350	350	350	350	350
Débit de charge	kg/h	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
Rendement R1								
C1-C4,	%pds	-	2.15	2.55	2.97	2.84	2.65	2.55
C5-180°C	%pds	-	3.85	5.16	6.85	6.71	6.03	7.71
180-350°C	%pds	-	15.10	17.43	20.24	19.03	17.39	18.79
350-540°C	%pds	-	38.69	39.03	39.26	38.62	35.30	32.87
540°C+	%pds	-	39.18	34.87	29.77	31.94	38.04	37.29
Conversion 540°C+ R1	%pds	-	44.3	50.4	57.6	57.0	52.6	53.2
Rendement R1+R2								
C1-C4	%pds	-	3.60	4.08	4.90	4.87	4.67	4.56
C5-180°C	%pds	-	7.55	9.52	11.68	12.21	12.04	13.57
180-350°C	%pds	-	21.73	24.81	28.82	27.36	26.53	27.75
350-540°C	%pds	-	38.14	39.46	34.48	35.14	32.75	30.10
540°C+	%pds	-	28.18	21.36	19.48	19.63	23.49	23.06
Conversion 540°C+ R1+R2	%pds	-	60.3	70.0	74.5	74.0	72.5	72.6

Tableau 5-2 : Conditions opératoires des deux réacteurs et performances des six conditions.

L'ajout de la charge HCO provenant d'une unité FCC avec la charge RSV Oural réduit considérablement la formation de sédiments pour des conditions opératoires sévères, sans influencer la conversion de la coupe 540°C+ ou les performances d'hydrotraitement de la charge. La nature fortement aromatique de la charge HCO joue alors un rôle important dans la stabilisation des effluents.

5.3 Hypothèses générales du modèle à l'échelle pilote

L'étude de la stabilité thermique de l'unité d'hydroconversion des charges lourdes nécessite le développement d'un modèle de réacteur de l'unité. Ce modèle doit décrire d'une façon fidèle les différents processus se déroulant dans l'unité. Les deux réacteurs de l'unité pilote sont des lits bouillonnants. Ils fonctionnent en mode triphasique avec un solide en expansion. Le modèle doit alors prendre en compte l'hydrodynamique des trois phases dans les réacteurs ainsi que leurs caractéristiques (la géométrie par exemple). Cette partie sera couplée à la description de la chimie dans les réacteurs à travers une cinétique de réaction. Comme les réactions d'hydroconversion sont exothermiques, il est important de bien prendre en compte le dégagement de chaleur des différentes réactions ainsi que les

phénomènes de transfert et de convection de chaleur. De plus, les réactions sont considérées se dérouler dans la phase liquide d'où la nécessité de décrire les transferts entre le gaz, le liquide et le solide. Une bonne estimation de la consommation d'hydrogène est très importante pour l'étude de la stabilité thermique car elle est directement liée au dégagement de chaleur produit par les réactions. Les équipements de l'unité pilote (le séparateur inter-étages ainsi que les coquilles chauffantes) seront également modélisés. Les informations prises en compte dans le modèle sont les suivantes :

- **Caractéristiques du réacteur :** géométrie, matériaux, internes, ...
- **Hydrodynamique**
  - Hydrodynamique du solide (expansion du lit)
  - Taux de rétention gazeux, liquide et solide
  - Transport convectif avec dispersion axiale pour les espèces en phase gazeuse et liquide
  - Perte de charge : hauteur hydrostatique
- **Chimie**
  - Cinétique de réaction
    - Schéma réactionnel : réactions principales et secondaires
    - Vitesses de réactions (constantes de vitesse, énergies d'activation, ordre de réaction)
    - Les réactions ont lieu seulement en phase liquide
  - Thermodynamique
    - Chaleur de réaction
    - Capacités calorifiques des espèces en phase gazeuse et liquide
    - Chaleur latente de vaporisation
    - Solubilités des espèces : équation de Peng-Robinson
- **Transferts et diffusion intra-granulaire**
  - Transfert gaz-liquide (valeur expérimentale par traçage radioactif)
  - Pas de limitation au transfert externe liquide-solide
  - Diffusion intra-granulaire : prise en compte avec les paramètres cinétiques apparents
- **Transport et génération/extraction de la chaleur**
  - Génération et extraction
    - Chaleurs de réaction (ΔH_r)
    - Chaleurs latentes de vaporisation
  - Transport de chaleur
    - Transport convectif avec conduction
- **Équipements :**
  - Coquilles chauffantes (extraction/apport de la chaleur)
  - Séparateur inter-étages

5.4 Description de la charge

La composition chimique détaillée des résidus pétroliers est très complexe et inaccessible jusqu'à présent avec les techniques analytiques existantes. L'étude de la stabilité thermique de l'unité d'hydroconversion des charges lourdes nécessite le développement du modèle de réacteur de l'unité. Pour cela, la connaissance de la charge est primordiale pour la définition du modèle cinétique ainsi que le calage du modèle de réacteur par rapport aux performances de l'unité.

Une représentation simplifiée de la charge et des produits a été réalisée en utilisant une approche de lumping en regroupant les molécules par rapport à leur température d'ébullition. Cinq lumps ont été définis. Ils sont donnés dans le Tableau 5-3. Les températures d'ébullition des lumps sont celles des coupes standards utilisées pour la caractérisation des charges/effluents.

Coupe	Abréviation	Intervalle de température (°C)
Vacuum Residue	VR	< 540
Vacuum Gasoil	VGO	350 – 540
Gasoil	GO	180 – 350
Naphta		20 – 180
Gaz		>20

Tableau 5-3 : Caractérisation de la charge par rapport à la température d'ébullition des coupes.

Le regroupement par température d'ébullition (point de coupe) a été considéré car ce sont des données expérimentales des tests de l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes facilement accessibles pour la description de la charge et les produits après conversion.

Les données fournies par les expériences réalisées sur l'unité pilote avec des charges Oural et HCO ont été utilisées pour caractériser les différentes coupes. En plus des analyses expérimentales telles que la teneur en hydrogène et les rendements de chaque coupe dans la charge et les produits, les caractéristiques des coupes seront complétées par des données de la littérature comme les corrélations API et Prausnitz.

5.4.1 Nombre moyen de carbone et d'hydrogène

La définition des différentes coupes est déterminée en fonction du modèle cinétique voulu. Dans notre cas, le modèle cinétique doit tenir compte de la stœchiométrie. C'est donc des bilans molaires qui sont écrits en prenant en compte les insaturations caractérisées par la teneur en hydrogène des coupes. Ceci constitue une nouveauté originale par rapport aux modèles de la littérature qui sont souvent des modèles massiques et donc ne prennent pas en compte la stœchiométrie. Ils ne sont donc pas prédictifs vis à vis de la consommation d'hydrogène qui est l'information essentielle pour notre étude de stabilité. Pour respecter le bilan massique, une masse molaire est calculée pour chaque coupe en prenant un nombre moyen d'atomes de carbone et d'hydrogène dans la coupe tout en respectant le rapport H/C obtenu par analyses.

Pour calculer la masse molaire de chaque coupe, une molécule moyenne a été définie pour chaque coupe de formule brute définie selon un nombre de carbone moyen et une teneur en hydrogène moyenne. Le rapport massique H/C représente l'insaturation dans chaque coupe. Un nombre moyen de carbone (*nC*) pour les coupes VGO, GO, Naphta et gaz a été fixé : 25 atomes de carbones pour la coupe VGO, 15 pour la coupe GO, 7 pour la coupe Naphta et 3 pour le gaz (issu de données analytiques). Le nombre de carbones de la coupe VR ainsi que le rapport massique H/C de toutes les coupes sont des données spécifiques à chaque charge. Pour la charge Oural, le nombre moyen de carbones pour la coupe VR a été fixé à 40. Après avoir fixé le nombre de carbone moyen de chaque coupe et ayant le rapport massique H/C ($ratio_{H/C}$ *ou* $t_{H/C}$), le nombre d'atomes d'hydrogène (*nH*) des coupes est alors déduit par la relation suivante :

$$nH = \frac{(12 \cdot nC \cdot t_{H/C})}{1 - t_{H/C}}$$ **Équation 5-4**

Le Tableau 5-4 résume la composition des différentes coupes dans la charge Oural.

Coupe	*nC*	*nH*	*ratio* $_{H/C}$ (%pds)	Masse Molaire (kg/mol)
VR	40	56.9	10.6%	682.8
VGO	25	38.6	11.4%	338.6
GO	15	25.9	12.6%	205.9
Naphta	7	14.2	14.5%	98.2
Gaz	3	8	18.2%	44
H_2	0	2	-	2

Tableau 5-4 : Nombre de carbone et d'hydrogène dans les coupes de la charge Oural.

5.4.2 Température d'ébullition et température critique

Afin de calculer toutes les propriétés des coupes de la charge Oural (RSV), il faut connaître son point final d'ébullition qui correspond à la température d'ébullition maximale pour la coupe VR. La courbe de distillation simulée ne peut être déterminée dans sa totalité pour la charge RSV car cette analyse ne permet pas de déterminer la courbe de distillation au delà de 613°C. Ainsi, en partant de la courbe de distillation simulée, une extrapolation linéaire de la courbe a été réalisée pour obtenir le point final de la courbe (Figure 5-3). La température d'ébullition maximale de la coupe VR est estimée à 726°C (cette valeur ne peut être mesurée car à cette température les molécules se dégradent).

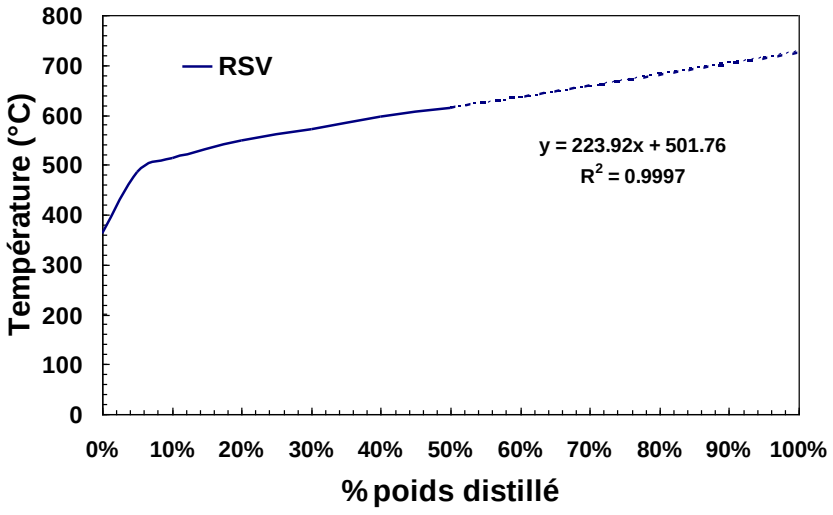


Figure 5-3 : Distillation simulée de la charge Oural complétée par une courbe de tendance.

La température d'ébullition moyenne de chaque coupe a été calculée pour ensuite déterminer les températures critiques. La température d'ébullition a été considérée comme la moyenne des bornes de température d'ébullition de la coupe. Les températures critiques de chaque coupe ont été calculées par la relation suivante [187] :

$$T_c^*(°R) = 10.6443 \cdot e^{\left(-5.1747 \cdot 10^{-1} \cdot T_b - 0.54444 sp\,gr + 3.599510^{-4} \cdot T_b \cdot sp\,gr\right)} \cdot T_b^{0.81067} \cdot sp\,gr^{0.53691}$$ **Équation 5-5**

Les températures calculées sont représentées dans le Tableau 5-5.

Coupe	Intervalle de température d'ébullition (°C)	Température d'ébullition moyenne (°C)	Température critique (K)
VR	540 – 726	633	1119.6
VGO	350 – 540	445	905.7
GO	180 – 350	265	736.9
Naphta	20 – 180	100	556.8
Gaz	0	0	323.2
H_2	-	-	70.4

Tableau 5-5 : Températures d'ébullition moyennes et critiques des coupes.

5.4.3 Densité

Les densités de chaque coupe ont été fixées selon les valeurs provenant de l'analyse des coupes. Le Tableau 5-6 résume la densité considérée de chaque coupe.

Coupe	Densité (sp gr)
VR	1.015
VGO	0.940
GO	0.864
Naphta	0.742
Gaz	0
H_2	0

Tableau 5-6 : Densité des différentes coupes de la charge.

5.4.4 Capacités calorifiques du gaz et du liquide

Les capacités calorifiques des coupes en phase gaz sont calculées par la relation suivante :

$$Cp_i^g = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3$$ **Équation 5-6**

Les coefficients a, b, c et d sont calculés par la méthode de Joback [188]. Pour cela, les molécules de chaque coupe ont été considérées linéaires avec des groupements CH_2 et CH_3. Les coefficients a, b, c et d sont donnés par les relations suivantes :

$$a = \sum_j n_j \cdot \Delta_a - 37.93$$

$$b = \sum_j n_j \cdot \Delta_b - 0.210$$

$$c = \sum_j n_j \cdot \Delta_c - 3.91 \times 10^{-4}$$

$$d = \sum_j n_j \cdot \Delta_d - 2.06 \times 10^{-7}$$

Où n_j est le nombre de groupements du type I, Δ la contribution du groupement *j*. Les contributions de chaque groupement sont données dans la section B.1 de l'annexe.

La capacité calorifique de l'hydrogène est donnée par la relation suivante :

$$Cp_i^g = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3$$ **Équation 5-7**

Les coefficients a, b, c et d ont été pris du tableau de contribution de groupes des propriétés des gaz parfaits de Joback [188]. Ils sont résumés dans la section B.1 de l'annexe.

Les capacités calorifiques des coupes en phase liquide sont calculées à partir de la corrélation suivante, cette corrélation est optimisée à partir des états correspondants pour une température réduite $T_r \leq 0.85$ [187].

$$Cp_i^l = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2$$ **Équation 5-8**

Le détail du calcul de la température réduite ainsi que celui des coefficients a, b et c est donné dans la section B.2 de l'annexe.

5.4.5 Enthalpie de vaporisation

Les chaleurs latentes de vaporisation des hydrocarbures sont tout d'abord calculées par rapport à la température d'ébullition normale de chaque coupe par la relation suivante [189]:

$$\Delta H_{nbp}^{vap} = a \cdot \theta_1^b \cdot \theta_2^c$$ **Équation 5-9**

Avec θ_1 la température d'ébullition de la coupe en degré Kelvin et θ_2 la densité de la coupe. Les valeurs des paramètres *a*, *b* et *c* sont dans le tableau ci dessous.

Paramètre	Valeur
a	37.323
b	1.140
c	9.771×10^{-3}

Tableau 5-7 : valeurs des paramètres a, b et c de la corrélation pour le calcul des chaleurs latentes de vaporisation [190].

Ensuite les chaleurs latentes des hydrocarbures sont calculées à la température opératoire donnée par la relation de Watson [189]:

$$\Delta H^{vap} = \Delta H_{nbp}^{vap} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^{0.38}$$ **Équation 5-10**

Avec T_{br} la température d'ébullition réduite de la coupe.

5.4.6 Équilibre gaz-liquide

L'estimation des solubilités des différentes coupes est nécessaire pour le calcul de l'équilibre gaz-liquide à l'entrée du réacteur et dans le séparateur inter-étage. Les coefficients de partage gaz-liquide obtenus par l'équation cubique d'état Peng-Robinson sont corrélés par une loi d'Antoine en fonction de la température et de la pression (équation du viriel).

$$\ln\left(K_i \cdot P_t\right) = \frac{a_i}{T} + b_i + d_i \cdot \frac{P_t}{T}$$ **Équation 5-11**

Les coefficients de chaque coupe sont calculés dans le modèle pour une pression totale de 150 bars. Ils sont donnés dans le tableau ci dessous. Le détail du calcul de l'équilibre gaz-liquide est donné dans la section B.3 de l'annexe.

Coupe	*a*	*b*	*d*	K_i
VR	-18097.18	33.2063	6.1893×10^{-5}	1.0392×10^{-1}
VGO	-10206.875	26.0789	3.915×10^{-5}	2.1503×10^{-2}
GO	-5203.0315	21.5403	2.6292×10^{-5}	1.9865×10^{-2}
Naphta	-2808.186	19.34387	2.2167×10^{-5}	2.2055×10^{-2}
Gaz	-2337.2	18.927	2.3235×10^{-5}	6.5813×10^{-3}
H_2	1.278×10^{3}	1.547×10^{1}	1.143×10^{-5}	

Tableau 5-8 : Valeurs de coefficients de partage pour chaque coupe.

5.4.7 Chaleurs de réaction

La chaleur de réaction est calculée par rapport à l'hydrogène consommée par chaque réaction. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\Delta H_{r,j\,(J/mol\,HC)} = \mu_{H_2,j} \cdot \Delta H_{H_2\,(J/mol\,H_2\,con.)}$$ **Équation 5-12**

avec $\Delta H_{H_2\,(J/mol\,H_2\,con.)} = -66000\ J/mol$

5.5 Hydrodynamique du réacteur pilote

5.5.1 Hydrodynamique du solide (expansion du lit)

L'élément clé de la technologie lit fluidisé ou bouillonnant est la mise en expansion du solide dans le réacteur. Elle permet d'assurer un bon échange de matière et de chaleur entre une phase fluide en écoulement et une phase solide sous forme de petits extrudés (catalyseur). La fluidisation du solide dans le réacteur à lit bouillonnant est contrôlée par le liquide. Les particules étant plus denses que le fluide, elles ont tendance à sédimenter au fond du réacteur et à former un empilement compact. La traînée exercée par le fluide qui s'écoule tend au contraire à soulever les particules. Lorsque la traînée est supérieure au poids apparent des particules, les particules seront soulevées du fond, le sédiment devient moins compact et une expansion du solide dans le réacteur est observée.

La modélisation de l'hydrodynamique du solide n'est pas simple étant donné l'existence d'interactions entre les trois phases dans le réacteur. Cette étape est très importante dans la description du réacteur à lit bouillonnant. Une bonne modélisation de l'expansion du lit en fonction des paramètres hydrodynamiques permettra de bien prédire les performances du réacteur et donc d'avoir un modèle de réacteur fiable pour l'étude de la stabilité thermique. Comme vu précédemment dans la partie bibliographique, les modèles représentant l'hydrodynamique dans le réacteur sont limités. Un modèle hydrodynamique exhaustif a été développé par Schweitzer et al. [155] mais l'expansion du lit en fonction des paramètres hydrodynamiques n'est pas prise en compte. Le taux de rétention solide est alors fixé.

Le modèle de Ruiz et al. [145] décrit l'expansion du solide dans le réacteur mais leur modèle reste limité au régime à bulles dispersées.

Dans notre modèle de réacteur, l'expansion du solide sera prise en compte. Une variation des paramètres hydrodynamiques aura un impact direct sur l'expansion du solide. Un modèle de sédimentation – dispersion à été alors développé pour le solide. La dispersion rend compte de la turbulence générée par le gaz. Le bilan matière concernant le solide s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon_S}{\partial t} = D_S \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon_S}{\partial z^2} - \frac{\partial \left(C_{mp} \cdot (u_l - u_S) \cdot \varepsilon_S \right)}{\partial z}$$ **Équation 5-13**

Où u_s est la vitesse de sédimentation du solide dans le réacteur et C_{mp} le coefficient de compacité.

Cette vitesse dépend de la vitesse terminale de chute d'une particule seule et est corrigée par la gêne provoquée par les autres particules. La vitesse de sédimentation du solide dans le réacteur est alors différente de la vitesse de sédimentation d'une particule unique. La correction donnée par la corrélation de Richardson – Zaki [154] est utilisée pour déterminer la vitesse de sédimentation du catalyseur dans le réacteur en fonction de la vitesse terminale de chute.

$$u_S = u_t \cdot (1 - \varepsilon_S)^{n-1}$$ **Équation 5-14**

L'indice d'expansion *n* dépend du régime d'écoulement et de l'effet de bord. Le Tableau 5-9 résume les différentes valeurs de l'indice d'expansion selon le régime d'écoulement.

$\mathrm{Re}_t = \frac{\rho_l \cdot u_t \cdot d_p}{\mu_l}$	n
<0.2	$4.65 + 20 \cdot \frac{d_p}{D}$
0.2 – 1	$\left(4.4 + 18 \cdot \frac{d_p}{D}\right) \cdot \mathrm{Re}_t^{-0.03}$
1 – 200	$\left(4.4 + 18 \cdot \frac{d_p}{D}\right) \cdot \mathrm{Re}_t^{-0.1}$
200 – 500	$4.4 \cdot \mathrm{Re}_t^{-0.1}$
>500	2.4

Tableau 5-9 : L'indice d'expansion n d'après Richardson-Zaki [154].

Le taux de rétention du solide est considéré égale à 0.6 en condition lit fixe. La vitesse terminale de chute peut être déterminée par la corrélation de Van Allen pour le régime de Stokes et de Newton (Tableau 5-10). Elle est donnée par la relation suivante :

$$\mathrm{Re}_t = \frac{Ar}{18} \cdot \left(1 + 0.15 \cdot \mathrm{Re}_t^{0.687}\right)^{-1}$$ **Équation 5-15**

Avec $\mathrm{Re}_t = \frac{\rho_l \cdot u_l \cdot d_p}{\mu_l}$ et $Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_l \cdot (\rho_S - \rho_l)}{\mu_l^2}$

Domaine de validité		Relations précises	Régime
Ar<3.6	Re<0.2	$\mathrm{Re}_t = \frac{Ar}{18}\left[1+0.15\cdot \mathrm{Re}_t^{0.687}\right]^{-1}$	Stockes
3.6<Ar<3.3x10^5	0.2<Re<500		Van Allen
3.3x10^5<Ar<1.3x10^{10}	500<Re<10^5	$\mathrm{Re}_t = (3\cdot Ar)^{1/2}$	Newton

Tableau 5-10 : Correspondance entre les valeurs du nombre d'Archimède et les valeurs limites du nombre de Reynolds pour les différents régimes d'écoulement

Le coefficient de dispersion solide dans une colonne à bulle issu des travaux de Kato et al. [191] a été utilisé dans notre travail pour la modélisation du taux de rétention solide. Il est donné par la relation suivante :

$$\frac{v_{sg}\cdot D}{D_S} = \frac{13\cdot Fr_g^{0.5}\cdot\left(1+0.009\cdot \mathrm{Re}_t\cdot Fr_g^{0.425}\right)}{\left(1+8\cdot Fr_g^{0.425}\right)}$$ **Équation 5-16**

Avec $Fr_g = \frac{v_{sg}^2}{g\cdot D_R}$

La difficulté dans la description de l'hydrodynamique du solide est la résolution du bilan de matière. Tout d'abord, un schéma de discrétisation spatial décentré amont pour la convection et centré pour la dispersion a été choisi pour résoudre cette équation. Malgré la diffusivité du schéma choisi, il est stable et représentatif de la physique et le bilan de matière du solide dans le réacteur est respecté ce qui n'est pas toujours le cas pour d'autres schémas. Le bilan de matière du solide discrétisé s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}(l) = {} & \underbrace{D_s\left(\frac{\left(Cc_1\left(\varepsilon_s(l+1)-\varepsilon_s(l)\right)-Cc_2\left(\varepsilon_s(l)-\varepsilon_s(l-1)\right)\right)}{\partial z^2}\right)}_{terme\ de\ diffusion} \\ & + \underbrace{C_{mp1}\frac{\left(\left(u_l(l-1)-u_s(l-1)\right)\cdot\varepsilon_s(l-1)\right)}{\partial z}}_{terme\ de\ convection\ de\ la\ tranche\ z-1} \\ & + \underbrace{C_{mp2}\frac{\left(\left(u_l(l+1)-u_s(l+1)\right)\cdot\varepsilon_s(l+1)\right)}{\partial z}}_{terme\ de\ convection\ de\ la\ tranche\ z+1} \\ & + \underbrace{C_{mp3}\frac{\left(\left(u_l(l)-u_s(l)\right)\cdot\varepsilon_s(l)\right)}{\partial z}}_{terme\ de\ convection\ de\ la\ tranche\ z}\end{aligned}$$ **Équation 5-17**

Le réacteur est discrétisé en plusieurs tranches axiales pour la résolution du système. Le bilan de matière a été résolu dans chaque tranche pour la détermination du taux de rétention solide total dans le réacteur. La dispersion est nulle à l'entrée et à la sortie du réacteur. Cela se traduit par les deux coefficients Cc_1 et Cc_2 qui annulent le terme de diffusion dans l'Équation 5-17 selon la position de la tranche résolue dans le réacteur. Comme schématisé dans la Figure 5-5 A), une tranche donnée z dans le réacteur est en relation directe avec les deux tranches qui l'entourent (les tranches z+1 et z-1). Lors de l'expansion du solide dans le réacteur, le solide passera de la tranche z-1 à la tranche z+1 en passant par la tranche z. De même lors de la sédimentation du solide, le solide passera de la tranche z+1 à la tranche

z-1 en passant par la tranche z. La tranche z peut être alors à la fois une entrée et une sortie du solide selon son sens de circulation dans le réacteur qui est déterminé par les termes de convection dans l'Équation 5-17. Ces termes sont traduits par la différence entre la vitesse du liquide u_l responsable de l'expansion du solide et la vitesse de sédimentation du solide u_s. Par rapport à une tranche z de la Figure 5-5 A), si la vitesse du liquide est supérieure à la vitesse de sédimentation, le solide sera entraîné par le liquide et passera dans la tranche supérieure z+1 alors que dans le cas inverse le solide va sédimenter et passera dans la tranche inférieure z-1.

Le taux de rétention maximal du solide lors des conditions lit fixe (pas d'expansion du solide) dans une tranche a été fixé à 0.6. Les coefficients C_{mp} de l'Équation 5-17 sont des fonctions sigmoïdes prenant en compte la compacité du lit (appelés coefficients de compacité), et donc la gestion du taux de rétention solide dans les tranches. Quand la valeur du taux de rétention solide atteint sa valeur maximale dans une tranche elle est considérée saturée, le coefficient de compacité servira alors à désactiver le terme de convection du solide pour cette tranche. La tranche supérieure sera à son tour remplie par le solide et ainsi de suite. La fonction sigmoïde est donnée par la relation suivante :

$$C_{mp} = 1 - \frac{1}{1 + e^{(-200 \cdot \varepsilon_S + 110)}}$$ **Équation 5-18**

La Figure 5-4 illustre la forme de la fonction de compacité dans une tranche donnée. En effet, tant que le taux de rétention solide n'a pas atteint sa valeur maximale dans la tranche considérée, la valeur de la compacité C_{mp} est égale à un et le solide peut toujours s'accumuler dans cette tranche. Une fois que le taux de rétention ε_s a atteint sa valeur maximale, la valeur du coefficient de compacité devient égale à zéro et la convection du solide dans cette tranche est alors annulée.

Idéalement, une fonction "heaviside" (ou fonction échelon) devrait être utilisée à la place de la fonction sigmoïde. Le problème de cette fonction est l'énorme discontinuité qu'elle présente avec des dérivées infinies lors du passage de la fonction de zéro à un. La fonction sigmoïde présente l'avantage d'être dérivable entre 0 et 1 ainsi que de donner des valeurs intermédiaires par opposition à la fonction heaviside qui elle renvoie soit 0 soit 1. Même en utilisant la fonction sigmoïde, une raideur au niveau du calcul des dérivées est observée. Un terme de diffusion est pris en compte afin diminuer ses raideurs et faciliter le calcul numérique du taux de rétention solide dans chaque tranche.

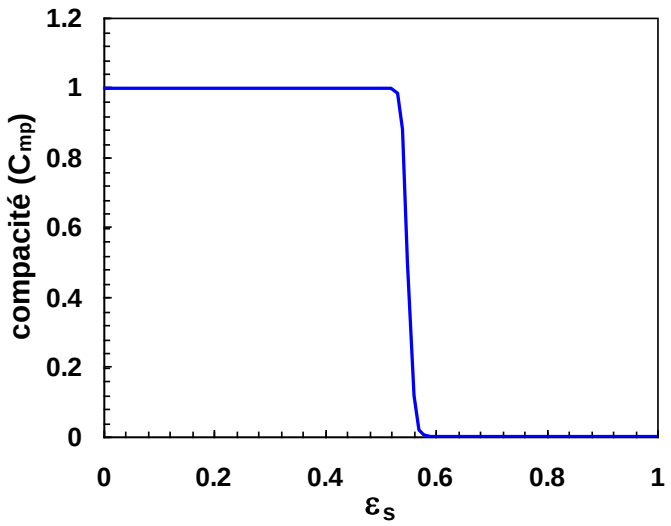


Figure 5-4 : La compacité du sédiment le long du réacteur.

Dans l'Équation 5-17, trois coefficients de compacité existent. Ils gèrent le mouvement du solide entre les tranches z-1, z et z+1. Le coefficient C_{mp1} gère la convection au niveau de la tranche z-1, le coefficient C_{mp2} celle de la tranche z+1et C_{mp3} celle de la tranche z. Lors de la sédimentation du solide dans le réacteur, la convection du solide de la tranche z à la tranche z-1 sera annulée lorsque le taux de rétention dans cette tranche à atteint sa valeur maximale (Figure 5-5 B)). Dans ce cas, le coefficient de compacité C_{mp3} devient nul annulant ainsi la convection du solide de la tranche z à la tranche z-1. Le coefficient de compacité C_{mp1} est nul étant donné que la tranche z-2 a déjà été saturée de solide. Le solide va alors s'accumuler dans la tranche z. Une fois que la valeur maximale du taux de rétention est atteinte dans cette tranche, le coefficient de compacité C_{mp2} devient alors nul et la convection de la tranche z+1 à la tranche z sera alors annulée (Figure 5-5 C)).

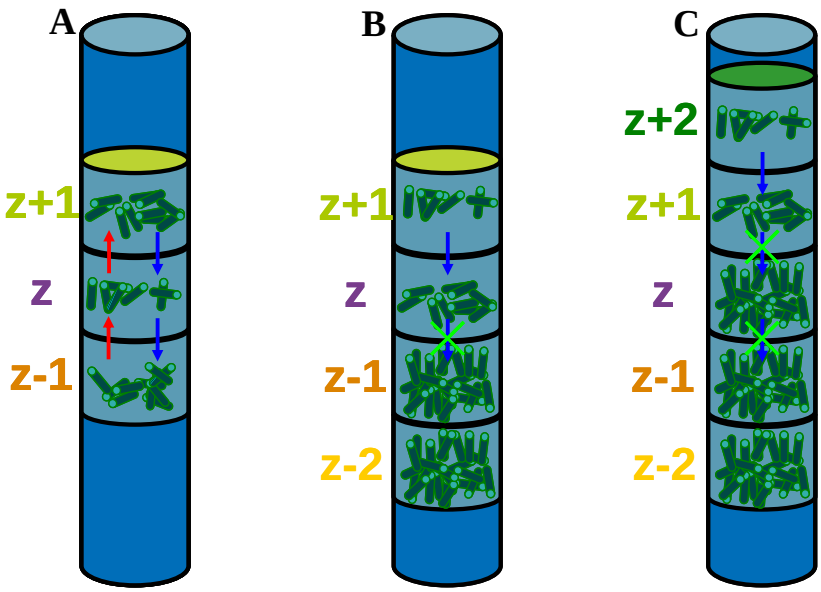


Figure 5-5 : Représentation schématique du mouvement du catalyseur en expansion entre les tranches prises en compte pour la discrétisation du bilan de matière du solide.

5.5.2 Taux de rétention gaz

Le holdup de gaz est déterminé à partir du modèle de Krishna et Wilkilson [192] développé pour les colonnes à bulles slurry. Ce modèle a été adapté par Schweitzer et al. [155] aux lits bouillonnants. Le réacteur est séparé en deux parties : une phase dense et une phase diluée. Deux types de bulles sont considérés, les petites bulles constituant la phase dense et les grosses bulles constituant la phase diluée. Le régime d'écoulement dépend de la vitesse superficielle du gaz. A faible vitesse superficielle, il y a formation de petites bulles ayant toutes la même taille. Ces bulles montent dans le réacteur de façon homogène. Le liquide et les petites bulles constituent la phase dense. Lorsque la vitesse superficielle du gaz atteint une vitesse limite de transition (U_{trans}), la phase dense est saturée de petites bulles. Au delà de cette limite, le régime turbulent est atteint. Il y a apparition de grosses bulles et la fraction volumique de la phase dense décroît.

Le taux de rétention des grosses bulles à l'intérieur du réacteur est :

$$\varepsilon_b = \frac{volume\ des\ \ grosses\ bulles}{volume\ de\ la\ \ colonne} = \frac{V_{GB}}{V_R}$$ **Équation 5-19**

Le taux de rétention gaz des petites bulles de la phase dense est :

$$\varepsilon_{df} = \frac{volume\ des\ \ petites\ \ bulles}{volume\ de\ la\ \ phase\ dense} = \frac{V_{PB}}{V_{df}}$$ **Équation 5-20**

Le taux de rétention gaz dans le réacteur est :

$$\varepsilon_g = \frac{V_{PB} + V_{GB}}{V_R}$$ **Équation 5-21**

Or le volume de la phase dense s'écrit sous la forme :

$$V_{df} = V_R - V_{GB} = V_R \cdot (1 - \varepsilon_b)$$ **Équation 5-22**

Partant de l'Équation 5-20 et en remplaçant V_{PB} et V_{GB} par leurs formules respectives, l'expression du taux de rétention gaz s'écrit alors :

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{df} \cdot (1 - \varepsilon_b) + \varepsilon_b$$ **Équation 5-23**

Dans le régime d'écoulement homogène, il y a présence uniquement de petites bulles considérées de même taille. La vitesse d'ascension (V_{small}) le long de la colonne est supposée être la même pour chaque bulle. Ce régime est défini par $v_{sg} < U_{trans}$.

Dans ce cas, le taux de rétention gaz est alors :

$$\varepsilon_g = \frac{v_{sg}}{V_{small}}$$ **Équation 5-24**

A l'état de transition, la phase dense est saturée de petites bulles et occupe toute la colonne. Leur concentration atteint un maximum qui correspond à la saturation de la phase dense. La relation du taux de rétention sera toujours conservée :

$$\varepsilon_g^{trans} = \frac{U_{trans}}{V_{small}}$$ **Équation 5-25**

Dans le régime turbulent, la concentration des petites bulles dans la phase dense est considérée comme constante. Étant donné que la phase dense est saturée par les petites bulles, le taux de rétention de la phase dense est égal à celui de l'état de transition. D'où $\varepsilon_{df} = \varepsilon_g^{trans}$

Le taux de rétention gaz en régime turbulent est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon_g = \varepsilon_g^{trans} \cdot (1 - \varepsilon_b) + \varepsilon_b$$ **Équation 5-26**

Le taux de rétention gaz de la phase diluée est calculé par les corrélations suivantes prenant en compte la variation du holdup solide :

Dans le cas où $v_{sg} > U_{trans}$, pour $\varepsilon_s \leq 0.1$

$$\varepsilon_b = \alpha_5 \cdot \left(\frac{1}{D}\right)^{\alpha_6} \cdot \left(\frac{1}{v_{sg} - U_{trans}}\right)^{\alpha_7} \cdot (v_{sg} - U_{trans})^{0.8} \cdot \exp(-\alpha_{10} \cdot \varepsilon_s)$$ **Équation 5-27**

Dans le cas où $v_{sg} > U_{trans}$, pour $\varepsilon_s > 0.1$

$$\varepsilon_b = \alpha_8 \cdot \left(\frac{1}{D}\right)^{\alpha_6} \cdot \left(\frac{1}{v_{sg} - U_{trans}}\right)^{\alpha_7} \cdot \left(v_{sg} - U_{trans}\right)^{0.8} \cdot \exp\left(-\alpha_{10} \cdot \varepsilon_s\right)$$ **Équation 5-28**

Pour décrire la rétention totale du gaz, seulement deux paramètres doivent être estimés :

- V_{small}
- ε_{trans}

Avec ces deux paramètres, et à conditions opératoires fixes, il est possible pour n'importe quelle vitesse superficielle gaz de déterminer le taux de rétention du gaz. Ces deux paramètres sont donnés par les corrélations suivantes :

$$\varepsilon_{trans} = \varepsilon_{trans}^{ref} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_g^{ref}}\right)^{\alpha_1} \cdot \exp\left(\left(\alpha_2 \cdot \ln\left(\frac{\rho_g}{\rho_g^{ref}}\right) - \alpha_3\right) \cdot \varepsilon_s\right)$$ **Équation 5-29**

$$V_{small} = V_{small}^{ref} \cdot \left(1 + \frac{\alpha_4}{V_{small}^{ref}} \cdot \varepsilon_s\right)$$ **Équation 5-30**

5.5.3 Taux de rétention liquide

Le taux de rétention liquide est déduit après avoir calculé les taux de rétention gaz et solide dans le réacteur, il est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon_l = 1 - \varepsilon_g - \varepsilon_s$$ **Équation 5-31**

5.6 Bilans de matière et thermique du réacteur

Dans le réacteur, un modèle de type piston-dispersion est considéré pour décrire l'écoulement du gaz. Le même type de modèle est utilisé pour le liquide. Un terme de transfert entre la phase gaz et liquide est pris en compte. Les limitations au transfert externe liquide-solide ne sont pas prises en compte. Les limitations diffusionnelles internes sont prises en compte à travers les paramètres de cinétique apparente. Le bilan matière pour chaque coupe *i* dans la phase gaz s'écrit :

$$\varepsilon_g \cdot \frac{\partial C_i^g}{\partial t} = D_{ax}^g \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_g \cdot \frac{\partial C_i^g}{\partial z}\right) - \frac{\partial\left(v_{sg} \cdot C_i^g\right)}{\partial z} - k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right)$$ **Équation 5-32**

Les réactions ont lieu uniquement dans la phase liquide (catalyseur mouillé), ainsi seules les concentrations des coupes en phase liquide sont prises en compte dans le terme source du bilan matière. Par ailleurs, seul le terme source du processus catalytique est pris en compte dans le modèle. Nous ne disposons pas d'informations expérimentales pour estimer de manière séparée les constantes cinétiques liées au processus catalytique et thermique. Le craquage thermique n'a pas été modélisé de manière indépendante. Le bilan matière pour chaque coupe *i* dans la phase liquide s'écrit :

$$\left(\varepsilon_p \cdot \varepsilon_s + \varepsilon_l\right) \cdot \frac{\partial C_i^l}{\partial t} = D_{ax}^l \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_l \cdot \frac{\partial C_i^l}{\partial z}\right) - \frac{\partial\left(v_{sl} \cdot C_i^l\right)}{\partial z} + k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right) + \sum_j \mu_{ij}^c \cdot r_j^c \cdot \rho_s \cdot \varepsilon_s$$ **Équation 5-33**

La contrainte de pression totale doit également être respectée. Pour cela nous avons considéré que le gaz se rapproche du gaz parfait.

$$P_t = \sum_i C_i^g \cdot R \cdot T$$ **Équation 5-34**

En sommant tous les bilans de matière en phase gazeuse et en intégrant la contrainte de pression totale, on obtient :

$$\frac{\partial\left(v_{sg} \cdot \frac{P_t}{T}\right)}{\partial z} = D_{ax}^g \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_g \cdot \frac{\partial\left(\frac{P_t}{T}\right)}{\partial z}\right) - R \cdot \sum_i k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right) + R \cdot \varepsilon_g \cdot \frac{P_t}{R \cdot T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$ **Équation 5-35**

La variation de la pression totale, pour l'ensemble du lit, est caractérisée par la perte de charge ΔP liée uniquement au poids des fluides et qui dépend donc des masses volumiques du support poreux et du liquide, de la hauteur du lit expansé et du taux de vide du lit (les pertes par frottement sont négligées). Elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dP_t}{dz} = -\left(\rho_l \cdot \varepsilon_l + \rho_g \cdot \varepsilon_g + \rho_s \cdot \varepsilon_s\right) \cdot g$$ **Équation 5-36**

La dispersion axiale est considérée que pour le liquide, elle calculée par la corrélation de Schweitzer et al. [155] :

$$D_{ax}^l = a \cdot \varepsilon_l + b \cdot \varepsilon_g + c \cdot v_{sl} + d \cdot v_{sg} + e \cdot \varepsilon_s$$ **Équation 5-37**

Le bilan thermique prend en compte la conduction effective de la chaleur (déterminée en égalant le nombre de Peclet thermique et matière), la convection par la phase gaz et la phase liquide, la génération de chaleur par les processus catalytiques, l'extraction de la chaleur par la vaporisation ainsi qu'un terme d'échange de chaleur à la paroi. L'accumulation de chaleur se fait dans les trois phases et dans les parois métalliques du réacteur. Les trois phases sont considérées à la même température à une position axiale donnée (hypothèse de très bon transfert thermique entre les phases). La génération de la chaleur par le processus catalytique figure dans l'équation du bilan thermique. Le terme représentant l'extraction de la chaleur par vaporisation doit être pris en compte car il joue un rôle important au niveau de l'étude de la stabilité thermique. Plus la vaporisation est importante dans le réacteur, plus le système sera maintenu à une température plus ou moins constante et sera donc plus stable. L'équation de bilan thermique s'écrit alors :

$$\left(\rho_g \cdot \varepsilon_g \cdot Cp^g + \rho_s \cdot \varepsilon_s \cdot Cp^s + \rho_l \cdot \varepsilon_l \cdot Cp^l + \frac{S_{met}}{S_r} \cdot \rho_{met} \cdot Cp^{met}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left(\rho_g \cdot Cp^g \cdot v_{sg} + \rho_l \cdot Cp^l \cdot v_{sl}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_j \mu_{ij}^c \cdot r_j^c \cdot \rho_s \cdot \varepsilon_s \cdot \left(-\Delta H_j^c\right) + \sum_i k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right) \cdot \Delta H_i^{vap} - U_w \cdot A_w \cdot \left(T - T_c\right)$$ **Équation 5-38**

La résolution du modèle a été effectuée en discrétisant spatialement et temporellement les équations différentielles. Un schéma centré pour les termes de dispersion a été utilisé alors qu'un schéma décentré amont a été choisi pour les termes de transport. La discrétisation temporelle est gérée par le solveur LSODE.

Les conditions limite de Danckwerts sont prises en compte dans l'équation (pas de rétro-mélange à l'entrée et à la sortie du réacteur).

5.7 Équipements de l'unité pris en compte dans le simulateur de l'unité pilote

5.7.1 Séparateur inter-étage

Dans le séparateur inter-étage l'équilibre gaz-liquide est considéré. Un calcul d'équilibre est alors réalisé à une température et une pression données. Ce calcul consiste à déterminer, à partir de la température, de la pression et de la composition globale du mélange, les compositions des phases liquide et vapeur coexistantes ainsi que leur proportion.
Le bilan de matière s'écrit :

$$A = L + V$$ **Équation 5-39**

$$A \cdot z_i = L \cdot x_i + V \cdot y_i$$ **Équation 5-40**

Où x_i est la fraction molaire en phase liquide du constituant i, y_i la fraction molaire en phase gaz du constituant i et z_i la fraction molaire globale dans le mélange du constituant i.

$$z_i = \frac{L}{A} \cdot x_i + \frac{V}{A} \cdot y_i$$ **Équation 5-41**

$$z_i = (1-\alpha) \cdot x_i + \alpha \cdot y_i$$ **Équation 5-42**

Avec $\alpha = \frac{V}{A}$ la fraction molaire du gaz

En remplaçant le y_i par $y_i = K_i \cdot x_i$, l'équation ci-dessus s'écrit alors :

$$z_i = (1-\alpha) \cdot x_i + \alpha \cdot K_i \cdot x_i$$ **Équation 5-43**

Les coefficients de partage gaz/liquide K_i sont calculés dans la section 5.4.6.

D'où $x_i = \frac{z_i}{(1-\alpha) + \alpha \cdot K_i}$ **Équation 5-44**

Et $y_i = \frac{K_i \cdot z_i}{(1-\alpha) + \alpha \cdot K_i}$ **Équation 5-45**

On cherche la valeur de α pour satisfaire l'égalité suivante : $\sum_i y_i - x_i = 0$

5.7.2 Coquilles chauffantes des réacteurs R1 et R2

Les réacteurs de l'unité pilote sont équipés d'une canne thermométrique multipoints (huit points de mesure) pour la mesure de la température interne (T_{wi}), de huit thermocouples de sécurité de la paroi externe (T_{ci}) et de huit thermocouples de sécurité fixés sur l'élément blindé des coquilles chauffantes (Figure 5-6). Chaque réacteur pilote est chauffé et maintenu à une température opératoire fixée par le système de chauffe composé de huit coquilles chauffantes (résistances électriques). Chaque coquille chauffante est contrôlée pour atteindre la consigne en température qui généralement est la mesure du thermocouple de la canne thermométrique placée à l'intérieur du réacteur. Chaque coquille est limitée par une puissance de chauffe maximale. La puissance de chauffe de la coquille est alors donnée par la relation suivante :

$$Q_i = Q_{\max} \cdot OV \qquad \textbf{Équation 5-46}$$

Avec OV le pourcentage de chauffe de la coquille.

La régulation de la température du réacteur au cours du temps est assurée par les coquilles chauffantes au moyen d'un contrôleur. Cette régulation peut être décrite par une équation dynamique de régulation qui traduit l'évolution du pourcentage de chauffe des coquilles en fonction de l'écart à la consigne et de la variation de la température du réacteur en fonction du temps. Ainsi comme illustré dans la Figure 5-6, huit points de mesure sont régulés afin d'atteindre la température de consigne pour chaque thermocouple. Le système de régulation est donné par la relation suivante :

$$\frac{dOV}{dt} = K \cdot \left(T_{set_i} - T_{w_i}\right) - \tau_i \cdot \frac{dT_{w_i}}{dt} \qquad \textbf{Équation 5-47}$$

Le bilan thermique au niveau de la paroi est également pris en compte. Il permet de déterminer le profil de température à la paroi du réacteur. Ce profil est la conséquence des transferts de chaleur observés au niveau de la couche d'air se trouvant entre les coquilles chauffantes et la paroi du réacteur. Cette couche d'air reçoit la chaleur par la paroi du réacteur, perd de la chaleur par le transfert thermique au niveau des coquilles chauffantes vers l'extérieur et reçoit la chaleur par les coquilles chauffantes. Le bilan thermique est donné par l'équation ci-dessous :

$$\rho_{air} \cdot Cp^{air} \cdot \left(\frac{\left(D_{ext} + 2\delta\right)^2 - \left(D_{ext}\right)^2}{4} \right) \cdot \frac{dT_c}{dt} = U_w \cdot D_{ext} \cdot \left(T_w - T_c\right) - U_{air} \cdot \left(D_{ext} + 2\delta\right) \cdot \left(T_c - T_{amb}\right) + Q_i \cdot \frac{D_{ext}^{\ 2}}{4} \qquad \textbf{Équation 5-48}$$

Ce bilan thermique est très important car il prend en compte tous les transferts thermiques à travers le système. Il impactera directement l'étude de la stabilité thermique de l'unité pilote.

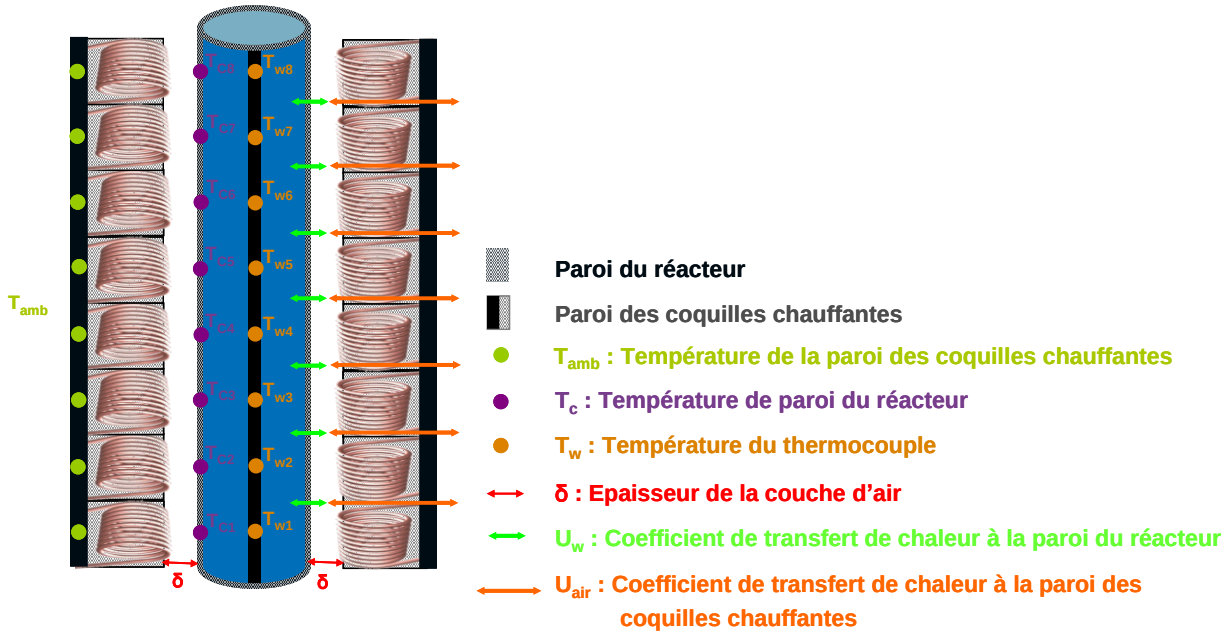


Figure 5-6 : Schéma représentant le réacteur, les mesures de température et le système de chauffe.

5.8 Schémas réactionnels d'hydroconversion des résidus

5.8.1 Calage du modèle : données de base et paramètres à caler

Après avoir développé le modèle de réacteur de l'unité pilote, la phase de calage et validation du modèle par rapport aux résultats expérimentaux doit être accomplie. Toutefois, certains paramètres opératoires de l'unité pilote comme le débit de recycle ou sa température ne sont pas connus expérimentalement pour des raisons pratiques. Ses paramètres doivent être alors estimés. De plus, les paramètres du modèle de réacteur comme les coefficients de transfert de chaleur au niveau des parois du réacteur ou des coquilles chauffantes doivent aussi être pris en compte. La première étape a donc consisté à déterminer ces paramètres manquants. Le Tableau 5-12 et le Tableau 5-12 résument tous les paramètres pris en compte dans le modèle de réacteur.

	Paramètres opératoires	Paramètres du modèle
Mesurés / Connus	Température du réacteur Débit de charge Débit H_2 Pression	Coefficient de transfert gaz/liquide

Tableau 5-11 : Paramètres opératoires et du modèle mesurés ou connus nécessaires pour le calage et la validation du modèle de réacteur de l'unité pilote.

	Paramètres opératoires	Paramètres du modèle
Non mesurés / A caler	Température de charge Température H_2 Débit recycle Température recycle	Coefficient de transfert à la paroi du réacteur Coefficient de transfert à la paroi des coquilles chauffantes Constantes cinétiques Énergies d'activations Ordres de réaction

Tableau 5-12 : Paramètres opératoires et du modèle non mesurés ou à caler nécessaires pour le calage et la validation du modèle de réacteur de l'unité pilote.

5.8.1.1 Paramètres opératoires

Température de la charge et de l'hydrogène :

Dans l'unité pilote, la charge et l'hydrogène sont mélangés puis introduits dans le réacteur. La charge est chauffée à l'intérieur de la ligne d'entrée du réacteur à une température entre 300 et 350°C. Dans le modèle cette température sera fixée à 350°C. De son côté, l'hydrogène est considéré à température ambiante (25°C) avant le mélange avec la charge au niveau des deux réacteurs.

Débit de recycle :

Ce paramètre est très important car il influence la température d'entrée de la charge dans le réacteur ainsi que l'expansion du solide. Le taux de recycle (défini par l'Équation 5-49) pour l'unité pilote varie entre 25 et 50 d'après Gauthier et al. [106].

$$\tau_r = \frac{F_{recycle}}{F_{charge}} \qquad \textbf{Équation 5-49}$$

Avec $F_{recycle}$ le débit de recycle et F_{charge} le débit de charge

Dans les réacteurs de l'unité pilote, l'expansion du solide est estimée à 60% du volume du réacteur. Un taux de recycle de 40 est alors nécessaire pour satisfaire cette condition. Connaissant le débit de charge dans le réacteur, le débit de la ligne de recycle est alors déduit. Ce débit est le même dans les deux réacteurs et correspond à une valeur de 54.1 kg/h.

Température de recycle :

La température de la ligne de recycle a été estimée à 10°C en dessous de la température de fonctionnement du réacteur. Cette valeur permet de garder une température cohérente par rapport à celle mesurée en entrée du réacteur (mélange recycle + charge).

5.8.1.2 Paramètres du modèle

Coefficient de transfert gaz/liquide :

Le coefficient de transfert gaz/liquide a été déterminé lors du traçage radioactif effectué sur l'unité pilote. D'après Schweitzer et al. [155], sa valeur est de 3.98×10^{-2} s^{-1}.

Coefficient de transfert de chaleur au niveau de la paroi du réacteur :

Comme décrit précédemment, trois prises de températures sont effectuées au niveau du réacteur (Figure 5-6). Le coefficient de transfert de la chaleur au niveau de la paroi du réacteur a été déterminé

par rapport au profil de température mesuré à la paroi externe du réacteur par les huit thermocouples de sécurité. Il faut noter que le système de chauffage contrôle le profil de température interne du réacteur. Ce profil est déterminé par les huit points de mesure de la canne thermométrique installée au milieu du réacteur. Le profil de température à la paroi du réacteur n'est donc fonction que de l'échange de chaleur au niveau de la paroi du réacteur. Dans le modèle, nous avons simulé le système de régulation de la température afin d'atteindre une consigne de température de fonctionnement du réacteur avec un coefficient de transfert de chaleur à la paroi du réacteur U_w = 30 W/m^2/K. Une comparaison entre les huit températures de paroi externe expérimentales et celles trouvées par simulation pour la condition 6 du test pilote est présentée dans la Figure 5-7 et la Figure 5-8 (les comparaisons des autres conditions se trouvent dans la section B.4 de l'annexe). Deux séries de graphes sont disponibles correspondant aux deux réacteurs de l'unité pilote. Une bonne prédiction de la température de paroi a été trouvée pour les deux réacteurs par simulation, à l'exception de celle correspondant à la première coquille. Ceci est dû à l'emplacement du premier thermocouple dans le réacteur qui se trouve au niveau du distributeur gaz-liquide, donc ne représente pas réellement la température de paroi à l'entrée du réacteur.

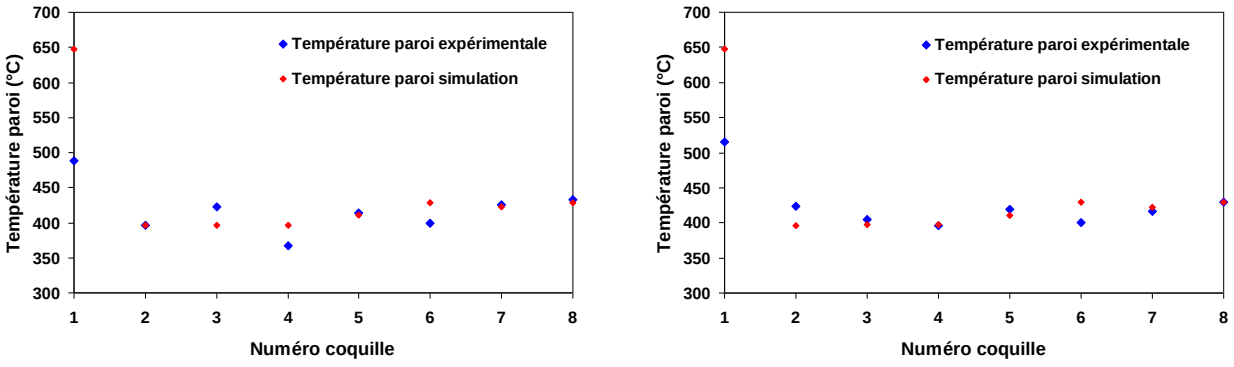


Figure 5-7 : Comparaison entre les températures de paroi des deux réacteurs de l'unité pilote expérimentales et trouvées par simulation de la condition 5 pour le 1er réacteur à gauche et le réacteur 2ème à droite.

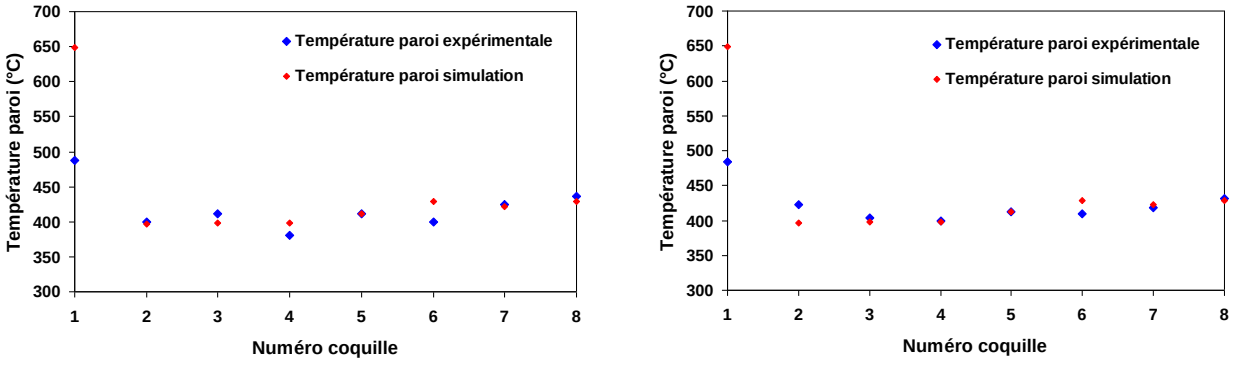


Figure 5-8 : Comparaison entre les températures de paroi du réacteur expérimentales et trouvées par simulation de la condition 6 pour le 1er réacteur à gauche et le 2ème réacteur à droite.

5.8.2 Schéma réactionnel initial et résultats de calage

Le schéma réactionnel proposé par Sánchez et al. [169] a été utilisé dans ce travail comme formalisme de départ. Les paramètres cinétiques reportés par ces auteurs tels que les énergies d'activation et les ordres de réaction (ordre 1) pour les coupes (VGO, GO, Naphta et Gaz) n'ont pas été modifiés. Seules les constantes de vitesse ont été optimisées sur la base des expérimentations décrites dans la section 5.2.

Deux réactions ont été ajoutées au schéma réactionnel (les réactions 11 et 12 dans la Figure 5-9) pour représenter les réactions de la charge HCO ajoutée. La charge HCO est composée des coupes VR_{HCO}, VGO_{HCO} et GO. Les deux coupes VR_{HCO} et VGO_{HCO} ont les mêmes caractéristiques que les coupes VR et VGO de la charge RSV à l'exception de leur teneur en hydrogène qui est beaucoup plus faible vue la forte aromaticité de la charge HCO (Une comparaison entre les caractéristiques des coupes VR et VGO des deux charges RSV et HCO est présentée dans la section B.6 de l'annexe). La coupe GO est supposée être la même pour les deux charges. Les deux coupes VR_{HCO} et VGO_{HCO} vont tout d'abord être hydrogénées pour ensuite être craquées. Les paramètres cinétiques sont donnés dans la section B.7 de l'annexe.

La cinétique utilisée par les auteurs est une cinétique massique, elle ne prend pas en compte la stœchiométrie ni la consommation d'hydrogène. Cette cinétique a été modifiée en extrayant la concentration de l'hydrogène dans le liquide de façon à l'avoir explicitement dans les expressions de la vitesse de réaction. Ensuite, les vitesses de réactions ont été ramenées par rapport à la masse du catalyseur présente dans le réacteur (le détail de ces calculs est donné dans la section B.5 de l'annexe). Une stœchiométrie a été introduite pour chaque réaction afin de respecter à la fois le bilan massique et le bilan molaire. Elle est une conséquence du nombre moyen de carbone et d'hydrogène pris en compte pour chaque coupe. La stœchiométrie est représentée dans le Tableau 5-13.

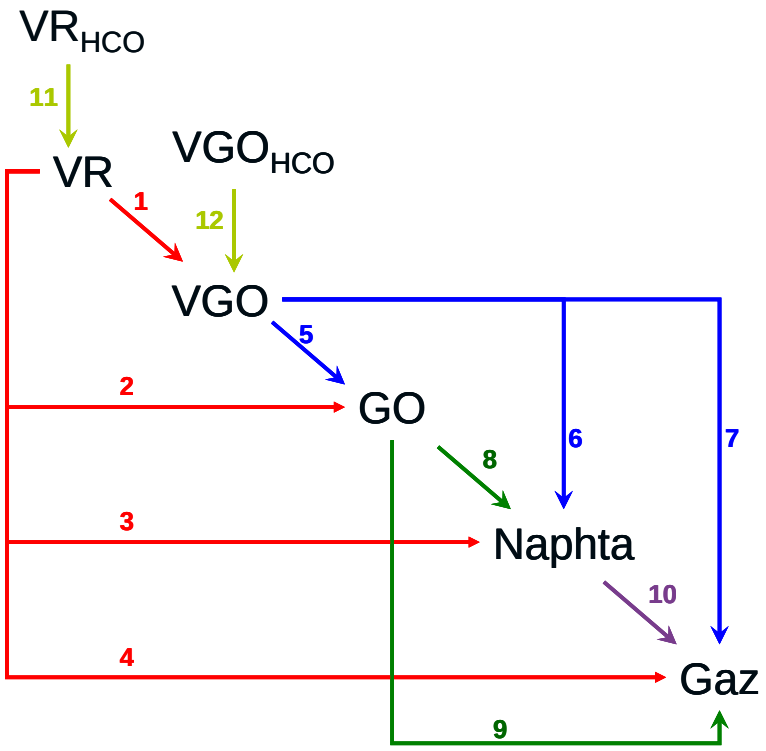


Figure 5-9 : Schéma réactionnel d'hydroconversion des charges RSV et HCO initial.

VR	+	2.5	H_2	→	1.6	VGO
VR	+	6.2	H_2	→	2.6	GO
VR	+	12.4	H_2	→	5.7	Naphta
VR	+	24.9	H_2	→	13.3	Gaz
VGO	+	2.3	H_2	→	1.6	GO
VGO	+	6.2	H_2	→	3.6	Naphta
VGO	+	14	H_2	→	8.3	Gaz
GO	+	2.3	H_2	→	2.1	Naphta
GO	+	7	H_2	→	5	Gaz
Naphta	+	2.2	H_2	→	2.3	Gaz
VR_{HCO}	+	3	H_2	→		VR
VGO_{HCO}	+	8	H_2	→		VGO

Tableau 5-13 : Stœchiométrie calculée à partir des formules brutes des coupes.

Les réponses expérimentales utilisées pour le calage sont au nombre de 14 pour chaque condition :

- Structure de rendement sortie R1 (% massique de VR, VGO, GO, Naphtha et gaz)
- Conversion 540°C+ sortie R1
- Consommation hydrogène R1
- Structure de rendement sortie R1+R2 (% massique de VR, VGO, GO, Naphtha et gaz)
- Conversion 540°C+ sortie R1+R2
- Consommation hydrogène R1+R2

Étant donné que les résultats R1+R2 ont une meilleure précision par rapport aux résultats R1 seul, le calage a été privilégié par rapport aux résultats R1+R2. Le calage du modèle de réacteur est effectué par rapport aux données expérimentales de la condition 6 puis validé par rapport aux autres conditions.

Dans un premier temps, les ordres de réactions considérés par les auteurs ont été maintenus (ordre de réaction de 1 pour toutes les réactions du schéma réactionnel) mais les résultats obtenus par le modèle ne correspondaient pas aux résultats expérimentaux. D'où un ordre de réaction de 2.2 a été pris en compte pour l'hydroconversion de la coupe VR (c'est à dire pour les réactions 1, 2, 3 et 4) et la réaction d'hydrogénation de la coupe VR_{HCO}. Un ordre de réaction de 1 a été maintenu pour toutes les autres réactions.

Les résultats du calage n'ont malheureusement pas été probants (Figure 5-10, Figure 5-11, Figure 5-12 et Figure 5-13). En effet, il n'a pas été possible de concilier à la fois les structures de rendement et conversion avec la consommation d'hydrogène. La consommation d'hydrogène reste l'une des informations les plus importantes pour notre étude car elle est directement liée à la chaleur produite par les réactions d'hydrogénation. Nous avons donc conclu que le schéma réactionnel de Sánchez et al. n'était pas adapté pour représenter à la fois la conversion et la consommation d'hydrogène des charges utilisées pour nos expérimentations. En effet, nous avons utilisé des charges dont la nature des composés aromatiques était différente, notamment par l'ajout de la charge HCO au RSV.

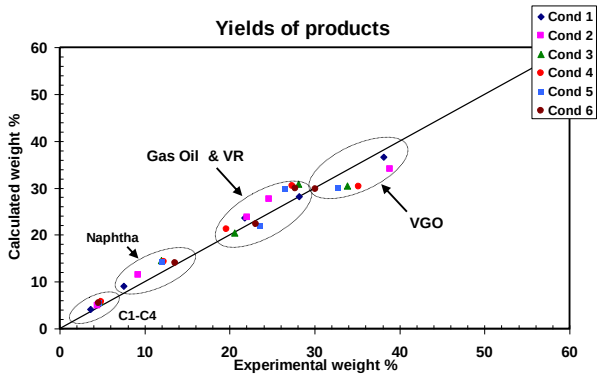


Figure 5-10: Résultats du calage modèle; Rendement de chaque coupe.

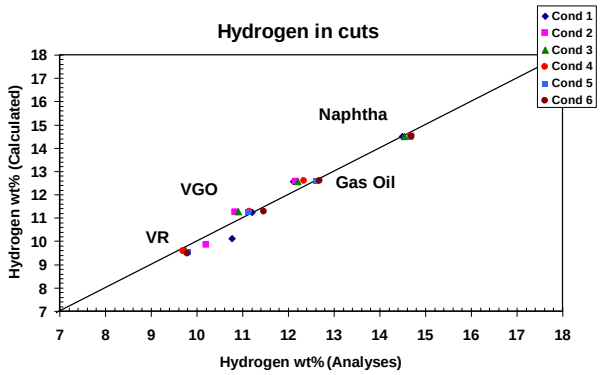


Figure 5-11: Résultats du calage modèle; Teneur en hydrogène de chaque coupe.

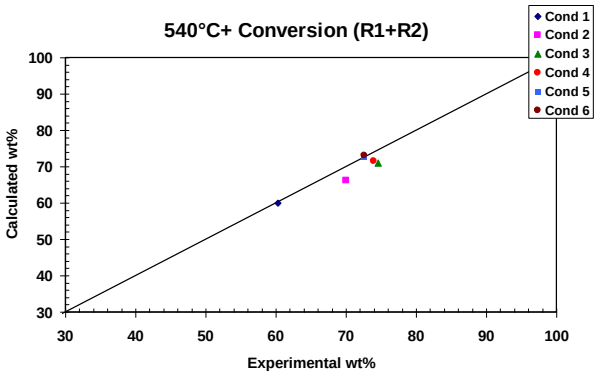


Figure 5-12: Résultats du calage modèle; Conversion de la coupe VR (540°C+).

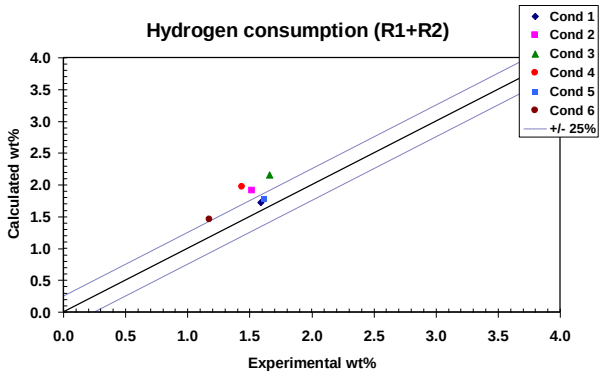
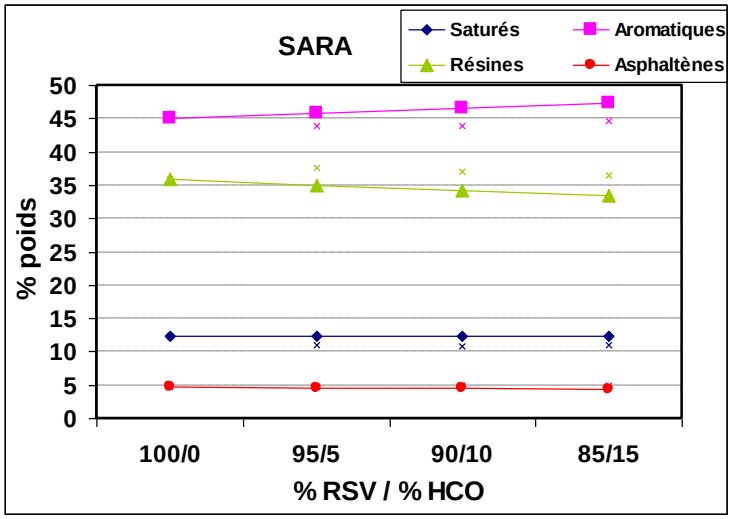


Figure 5-13: Résultats du calage modèle; Consommation d'hydrogène.

La Figure 5-14 montre les différences en composition SARA des charges utilisées pour les expérimentations constituées de RSV et HCO dans les proportions suivantes : 100, 95/5, 90/10 et 85/15 % poids respectivement. Les valeurs illustrées en symboles pleins correspondent aux teneurs calculées à partir des analyses RSV et HCO purs et les « × » correspondent aux résultats des analyses. D'après nos calculs, la teneur en composés aromatiques doit augmenter au fur et à mesure que la proportion de HCO augmente dans la charge. Non seulement la teneur doit augmenter mais aussi le type de composés aromatiques doit être modifié. La structure de rendements des deux charges est assez différente, le HCO a près de 80% poids de VGO tandis que le RSV n'a que 17% poids de cette coupe, le reste étant des composés dont le point d'ébullition est à plus de 540°C. Ainsi, les réactivités des composés aromatiques de la charge RSV Oural ne sont donc pas les mêmes que celles des aromatiques plus légers issus du HCO. Par ailleurs, comme illustré dans le tableau de la Figure 5-14, le HCO est beaucoup plus aromatique que le RSV et ceci est confirmé par les valeurs des ratios H/C des deux charges ainsi que les ratios des fractions SARA.



Rendements (% pds)	RSV	HCO
IBP – 350°C	0.0	14.2
350 – 540°C	17.4	79
540°C+	82.6	6.8
Rapport H/C % pds		
	RSV	**HCO**
Charge	**0.126**	**0.086**
Saturés	0.158	0.160
Aromatiques	0.135	0.076
Résines	0.11	0.066
Asphaltènes	0.087	0.055

Figure 5-14 : Distribution SARA des charges utilisées pour l'expérimentation et rappel de la structure de rendements et rapports H/C des charges RSV et HCO.

5.8.3 Schéma réactionnel final retenu, résultats du calage et validation

Suite aux remarques précédentes, le schéma de Sánchez et al. a été modifié (Figure 5-15). Premièrement, nous avons ajouté la distinction de l'aromaticité des coupes du RSV. Ainsi, nous avons fait l'hypothèse que la charge RSV est constituée de différentes coupes par point d'ébullition et au sein de ces coupes une distinction est faite pour tenir compte de leur aromaticité. Autrement-dit, la coupe VR est divisée en 2 sous familles : coupe VR saturée (VR_{sat}) et coupe VR insaturée (VR_{unsat}). Il en va de même pour les coupes VGO et GO. La répartition de la partie saturée/insaturée au sein d'une coupe n'est pas une information disponible directement à partir des analyses. Cette répartition sera calculée à l'aide des analyses élémentaires disponibles. Le calcul est détaillé dans la section B.8 de l'annexe.

Concernant le schéma réactionnel, on considère que tant que les sous familles insaturés (VR_{unsat}, VGO_{unsat}, GO_{unsat}) ne sont pas hydrogénées, elles ne pourront pas subir des réactions de craquage catalytique (réactions 11, 12 et 13). Les sous familles saturées (VR_{sat}, VGO_{sat}, GO_{sat}) peuvent suivre toutes les voies de craquage catalytique possibles pour former des familles plus légères (réactions 1 à 9). Toutes les réactions de craquage catalytique sont considérées comme consommatrices d'hydrogène.

Un groupe HCO a aussi été pris en compte pour représenter le caractère aromatique très prononcé de cette charge. Ce groupe a les mêmes propriétés que la coupe VGO_{sat} de la charge RSV mais avec un degré d'insaturation plus élevé (rapport hydrogène/Carbone plus faible). Il va être hydrogéné pour former la coupe VGO_{sat} (réaction 14).

Enfin, nous avons considéré que les coupes insaturées ont les mêmes propriétés que les coupes saturées à l'exception du rapport hydrogène/Carbone qui est plus faible dans le cas des coupes insaturées. Les propriétés des coupes ainsi que leur pourcentage massique dans la charge RSV et les mélanges sont donnés dans le Tableau B.8-5 et le Tableau B.8-6 de la section B.8 de l'annexe. La nouvelle stœchiométrie est présentée dans le Tableau 5-14.

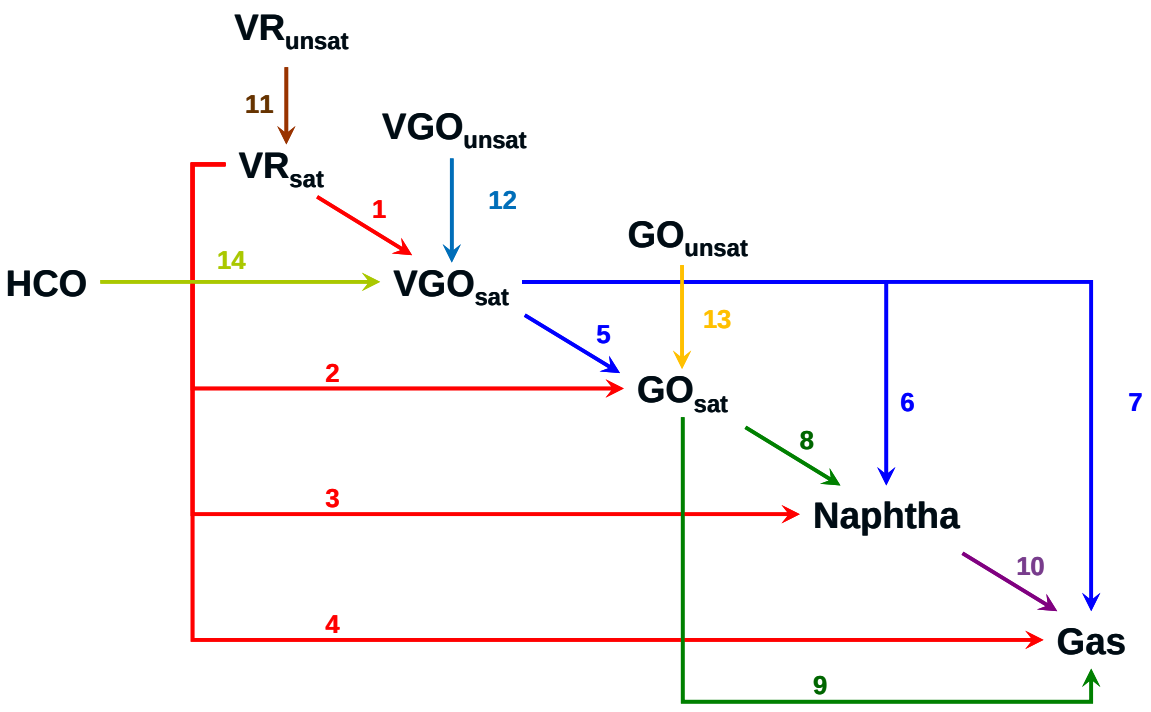


Figure 5-15: Schéma réactionnel d'hydroconversion des charges lourdes final.

VR_{sat}	+	2.1	H_2	→	1.6	VGO_{sat}
VR_{sat}	+	2.1	H_2	→	2.6	GO_{sat}
VR_{sat}	+	10.1	H_2	→	5.7	Naphta
VR_{sat}	+	22.8	H_2	→	13.3	Gaz
VGO_{sat}	+	0	H_2	→	1.6	GO_{sat}
VGO_{sat}	+	5	H_2	→	3.6	Naphta
VGO_{sat}	+	12.9	H_2	→	8.3	Gaz
GO_{sat}	+	3	H_2	→	2.1	Naphta
GO_{sat}	+	7.7	H_2	→	5	Gaz
Naphta	+	2.2	H_2	→	2.3	Gaz
VR_{insat}	+	14.3	H_2	→		VR_{sat}
VGO_{insat}	+		H_2	→		VGO_{sat}
GO_{insat}	+	2.3	H_2	→		GO_{sat}
HCO	+	10	H_2	→		VGO_{sat}

Tableau 5-14 : Stœchiométrie calculée à partir des formules brutes des coupes.

Avec ce nouveau schéma réactionnel, les paramètres cinétiques ont été calés en prenant la condition 6 comme réponse. Ces paramètres ont ensuite été validés par rapport aux données expérimentales des autres conditions du test réalisé avec la charge Oural et HCO. Les paramètres cinétiques con-

sidérés après calage et validation du modèle sont donnés dans le Tableau 5-15. Les énergies d'activation calculées par Sánchez et al. n'ont pas été modifiées par contre celles des réactions 7, 9 et 10 non considérées par ces auteurs ont été calées. De même, les énergies d'activation des réactions d'hydrogénation des coupes VR_{insat}, VGO_{insat} et GO_{insat} ont été calées. Les résultats du calage sont donnés dans les figures ci-dessous.

Une bonne prédiction des rendements de chaque coupe dans les deux réacteurs a été obtenue (Figure 5-16). D'après les paramètres cinétiques, il est plus facile de craquer en passant d'une coupe à une autre consécutive que de produire directement du gaz. De plus, les coupes lourdes sont plus difficiles à craquer que les coupes légères. Ceci a aussi été confirmé par Sánchez et al.. Par contre, le gaz est obtenu par le craquage des coupes VGO, GO et Naphta plutôt que de la coupe VR, ce qui n'est pas observé dans les conclusions de ces auteurs.

La bonne prédiction de la teneur en hydrogène de chaque coupe (Figure 5-17) nous a permis de bien gérer la répartition des sous familles saturées/insaturées dans le coupes. La bonne prédiction des conversions de la coupe VR nous a permis de valider l'ordre 2.2 pris en compte pour les réactions d'hydrocraquage et d'hydrogénation des coupes VR. Un ordre 1 pour ces réactions ne permet pas d'obtenir les conversions obtenues expérimentalement. Une très grande amélioration de la prédiction de la consommation d'hydrogène dans les deux réacteurs a été obtenue avec le nouveau schéma réactionnel (Figure 5-19). Dans la figure et pour les conditions 2, 3, 4 et 5 les valeurs de la consommation d'hydrogène dans les deux réacteurs sont très proches de celles trouvées expérimentalement, alors que celles des conditions 1 et 6 sont légèrement différentes mais à l'intérieur de l'intervalle de confiance défini. Ce nouveau calage a permis d'améliorer l'estimation des différents résultats expérimentaux et notamment la consommation d'hydrogène. Les comparaisons complètes entre les résultats de la simulation et expérimentaux de chaque condition sont dans la section B.9 de l'annexe.

Numéro réaction	k	Ea (J/mol)	Ordre de réaction
1	2.31×10^{-13}	202730	2.2
2	6.4×10^{-14}	184756	2.2
3	7.37×10^{-15}	158840	2.2
4	2.32×10^{-16}	114114	2.2
5	1.59×10^{-10}	165110	1
6	6.51×10^{-11}	155078	1
7	1.92×10^{-11}	70000	1
8	5.94×10^{-11}	224466	1
9	4.78×10^{-11}	90000	1
10	1.78×10^{-11}	160000	1
11	3.67×10^{-14}	210000	2.2
12	6.87×10^{-9}	210000	1
13	6.87×10^{-9}	210000	1
14	2.06×10^{-10}	210000	1

Tableau 5-15: Paramètres cinétiques de validation du modèle de réacteur.

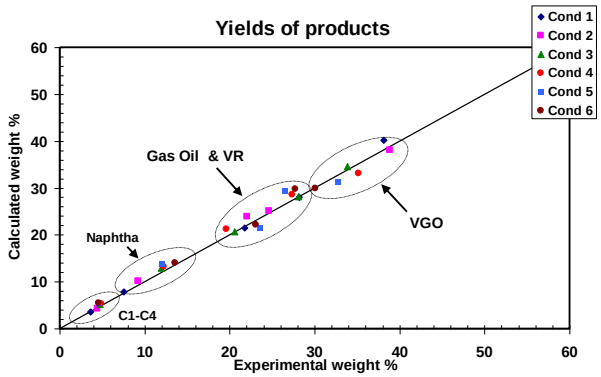


Figure 5-16: Résultats du calage modèle; Rendement de chaque coupe.

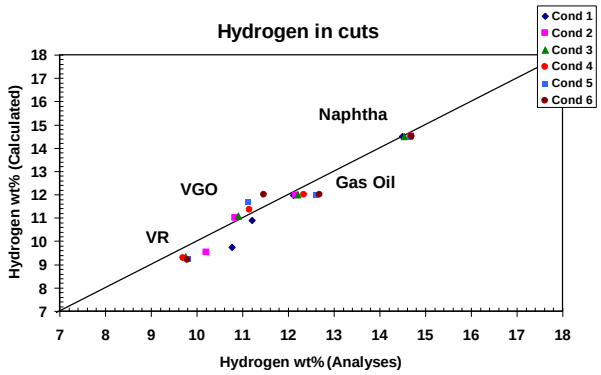


Figure 5-17: Résultats du calage modèle; Teneur en hydrogène de chaque coupe.

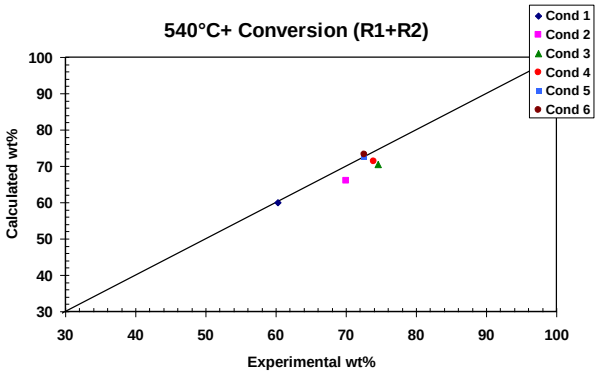


Figure 5-18: Résultats du calage modèle; Conversion de la coupe VR (540°C+).

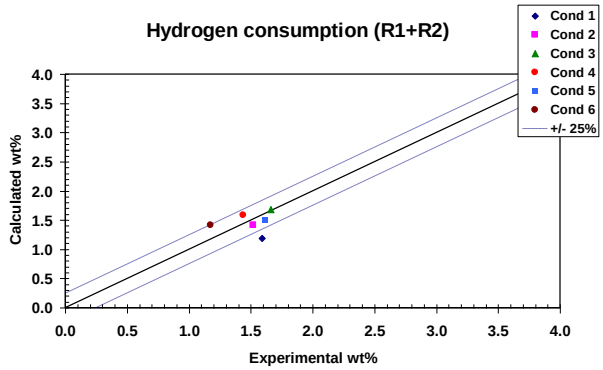


Figure 5-19: Résultats du calage modèle; Consommation d'hydrogène.

5.8.4 Résultats complémentaires

Nous avons simulé les conditions opératoires numéro 6 (cf. Tableau 5-2 des données expérimentales). Les conditions opératoires de cette simulation sont rappelées dans le Tableau 5-16.

	1er Réacteur	2ème Réacteur
Température (°C)	T_{base}+20	T_{base}+25
Pression (bar)	160	156
Débit massique (kg/h)	1.35	-
Débit massique du recycle (kg/h)	54.1	54.1
Taux de recycle	40	40
Débit volumique d'H_2 (Nl/h)	1100	350

Tableau 5-16 : Conditions opératoires de la simulation du bilan 6.

La Figure 5-20 représente le profil de température le long du premier et du deuxième réacteur. Dans les deux réacteurs la température reste pratiquement constante et la consigne est atteinte à T_{base}+20 °C dans le 1er réacteur et T_{base}+25°C dans le 2ème réacteur.

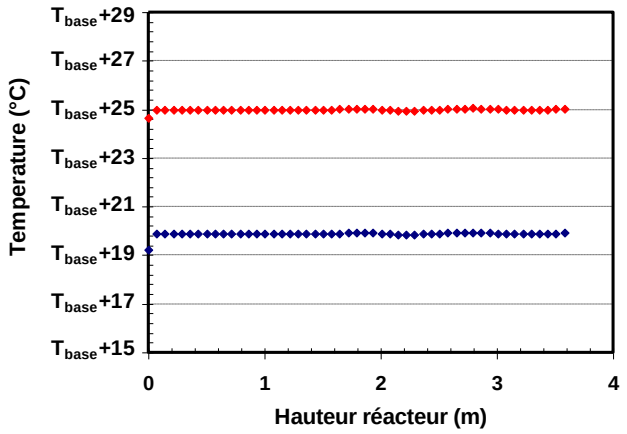


Figure 5-20 : Profils de température le long du réacteur, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

Un aspect important du modèle de réacteur est la prédiction du taux de rétention des trois phases. Le réacteur fonctionne en lit bouillonnant et le catalyseur est fluidisé par le débit de liquide et de gaz qui entrent le réacteur. Le réacteur est divisé en deux sections. 1) La section où se trouve le solide fluidisé par le gaz et le liquide. 2) La section diphasique (liquide et gaz) ou colonne à bulles en haut du lit fluidisé. La Figure 5-21 représente les taux de rétention du gaz (la ligne en vert), du liquide (la ligne en bleu) et du solide (la ligne en rouge) tout le long du réacteur. On peut remarquer qu'entre l'entrée (à 0 m) et la moitié du réacteur (à une hauteur de 2.1 m) le taux de rétention du solide est constant et atteint une valeur de 0.37. Le passage de la zone triphasique à la zone diphasique se traduit par la disparition de la phase solide et donc par la chute du taux de rétention du solide à 0. Ceci entraîne l'augmentation respective des taux de rétention du liquide et du gaz. En fonction du débit de recycle, du gaz et du liquide, l'expansion du solide peut être plus ou moins importante dans le réacteur (Figure 5-22 b)). Dans le cas d'un débit de recyclage nul, le solide n'est pas en expansion dans le réacteur ce qui revient à un fonctionnement du réacteur en lit fixe (Figure 5-22 a)).

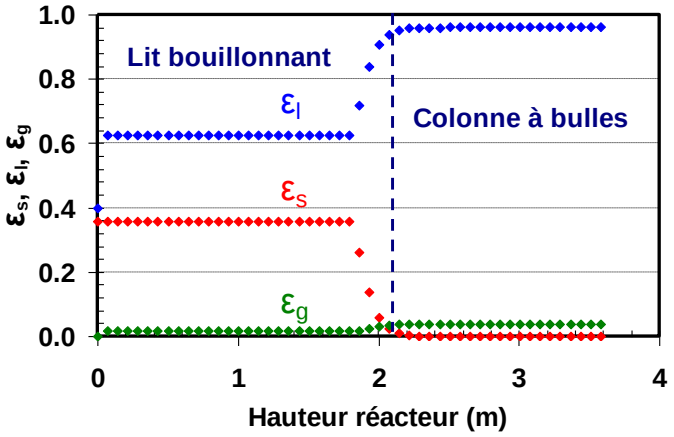


Figure 5-21 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du réacteur.

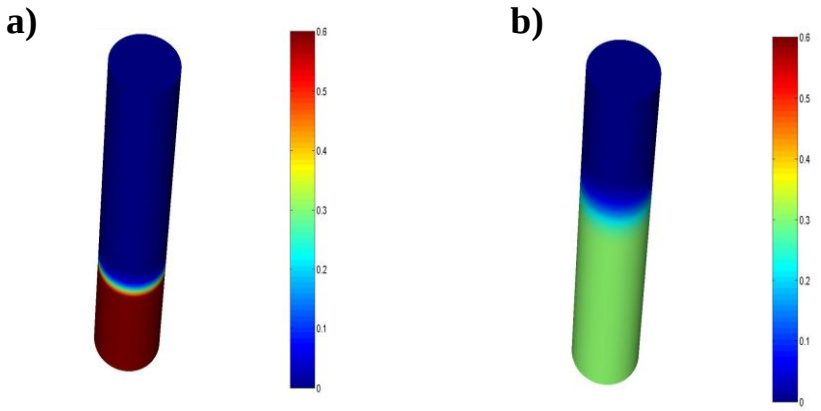


Figure 5-22 : Effet de la vitesse liquide sur l'expansion du solide dans le réacteur : a) Taux de recycle nul, b) Taux de recycle de 40.

Les réactions d'hydroconversion se déroulent dans la zone catalytique (zone à lit bouillonnant) en présence d'hydrogène. Elles ont lieu dans la phase liquide seulement. Il est intéressant de suivre l'évolution de la solubilisation de l'hydrogène dans le liquide ainsi que sa consommation. La Figure 5-23 représente la pression partielle d'hydrogène et la pression partielle d'hydrogène à l'interface gaz/liquide le long du premier réacteur. A l'entrée du réacteur, les deux pressions partielles sont équivalentes (153 bars) pour des raisons d'équilibre gaz-liquide. La pression partielle d'hydrogène diminue légèrement (de 153 à 151.8 bars) le long du réacteur à cause de la solubilisation de l'hydrogène dans le liquide. La pression partielle interfaciale de l'hydrogène dans la zone catalytique est plus petite que celle dans le gaz ce qui traduit une limitation au transfert gaz-liquide vis à vis de la réaction. Dans cette zone, l'équilibre gaz/liquide n'est pas établi. A la sortie de cette zone, la pression partielle interfaciale de l'hydrogène se met à l'équilibre avec celle du gaz. En effet, étant donné qu'il n'y a plus de réaction, seuls les transferts agissent pour rétablir l'équilibre. La séparation des deux zones (lit bouillonnant-colonne à bulles) est très bien marquée dans cette figure. Dès la fin de la zone réactionnelle dans le réacteur, la pression interfaciale de l'hydrogène augmente progressivement.

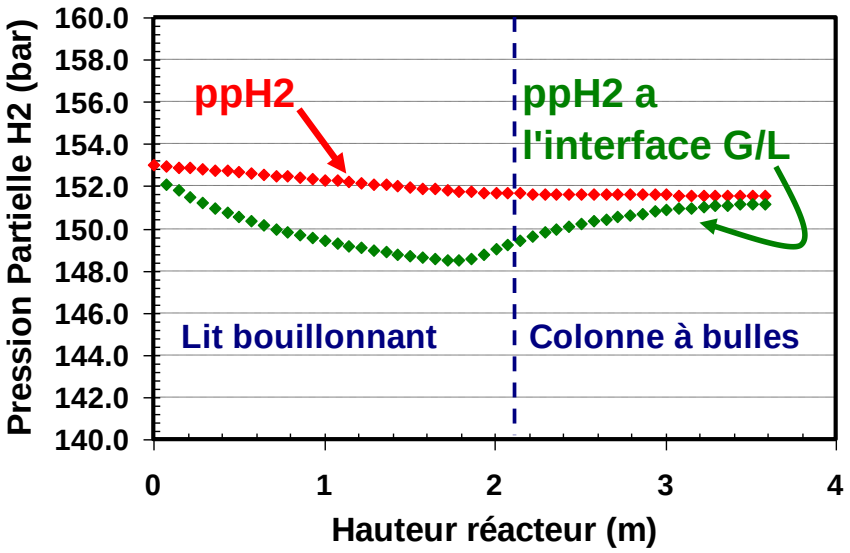


Figure 5-23 : Pression partielle de l'hydrogène le long du 1er réacteur.

La consommation d'hydrogène dans le réacteur se fait dans la première moitié du réacteur en présence de catalyseur. Il est intéressant de suivre l'évolution de la vitesse superficielle du gaz tout le long du réacteur afin de voir l'effet de cette consommation sur la vitesse superficielle. Les Figure 5-24 représentent le profil de la vitesse superficielle de gaz tout le long du premier et du deuxième réacteur. Dans la Figure 5-24 (en bleu), la vitesse superficielle du gaz diminue le long de la zone catalytique du premier réacteur. Elle passe de $7.8x10^{-3}$ à $7.2x10^{-3}$ m/s. Cette diminution est due à la consommation de l'hydrogène par les réactions. Au-delà de cette zone réactionnelle, la vitesse superficielle gaz diminue légèrement jusqu'à se stabiliser. Elle passe de $7.2x10^{-3}$ à $7x10^{-3}$ m/s. Cela s'explique par la solubilisation de l'hydrogène dans le liquide et le rétablissement de l'équilibre gaz/liquide dans le réacteur en l'absence de réaction. Ce phénomène est observé dans les deux réacteurs. La vitesse superficielle du gaz est plus importante dans le premier réacteur que dans le deuxième car un débit d'hydrogène plus important y est introduit.

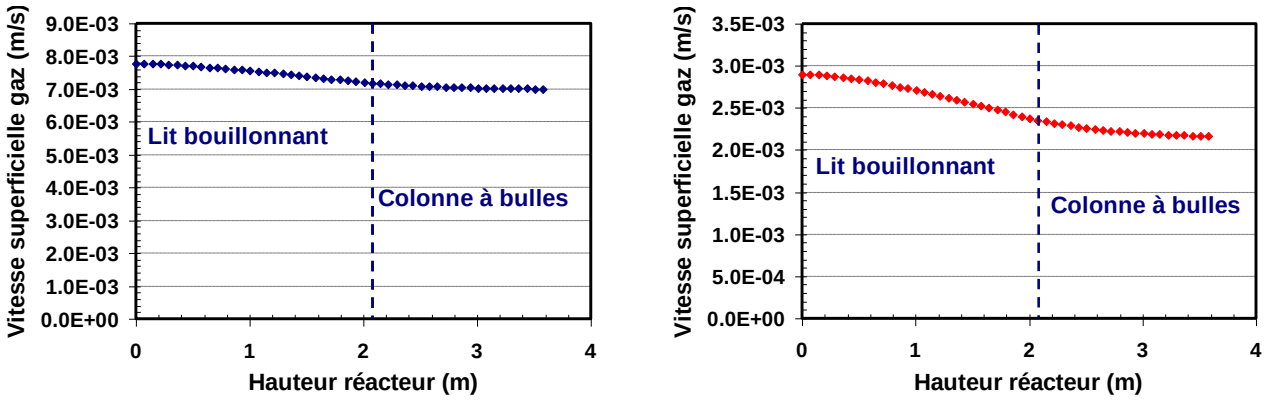


Figure 5-24 : Profils de la vitesse superficielle gaz, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

La vitesse superficielle liquide est considérée constante tout le long des deux réacteurs. Cette hypothèse a été vérifiée à cause du très fort débit de recycle (Figure 5-25).

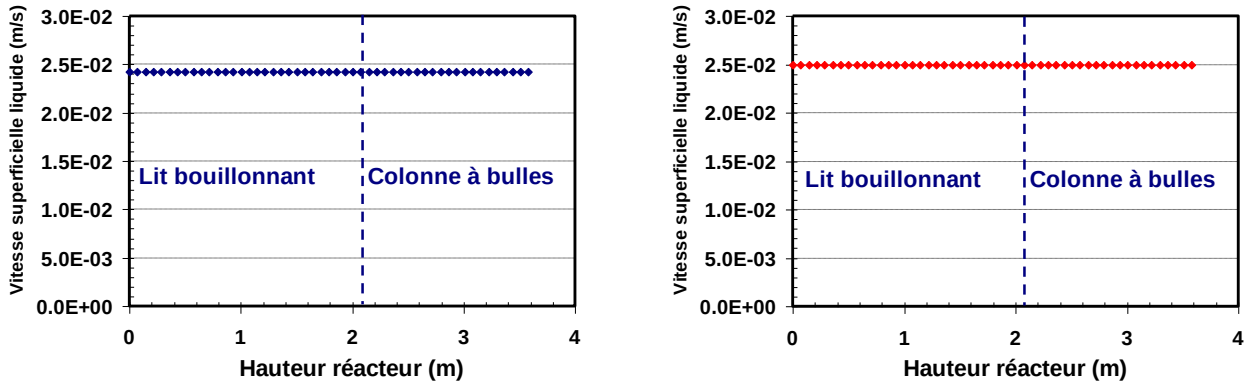


Figure 5-25 : Profils de la vitesse superficielle liquide, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

Les résultats les plus importants de la simulation concernent l'évolution de la concentration des différentes espèces le long du réacteur ainsi que la consommation d'hydrogène. Cela va nous permettre de prédire la conversion des résidus, les rendements et les teneurs en hydrogène de chaque coupe à la

sortie de chaque réacteur. Comme décrite précédemment, la charge est majoritairement ou totalement formée des coupes VR et VGO. Ces coupes sont converties en présence d'hydrogène en coupes plus légères (GO, Naphta et gaz). Les figures ci-dessous représentent les profils de concentration des différentes coupes le long des deux réacteurs. Les figures présentant des lignes en bleu correspondent aux profils de concentration des différentes coupes dans le premier réacteur alors que celles en rouge représentent les profils de concentration des coupes dans le deuxième réacteur. La zone réactionnelle du réacteur est délimitée par la ligne en pointillé dans les figures.

Dans le premier réacteur, la concentration de la coupe VR diminue le long de la zone réactionnelle (Figure 5-26) alors que les concentrations des autres coupes (VGO, GO, Naphta et gaz) augmentent. Malgré la conversion des coupes VGO, GO et Naphta en coupes plus légères, leur concentration augmente (Figure 5-27, Figure 5-28 et Figure 5-29). La vitesse de formation des ces coupes est plus importante que la vitesse de consommation ce qui explique la constante augmentation des rendements respectifs. La Figure 5-32 représente la vitesse de formation et de consommation de la coupe VGO. On voit clairement dans cette figure que la vitesse de formation du VGO (droite en rouge dans la figure) est supérieure que sa vitesse de consommation (droite en bleu dans la figure) d'où le profil de concentration obtenu. Le profil de concentration du gaz ne fait qu'augmenter étant donné qu'il ne peut être que produit (Figure 5-30). Le profil de concentration de l'hydrogène dans le liquide diminue le long de la zone réactionnelle puis augmente dû au transfert de l'hydrogène dans le liquide et l'absence des réactions d'hydroconversion dans cette zone du réacteur (Figure 5-31).

Dans le deuxième réacteur, la coupe VR a été convertie pour donner des coupes plus légères. Le profil de concentration de cette coupe diminue dans la zone réactionnelle du réacteur (Figure 5-26). De façon analogue au premier réacteur, la vitesse de formation des coupes GO et Naphta est plus importante que leur vitesse de consommation ce qui explique l'augmentation de leur profil de concentration dans la zone réactionnelle du réacteur (Figure 5-28, Figure 5-29). De même le profil de concentration du gaz augmente dans la zone réactionnelle du réacteur (Figure 5-30). A l'inverse du premier réacteur, le profil de concentration de la coupe VGO diminue dans le deuxième réacteur (Figure 5-27). La vitesse de formation de la coupe VGO représentée dans la Figure 5-32 est inférieure à celle de sa vitesse de consommation. Le profil de concentration de l'hydrogène dans le deuxième réacteur a la même tendance que dans le premier réacteur, il diminue dans la zone réactionnelle du réacteur et augmente à la sortie de cette zone (Figure 5-31).

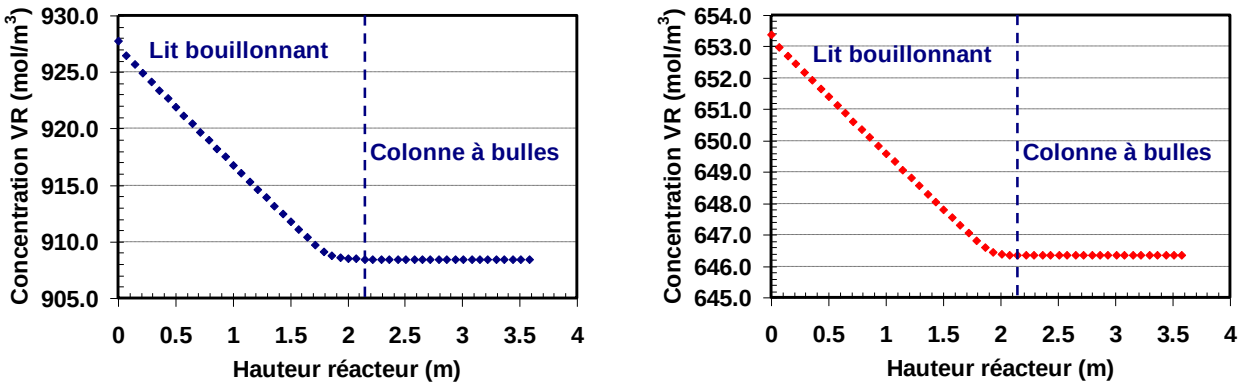


Figure 5-26 : Profils de concentration de la coupe VR, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

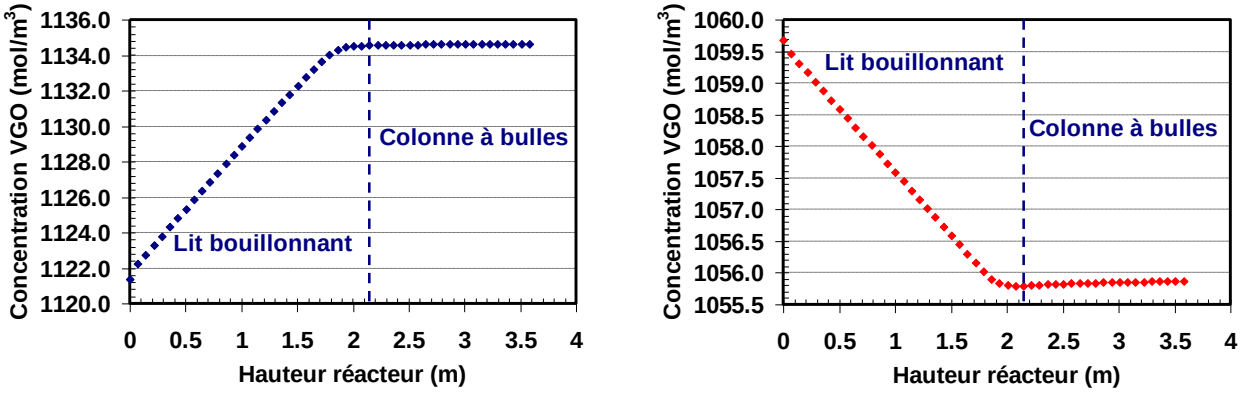


Figure 5-27 : Profils de concentration de la coupe VGO, en bleu dans le premier réacteur – en rouge dans le deuxième réacteur.

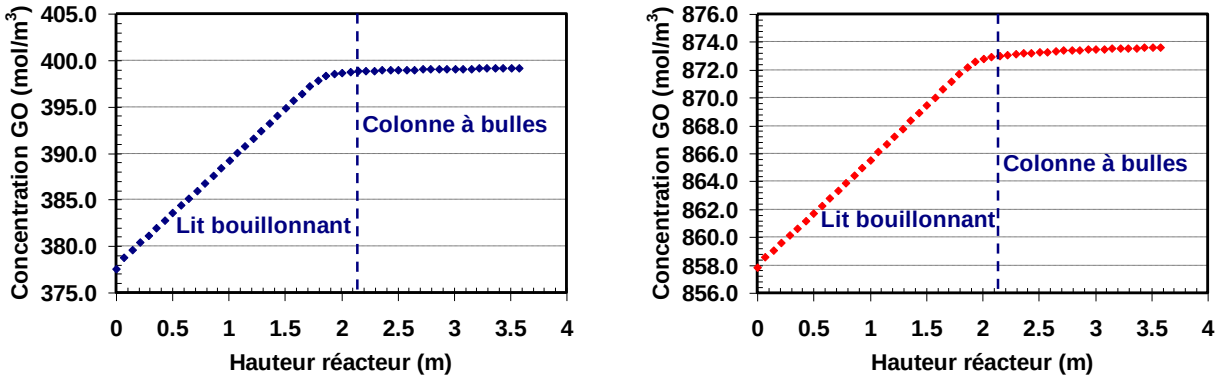


Figure 5-28 : Profils de concentration de la coupe GO, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

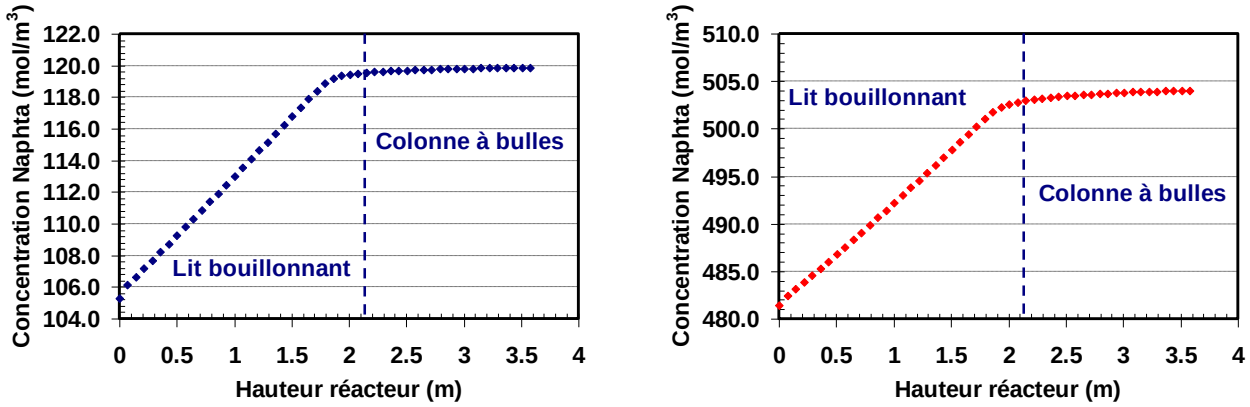


Figure 5-29 : Profils de concentration de la coupe Naphta, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

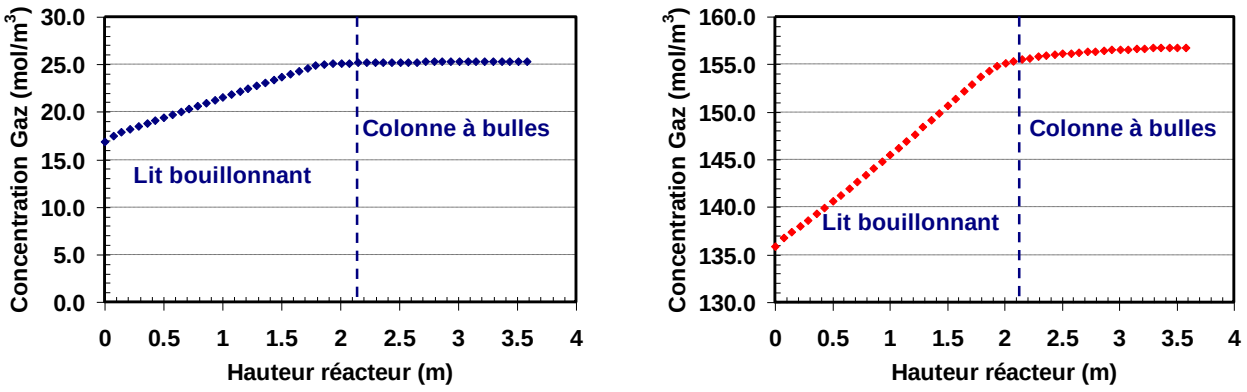


Figure 5-30 : Profils de concentration de la coupe gaz, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

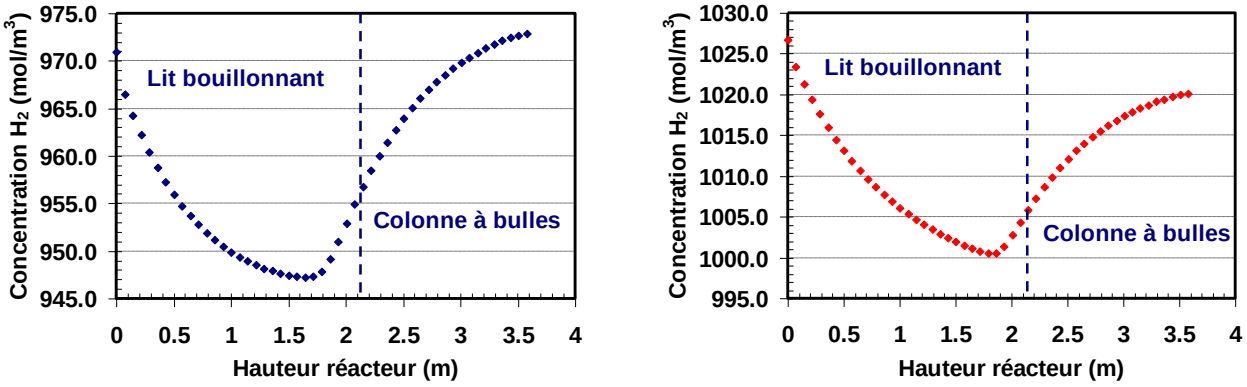


Figure 5-31 : Profils de concentration de l'hydrogène, en bleu dans le 1er réacteur – en rouge dans le 2ème réacteur.

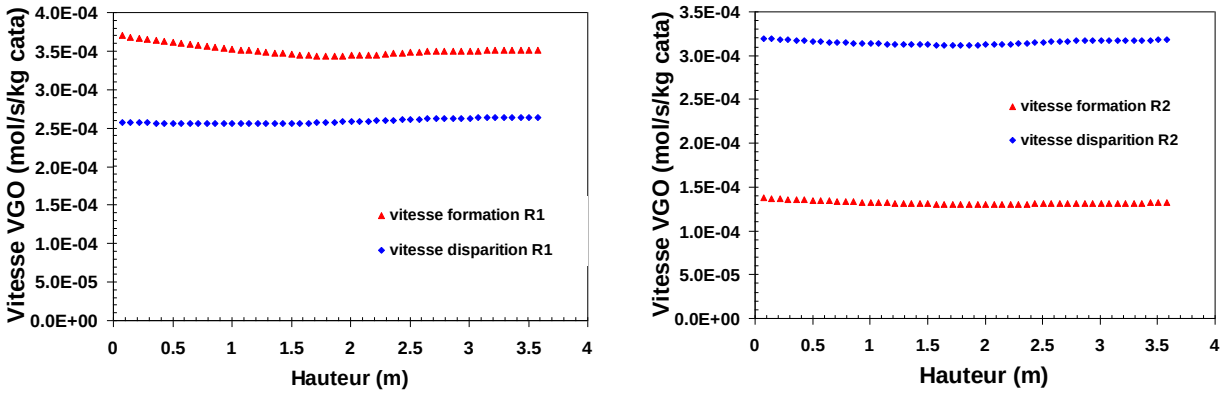


Figure 5-32 : Vitesses de formation et de disparition de la coupe VGO, à gauche dans le 1er réacteur – à droite dans le 2ème réacteur.

Plusieurs simulations ont été effectuées pour étudier la variation des rendements de chaque coupe par rapport à la conversion 540°C+ dans le premier réacteur. Les conditions opératoires des simulations sont présentées dans le Tableau 5-17. Seul le débit de charge a été varié entre 0.2 et 2.75 kg/h. Les résultats des simulations sont montrés dans la Figure 5-33. On remarque que lorsque la conversion augmente, le rendement des coupes VGO, GO, Naphta et Gaz augmente également, alors que celui de la coupe VR diminue. La vitesse de formation des quatre coupes est supérieure à leur vitesse de consommation d'où le profil observé. Au delà d'une conversion de 55% poids, le rendement de la coupe VGO diminue alors que celui des autres ne cesse d'augmenter. A cette conversion les deux vitesses sont égales. C'est le principe d'un schéma de réactions consécutives.

	Simulation A
Température (°C)	T_{base}+5
Pression (bar)	160
Débit massique (kg/h)	0.20 – 2.75
Débit massique du recycle (kg/h)	54.1
Débit volumique d'H_2 (Nl/h)	1100

Tableau 5-17 : Conditions opératoires des simulations effectuées pour étudier la variation des rendements de coupe par rapport à la conversion 540°C+.

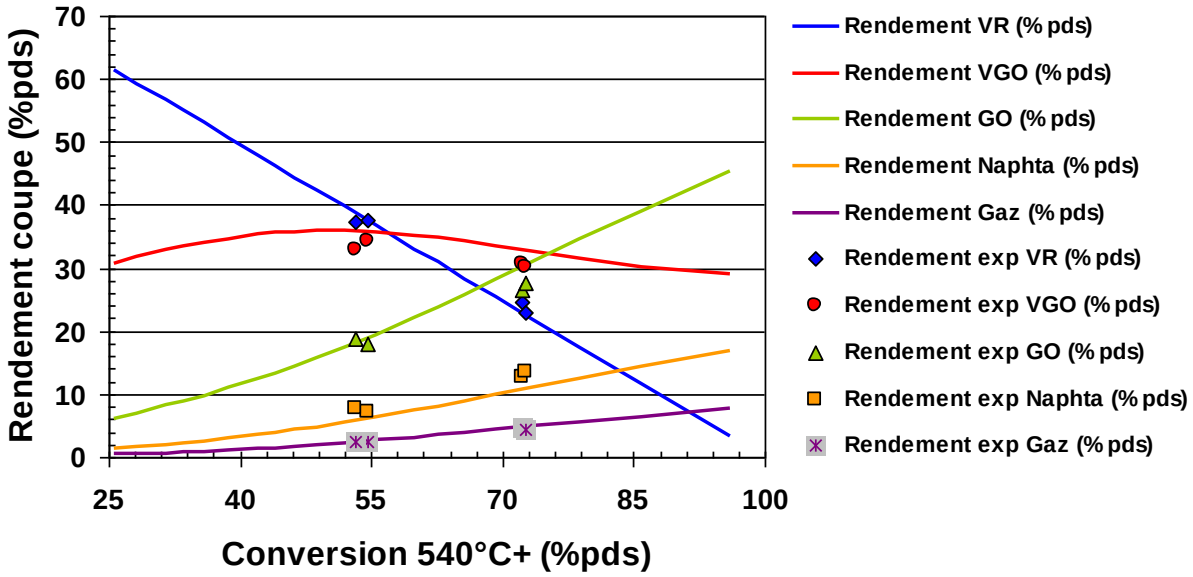


Figure 5-33 : Variation des rendements de chaque coupe par rapport à la conversion 540°C+.

Une étude des différents profils par rapport à la variation du débit de recycle a été réalisée. Neuf simulations ont été effectuées en considérant les mêmes conditions opératoires du Tableau 5-16 à l'exception du débit de recycle. Le Tableau 5-18 résume les débits de recycle pris en compte dans chaque simulation. Le débit de recycle de la simulation 8 (75 kg/h) permet une expansion maximale du solide dans le réacteur. Au delà de ce débit, le catalyseur est entraîné en dehors du réacteur.

	Débit de recycle (kg/h)	Taux de recycle
Simulation 1	1.35	1
Simulation 2	2	1.5
Simulation 3	3	2.2
Simulation 4	4	3
Simulation 5	5	3.7
Simulation 6	10	7.4
Simulation 7	20	15
Simulation 8	54.1	40
Simulation 9	75	55

Tableau 5-18 : Valeurs des débits de recycle et taux de recycle pris en compte pour chaque simulation.

En augmentant le débit de recycle, la conversion de la coupe 540°C+ augmente pour ensuite devenir stable (Figure 5-34). Étant 40 fois plus important que le débit de charge entrant, le débit de recycle a un double effet sur la conversion dans le réacteur. D'une part il va augmenter d'une manière artificielle le temps de contact entre la charge et le catalyseur favorisant ainsi la conversion et d'autre part il va diminuer la conversion dans le réacteur en diluant la charge. Entre 0 et 6 kg/h, la conversion augmente dans le réacteur due à l'augmentation du temps de contact entre les réactifs et le catalyseur dans le réacteur. Au delà d'un débit de recycle de 6 kg/h, l'augmentation du temps de contact est compensée par la dilution de la charge, ce qui explique alors le profil constant de la conversion de la coupe 540°C+ vis à vis de l'augmentation du débit de recycle.

Le débit de recycle estimé pour la fluidisation du solide dans les réacteurs de l'unité pilote est de 54.1 kg/h (simulation 8). Dans ces conditions de fonctionnement, une variation du débit de recycle n'aura aucun impact sur la conversion.

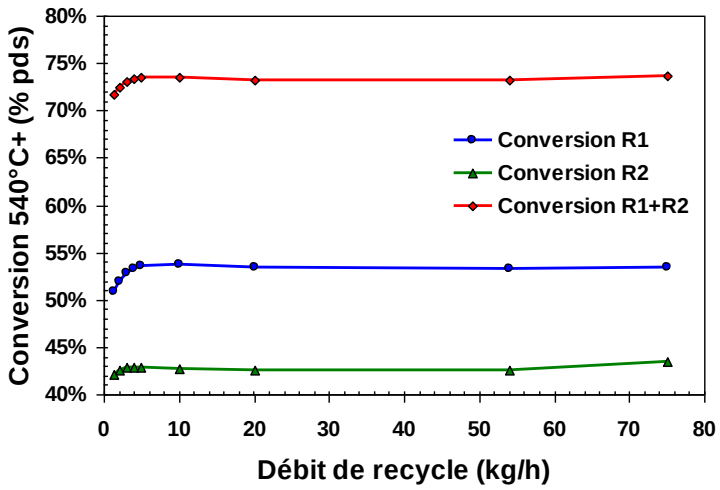


Figure 5-34 : Effet de la conversion 540°C+ par rapport à la variation du débit de recycle.

Deux simulations ont été réalisées avec deux débits de recycle : un très faible (simulation 3) et un très fort (simulation 9). D'après la Figure 5-35, lorsque le débit de recyclage est faible, le taux de rétention du solide dans le réacteur est à sa valeur maximale (le taux de rétention maximal du solide

dans le réacteur a été fixé à 0.6 valeur typique d'un lit fixe). Ainsi, le solide n'occupe que le tiers du réacteur. Le réacteur peut alors être considéré comme un lit fixe. En revanche, dans la Figure 5-36 représentant les taux de rétention gaz, liquide et solide de la simulation 9, l'expansion du solide dans le réacteur est importante. Ceci s'explique par l'utilisation d'un très fort débit de recycle, ce qui conduit le solide à occuper tout le volume du réacteur. Dans ce cas le taux de rétention solide est faible (ε_s=0.2).

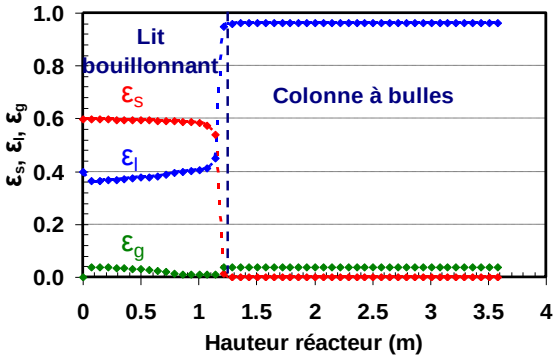


Figure 5-35 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 3 kg/h.

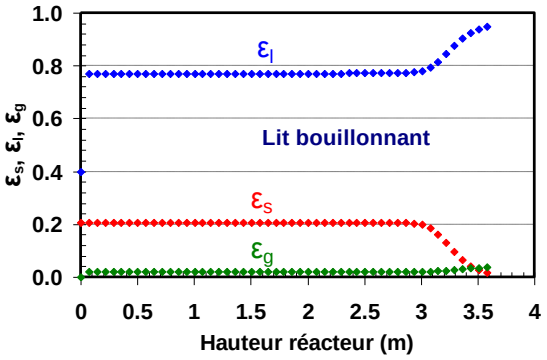


Figure 5-36 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 75 kg/h.

Une comparaison de la solubilisation de l'hydrogène dans le liquide ainsi que sa consommation a été effectuée pour les deux simulations. Dans la première simulation la zone réactionnelle (zone triphasique) est petite avec une très grande concentration de catalyseur. La consommation d'hydrogène est alors importante dans cette zone. Ceci explique l'écart important observé dans la Figure 5-38 entre la pression partielle d'hydrogène et la pression partielle d'hydrogène à l'interface gaz/liquide (12 bars). A la sortie de la zone réactionnelle, l'équilibre gaz/liquide est rapidement atteint en raison de l'arrêt des réactions.

Il est intéressant de comparer le transfert gaz/liquide du réacteur à lit bouillonnant et du réacteur à lit fixe. Comparaison faite de manière simplifiée car en réalité les 2 procédés utilisent des catalyseurs différents. Deux simulations (A et B) ont été effectuées en variant le coefficient de transfert. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau 5-19. Dans la simulation A, le coefficient de transfert correspond à celui pris en compte pour le réacteur à lit bouillonnant (k_la = 0.05 s^{-1}) alors que celui de la simulation B correspond au coefficient de transfert dans un réacteur à lit fixe (k_la = 0.005 s^{-1}).

	Simulation A	Simulation B
Température (°C)	T_{base}+20	T_{base}+20
Pression (bar)	160	160
Débit massique (kg/h)	1.35	1.35
Débit massique du recycle (kg/h)	3	3
Taux de recycle	2.2	2.2
Débit volumique d'H_2 (Nl/h)	1100	1100
Coefficient de transfert gaz/liquide (s^{-1})	0.05	0.005

Tableau 5-19 : Conditions opératoires du 1er réacteur pour les simulations A et B avec différents coefficients de transfert gaz/liquide.

On remarque clairement que le fonctionnement en lit fixe dégrade les performances en terme de transfert gaz-liquide. En effet, dans la Figure 5-37, on remarque la très grande différence entre la pression partielle d'hydrogène et la pression partielle d'hydrogène à l'interface gaz/liquide (35 bars) dans le cas d'un coefficient de transfert gaz/liquide de 0.005 s^{-1}. De plus à la sortie de la zone réactionnelle, l'équilibre gaz/liquide n'est pas atteint alors qu'il est parfaitement atteint dans le d'un fonctionnement en lit fluidisé.

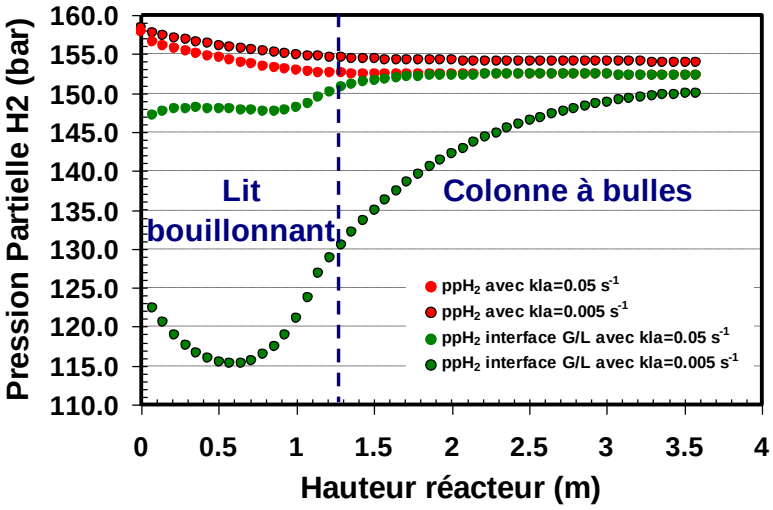


Figure 5-37 : Taux de rétention gaz, liquide et solide le long du 1er réacteur pour des coefficients de transfert gaz/liquide de 0.05 et 0.005 s^{-1}.

Revenons à la comparaison précédente. A l'inverse du cas de la simulation 3, dans la simulation 9 (Figure 5-39) l'expansion du solide est importante, due au fort débit de recycle. La réaction se produit dans la totalité du réacteur. L'équilibre gaz/liquide n'est alors pas atteint, même à la sortie du réacteur, étant donné que les réactions ont lieu tout le long du réacteur.

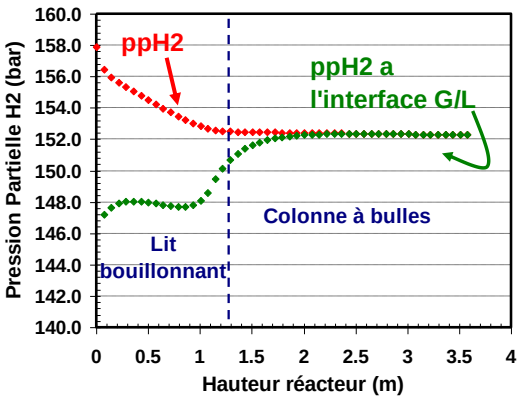


Figure 5-38 : Pression partielle de l'hydrogène le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 3 kg/h.

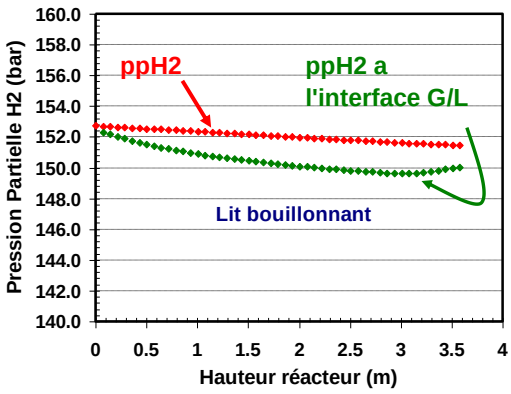


Figure 5-39 : Pression partielle de l'hydrogène le long du 1er réacteur pour un débit de recycle de 75 kg/h.

En augmentant le débit de recycle, le réacteur passe d'un fonctionnement piston à un fonctionnement parfaitement agité. En effet, pour la simulation 3, la concentration de la coupe VR le long du

premier réacteur varie (Figure 5-40). Elle passe de 1010 à 875 mol/m^3 dans la zone réactionnelle alors que dans la simulation 9, le profil de concentration est constant tout le long du réacteur (Figure 5-41) du au fort mélange dans le réacteur causé par le débit de recycle considéré.

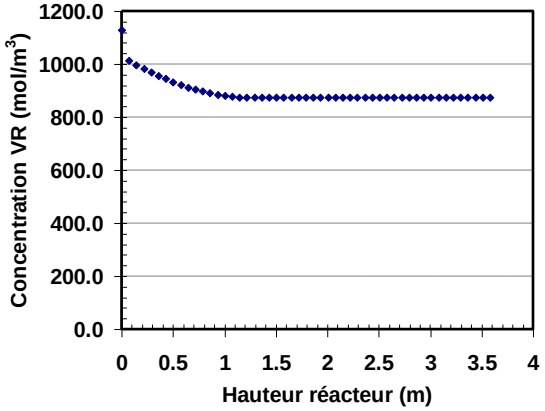


Figure 5-40 : Profil de concentration de la coupe VR pour un débit de recycle de 3 kg/h dans le 1er réacteur.

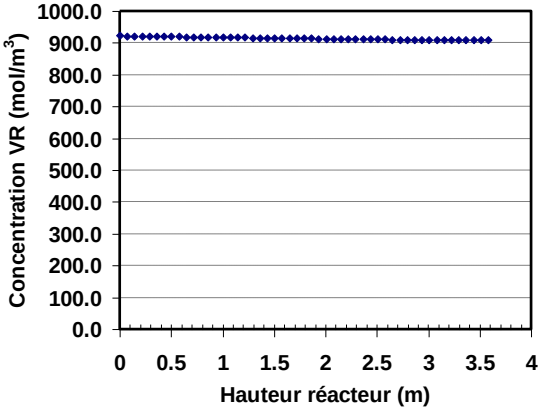


Figure 5-41 : Profil de concentration de la coupe VR pour un débit de recycle de 75 kg/h dans le 1er réacteur.

5.9 Conclusion

Dans ce chapitre, la première étape de la méthodologie de stabilité thermique des réacteurs a été effectuée. Un modèle de réacteur exhaustif de l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes a été développé. Le modèle prend en compte la complexité de la charge à travers un regroupement par coupes défini par rapport à la température d'ébullition des molécules. La teneur en hydrogène de chaque coupe est calculée par rapport au ratio H/C expérimental. De plus, une distinction au sein de chaque coupe est réalisée pour tenir compte de leur aromaticité. Cette distinction a été obtenue par les données expérimentales de la caractérisation SARA de la charge. Au total, neuf coupes ont été prises en compte dans un modèle cinétique représentant quatorze réactions avec une stœchiométrie pour chacune d'elle afin de respecter à la fois les bilans massiques et les bilans molaires. Cette stœchiométrie est une conséquence du nombre moyen de carbone et d'hydrogène pris en compte pour chaque coupe. L'objectif de cette démarche est de prédire de manière satisfaisante la consommation d'hydrogène des réactions car cette grandeur est directement liée au dégagement de chaleur. L'étude de la stabilité thermique de l'unité pilote sera d'autant plus fiable si la consommation d'hydrogène est bien prédite.

Une description aussi fidèle que possible du fonctionnement du réacteur à lit bouillonnant a été effectuée. Ainsi, le modèle hydrodynamique prend en compte l'expansion du solide dans le réacteur par rapport aux débits de gaz et de liquide. Le rétro-mélange du gaz et du liquide a été modélisé au travers des coefficients de dispersion axiale déterminés par traçage radioactif aux conditions réactionnelles. Le taux de rétention du gaz dans le réacteur a été modélisé en utilisant le modèle de Krishna adapté par Schweitzer et al. au réacteur à lit bouillonnant. Les transferts de matière et de chaleur ont été également considérés. Le modèle du double film a été appliqué pour le transfert gaz/liquide alors que les limitations diffusionnelles liquide/solide ont été prises en compte dans les constantes cinétiques. Le transfert de chaleur à travers la paroi du réacteur a été également pris en compte. Le comportement thermique de la couche d'air au contact de la paroi et des coquilles chauffantes a été déterminé par un bilan thermique, afin de bien décrire le transfert de la chaleur entre le réacteur, les co-

quilles chauffantes et l'extérieur. Le séparateur inter-étage a été modélisé pour représenter le fonctionnement de l'unité pilote et pouvoir ainsi valider le modèle par rapport aux données expérimentales.

Un bon accord entre le modèle et les données expérimentales a été obtenu pour la condition 6 du test pilote. Les autres conditions n'ont été utilisées que pour la validation du modèle (comparaison des résultats expérimentaux par rapport aux résultats des simulations). Nous avons trouvé un excellent accord entre calculs et résultats expérimentaux, aussi bien les prédictions des conversions de la fraction 540°C+, les structures de rendements et les consommations d'hydrogène, ceci pour chaque point expérimental. Sur la base de ces résultats, nous considérons que le modèle est validé et peut être utilisé comme socle pour l'étude de stabilité thermique. Ceci sera décrit au cours du prochain chapitre.

6 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité pilote

La méthodologie de stabilité thermique des réacteurs sera appliquée à l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes. Elle repose sur trois étapes principales. Tout d'abord, les courbes des états stationnaires sont déterminées en fonction des paramètres du procédé. Pour cela il a été nécessaire de développer un modèle de réacteur de l'unité pilote calé et validé par rapport aux données expérimentales. Une première zone d'instabilité est alors définie, elle représente la zone de multiplicité des états stationnaires délimitée par les points limites. Ensuite, l'étude de la stabilité de ses états stationnaires est effectuée à travers la détermination des valeurs propres de la matrice Jacobienne. L'étude des valeurs propres permet de confirmer ou d'élargir la zone d'instabilité trouvée précédemment. Un état stationnaire est instable si la partie réelle de l'une des valeurs propres du Jacobien devient positive. Enfin, en combinant les deux études, des cartographies de stabilité représentant les paramètres du procédé en fonction de la température moyenne dans le réacteur sont obtenues (cf chapitre 3).

La méthodologie a été appliquée au premier réacteur de l'unité pilote. Ce réacteur est susceptible de subir un emballement thermique vu qu'il représente le plus haut niveau de conversion entre les deux réacteurs. D'ailleurs, ce fut le cas expérimentalement lors du test utilisé pour le calage du modèle.

6.1 Calcul des courbes des états stationnaires

La première étape consiste à déterminer le lieu des états stationnaires. Dans le chapitre 3, trois méthodes de calcul des courbes des états stationnaires ont été présentées : la méthode de continuation naturelle, la méthode de régulation et la méthode de continuation paramétrée. Pour l'étude du réacteur pilote la méthode de régulation a été privilégiée pour déterminer le lieu des états stationnaires par sa simplicité et surtout sa rapidité. Si nécessaire, la méthode de continuation paramétrée sera mise en œuvre si nous rencontrons des multiplicités des états stationnaires sur l'axe des ordonnées. La méthode de continuation naturelle, quant à elle, n'a pas été utilisée car elle tombe en défaut aux points limites.

La méthode de régulation est effectuée par le système de chauffe composé de huit coquilles chauffantes. L'état stationnaire a été déterminé par l'équation dynamique de régulation (Équation 6-1) représentant le système de chauffe. Celui-ci est atteint quand la température de chaque thermocouple (T_w) est égale à la température de consigne (T_{set}) (cf section 5.7.2).

$$\frac{dOV}{dt} = K \cdot \left(T_{set_i} - T_{w_i}\right) - \tau_i \cdot \frac{dT_{w_i}}{dt} \qquad \textbf{Équation 6-1}$$

Pour rechercher l'ensemble des états stationnaires, une méthode de continuation est alors appliquée en incrémentant la valeur de la température de consigne (T_{set}) pour chaque thermocouple dans l'Équation 6-1. Il faut noter que chaque coquille est indépendante et régule selon la température indiqué par son thermocouple associé. Tant que la température de consigne est différente de la température maximale pouvant être atteinte par chaque coquille chauffante, le système régule afin d'atteindre la consigne ; une fois la consigne atteinte, la régulation ne varie plus.

Le dégagement de chaleur par les réactions exothermiques est un élément important à prendre en compte. En effet, si l'exothermie de la réaction est tellement importante qu'elle augmente localement la température du réacteur, la coquille qui contrôle ce point chaud n'arrive plus à réguler et maintenir la température de consigne (coquille « éteinte »). Dans ce cas, même si les autres coquilles chauf-

fantes sont encore régulées, il sera impossible d'atteindre le point stationnaire souhaité (isotherme). Nous avons considéré que dans ce cas de figure où le système de régulation ne fonctionne plus correctement les états stationnaires atteints ne sont pas représentatifs du fonctionnement de l'unité pilote et ont été écartés de l'étude. Ils seront désignés dans les cartographies de stabilité comme des zones de « Perte de Régulation ».

Pour assurer le bon fonctionnement du système de régulation une optimisation des paramètres K et τ_i de l'Équation 6-1 a été effectuée. Une bonne optimisation de ces paramètres signifie une régulation fiable et stable. Une étude de stabilité du système de régulation a alors été réalisée afin d'estimer les valeurs des paramètres K et τ_i pour un fonctionnement stable du système de régulation. L'étude sera effectuée par rapport à un état stationnaire donné. Les paramètres et les conditions opératoires de cet état stationnaire sont donnés par le tableau ci dessous.

Conditions opératoires	**Valeur**
Température (°C)	420
Composition charge (RSV/HCO) (%pds)	100/00
Pression (bar)	160
Débit de charge (kg/h)	1.3525
Débit hydrogène (Nl/h)	1100
Débit de recycle (kg/h)	54.1

Tableau 6-1 : Conditions et paramètres opératoires de l'état stationnaire pour l'étude de stabilité du système de régulation.

Dans l'étude de stabilité du système de régulation, seul un des deux paramètres a été fixé et l'autre varié. Cette étude permet de trouver, par exemple, la gamme des valeurs du paramètre K acceptable pour une valeur donnée du paramètre τ_i afin d'assurer un fonctionnement stable du système de régulation et vice-versa. Des graphes de stabilité représentant la partie réelle des valeurs propres de la matrice Jacobienne en fonction du paramètre étudié sont tracés. Le système de régulation est alors stable quand la valeur propre réelle est négative pour une valeur donnée de ce paramètre.

Dans un premier temps, la valeur du paramètre τ_i a été fixée à 1 alors que le paramètre K a été varié. La Figure 6-1 représente la partie réelle de la valeur propre la plus grande lors de la variation du paramètre K. Ce paramètre a été varié entre 0 et 3. Dans la figure, avec la valeur du paramètre τ_i fixé, le système de régulation est stable pour une valeur de K inférieure à 2.2. Au delà de cette valeur le système de régulation est instable. La même étude a été réalisée mais en fixant cette fois le paramètre K à 10 et variant le paramètre τ_i. La Figure 6-2 représente les valeurs propres en fonction du paramètre τ_i. Ce dernier a été varié entre 0 et 10. D'après la figure les valeurs propres réelles deviennent négatives pour un τ_i supérieur à 4.5. Pour avoir un système de régulation stable pour la valeur de K choisie, la valeur du paramètre τ_i doit alors être supérieure à 4.5.

Cette étude nous a permis de sélectionner les paramètres de régulation adaptés pour un bon fonctionnement du système et une bonne détermination des états stationnaires.

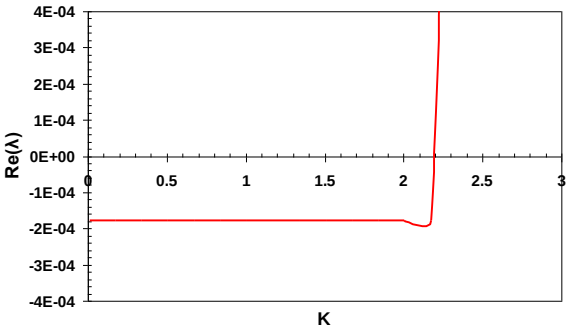


Figure 6-1 : Stabilité du système de régulation par rapport au paramètre "K".

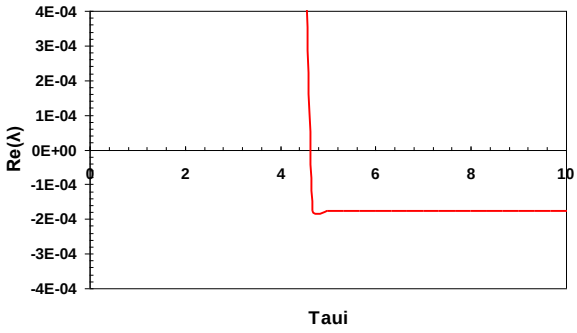


Figure 6-2 : Stabilité du système de régulation par rapport au paramètre "τ_i".

En se basant sur le résultat de l'étude de stabilité du système de régulation de la Figure 6-1, une simulation dynamique a été effectuée afin de vérifier l'adéquation des paramètres de régulation choisis. Partant des conditions opératoires du Tableau 6-1, le paramètre τ_i a été fixé à 1 alors que le paramètre *K* a été varié pendant la simulation. La Figure 6-3 représente la variation de la température moyenne dans le réacteur en fonction du temps lors de la variation du paramètre *K*. La valeur du paramètre *K* a été augmentée graduellement au cours du temps (trait en vert dans la figure). Entre 0.5 et 2.5, la température moyenne dans le réacteur est constante (trait en bleu dans la figure) et le système de régulation fonctionne parfaitement. Une légère oscillation de la température moyenne est observée pour une valeur de *K* supérieure à 2.5 (à l'endroit de l'intersection des deux traits rouges en pointillé dans la figure) et s'amplifie de plus en plus quand la valeur de *K* augmente (de 2.5 à 10). Le système de régulation n'est alors plus stable et la température moyenne de consigne dans le réacteur ne peut plus être atteinte. La valeur du paramètre *K* égale à 1 permet de stabiliser le système et d'atteindre à nouveau la température de consigne (*Tav* = 420°C). Cette observation est en adéquation avec l'étude de la stabilité du système de régulation indiquant que le système de régulation est instable pour des valeurs du paramètre *K* supérieures à 2.3 avec un τ_i fixé à 1. Les profils de température de chaque thermocouple de la canne thermométrique lors de la variation du paramètre *K* sont donnés dans la section C.1 de l'annexe.

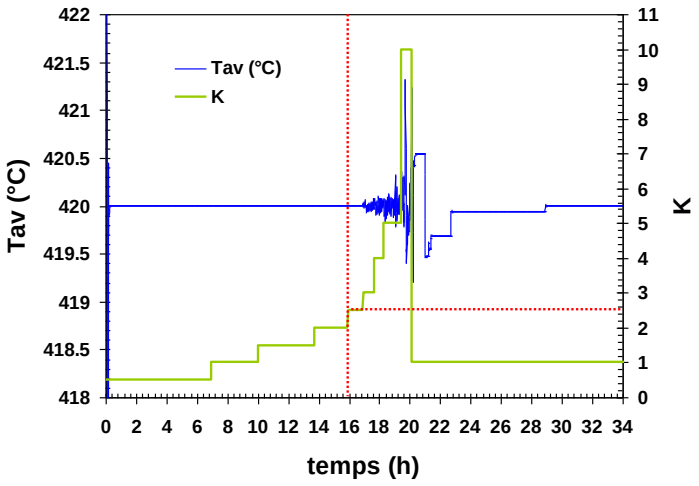


Figure 6-3 : Évolution de la température moyenne en fonction du temps lors du changement des paramètres de régulation.

6.2 Paramètres étudiés

Une large gamme de conditions opératoires couvrant bien plus que le domaine d'opération typique du procédé a été prise en compte pour la détermination des courbes des états stationnaires. Les paramètres opératoires sont donnés dans le Tableau 6-2. Chaque cas d'étude correspond à la variation d'un seul paramètre. Par exemple, dans le cas de l'étude de l'effet de la pression sur la stabilité thermique du réacteur, pour une pression donnée, la courbe des états stationnaires est déterminée pour des températures variant entre 300 et 600°C. Les autres paramètres tels que le débit de recycle, le débit d'hydrogène, etc. ont dans ce cas, une valeur fixe. Ensuite, le réseau des courbes des états stationnaires est déterminé pour la même gamme de température en variant la pression de 20 bars dans un intervalle de pression entre 80 et 240 bars.

La représentation graphique du réseau de courbes des états stationnaires sera tracée comme la température moyenne dans le réacteur (*Tav*) en fonction de la température de la température de paroi du réacteur (*Tc av*). Pour l'étude de la stabilité thermique du réacteur les paramètres clés qui ont été étudiés sont : la pression, le débit charge, le débit de recycle, et la composition de la charge. Les cas d'études par rapport aux autres paramètres cités dans le Tableau 6-2 se trouvent dans les sections C.6, C.7 et C.8 de l'annexe.

Paramètres	Gamme de variation
Pression (bar)	80 – 240
Débit de recycle (kg/h)	0 – 75
Débit d'hydrogène (Nl/h)	600 – 1500
Débit de charge (kg/h)	0.3525 – 2.3525
Composition de charge (RSV/HCO) (%pds)	100/00 – 00/100
Coefficient de transfert côté réacteur ($W/m^2/K$)	1 – 80
Coefficient de transfert côté air ($W/m^2/K$)	1 – 50

Tableau 6-2 : Variation des paramètres pour l'étude de stabilité du 1er réacteur.

6.3 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité pilote lors de la variation de la pression

Dans un premier temps, la stabilité thermique du premier réacteur a été étudiée par rapport à la pression dans le réacteur. Le réseau des courbes des états stationnaires a été déterminé en variant la pression entre 80 et 240 bars. La gamme de pression choisie couvre l'intervalle de pression dans lequel fonctionne le procédé (160 à 200 bars) et va même au delà pour obtenir le maximum d'information sur un large domaine de fonctionnement. Les courbes des états stationnaires ont été calculées pour des pressions variant de 20 bars en 20 bars. Elles sont présentées dans la Figure 6-5.

La zone de multiplicité des états stationnaires a ensuite été repérée ; cette zone, comme indiquée dans la Figure 6-4, est située entre les deux points limites A et B. Dans cette zone, trois états stationnaires existent pour les mêmes conditions opératoires dont un instable (l'état stationnaire I dans la figure) et deux stables à basse température (l'état stationnaire C dans la figure) et à haute température (l'état stationnaire H dans la figure). Une première zone d'instabilité est alors définie, elle correspond aux points limites dans les courbes des états stationnaires. Dans la Figure 6-5, pour chaque pression, les coordonnées des points limites (*Tav* et *Tc av*) sont repérées et reportées sur un diagramme représentant la température moyenne en fonction de la pression.

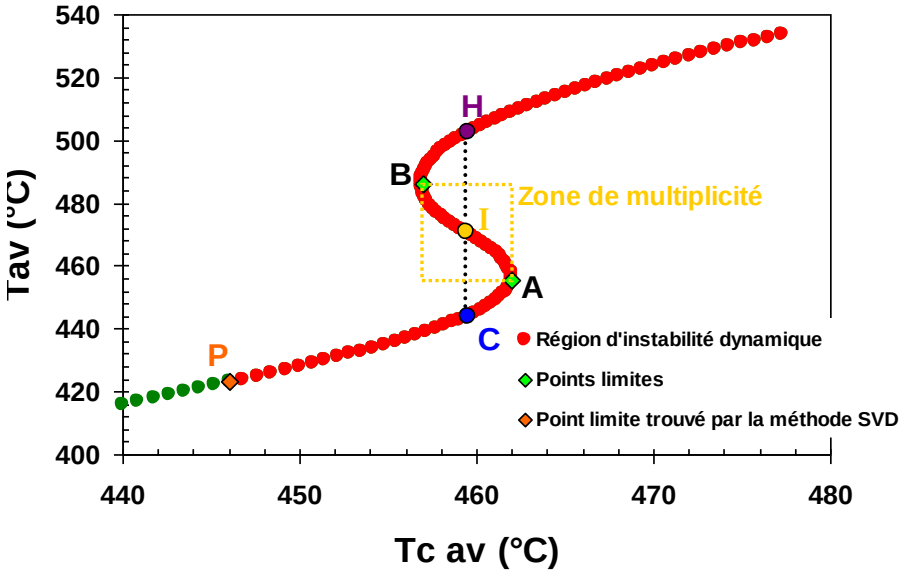


Figure 6-4 : Courbe des états stationnaires pour une pression de 160 bars.

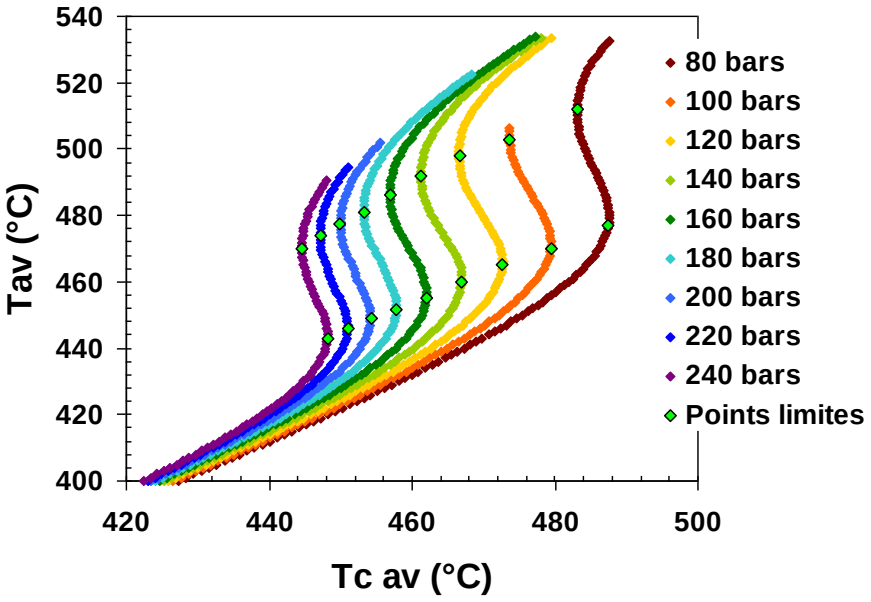


Figure 6-5 : Réseau des courbes des états stationnaires pour différentes pressions.

L'étude de la stabilité des états stationnaires a ensuite été effectuée par la méthode de perturbation (cf section 3.3.4). Les valeurs propres de la matrice Jacobienne ont ainsi été déterminées, la nouvelle zone d'instabilité correspond aux états stationnaires ayant la partie réelle positive. Cette zone d'instabilité dite "dynamique" correspond à la zone en rouge sur les courbes des états stationnaires de la Figure 6-6. D'après cette figure, cette zone est plus grande que la zone de multiplicité. Dans le cas du réacteur piston-dispersion évoqué précédemment (cf. section 3.4.2), quand la zone d'instabilité dynamique est plus grande que la zone de multiplicité, une partie des états stationnaires instables en dehors de la zone de multiplicité présentent des valeurs propres complexes alors que celles à l'intérieure de cette zone sont toutes réelles positives. Dans le cas du premier réacteur de l'unité pilote, après

l'étude du spectre des valeurs propres trouvées, il s'est avéré qu'elles sont toutes réelles positives même celles des états stationnaires en dehors de la zone de multiplicité. Une simulation dynamique de l'état stationnaire I de la Figure 6-4 a alors été effectuée afin de vérifier si la représentation graphique adoptée pour tracer les courbes des états stationnaires est bien adaptée. Lors de la simulation, quand l'état stationnaire est atteint, le système de régulation sera arrêté (annulant les paramètres de régulation). Dans le cas où la représentation graphique est appropriée, l'état stationnaire instable I (à *Tav* = 468°C) ne sera plus maintenu et le système convergera vers un autre état stationnaire, le point C (à *Tav* = 445°C), dans le cas où la température diminue dans le réacteur, ou le point H (à *Tav* = 502°C) dans le cas d'une élévation de température dans le réacteur. La Figure 6-7 représente l'évolution de la température moyenne dans le réacteur en fonction du temps lors de la simulation dynamique. De façon étonnante, après l'arrêt du système de régulation, la température moyenne diminue dans le réacteur et le système converge vers un état stationnaire (le point D de la figure) à 320°C. En reportant l'état stationnaire D sur la courbe de la Figure 6-8, on remarque qu'il ne correspond ni au point C ni au point H. Cette simulation nous a permis de conclure que la représentation graphique prise en compte n'est pas adaptée pour la détermination des points limites. En effet, la température moyenne de paroi (*Tc av*) n'est pas un paramètre, comme dans le cas de l'étude de stabilité du réacteur piston-dispersion, mais une variable. Elle est une conséquence de l'échange thermique entre la couche d'air, la paroi du réacteur et la puissance de chauffe ainsi que de la perte thermique au niveau des isolants. Les points limites repérés (*Tav*, *Tc av*) par cette représentation sont alors faux. Il est donc nécessaire de changer de représentation de façon à ce que les points limites dans une nouvelle représentation correspondent bien à des points d'échange de stabilité.

La tentative d'utiliser par exemple la chaleur générée par les coquilles chauffantes comme paramètre n'a pas été concluante. Dans cette représentation les courbes des états stationnaires changent de forme selon la coquille chauffante choisie. Les courbes sont illustrées dans la section C.2 de l'annexe.

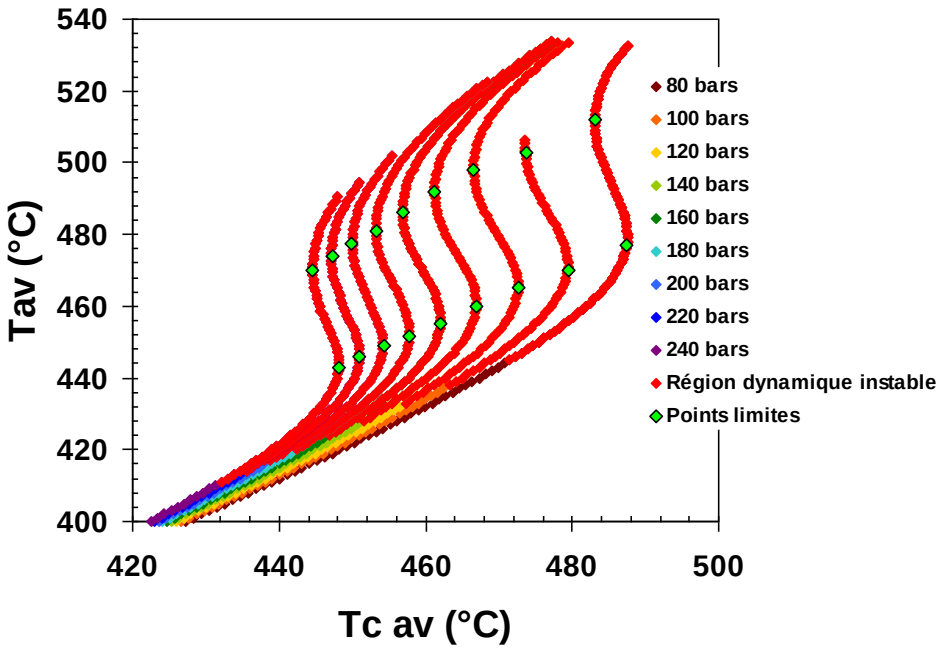


Figure 6-6 : Localisation des zones d'instabilité dynamique sur les courbes des états stationnaires.

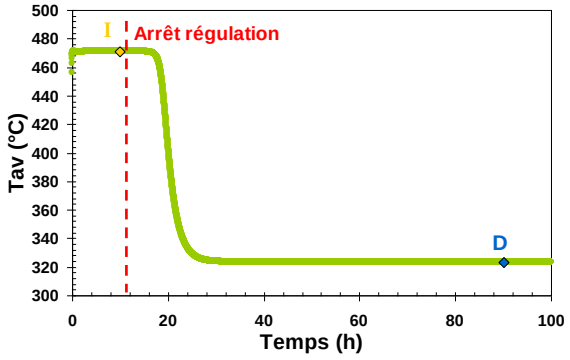


Figure 6-7 : Simulation dynamique de l'état stationnaire I.

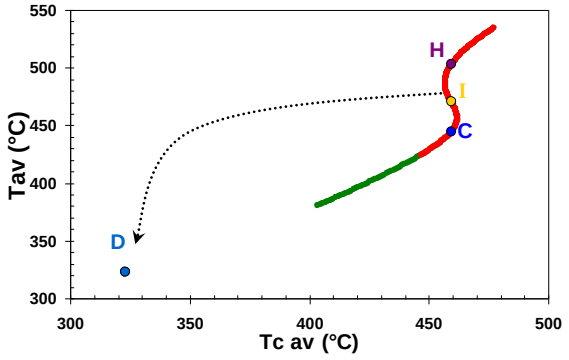


Figure 6-8 : Courbe des états stationnaires pour une pression de 160 bars.

Alors, la méthode de décomposition en valeurs singulières (ou la méthode SVD) décrite dans la section 3.3.2.2 a été utilisée. Cette méthode permet d'identifier la singularité de la matrice Jacobien correspondant à un point d'échange de stabilité. Un point d'échange de stabilité ou point limite dans le cas de la représentation graphique des courbes des états stationnaires, est identifié quand la valeur singulière d'un état stationnaire tend vers 0. Dans ce cas la matrice Jacobienne est singulière, car une valeur propre est nulle en ce point : de part et d'autre la valeur propre la plus grande (rappelons que les valeurs propres sont réelles pour ce procédé) change de signe. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne dépend pas des paramètres physiques, permettant de s'affranchir d'une représentation graphique de la courbe des états stationnaires.

Les valeurs singulières ont été calculées pour chaque état stationnaire de la courbe de la Figure 6-4. La Figure 6-9 représente la valeur singulière de chaque état stationnaire en fonction de la température moyenne dans le réacteur. Dans cette figure, le point d'échange de stabilité correspond au point P où la valeur singulière est nulle. Un seul point d'échange de stabilité a été repéré vu que la détermination des états stationnaires est limitée par la perte du système de régulation. Les coordonnées de ce point (*Tav*, *Tc av*) ont été repérées et reportées sur la courbe des états stationnaires de la Figure 6-4. Ce point correspond au début de la zone d'instabilité dynamique concluant ainsi que cette dernière et la zone de multiplicité des états stationnaires sont confondues. Ce résultat est en accord avec le fait que les valeurs propres de la matrice Jacobienne sont toutes réelles dans cette zone. Par la suite la détermination des points d'échange de stabilité sera effectuée par la méthode SVD.

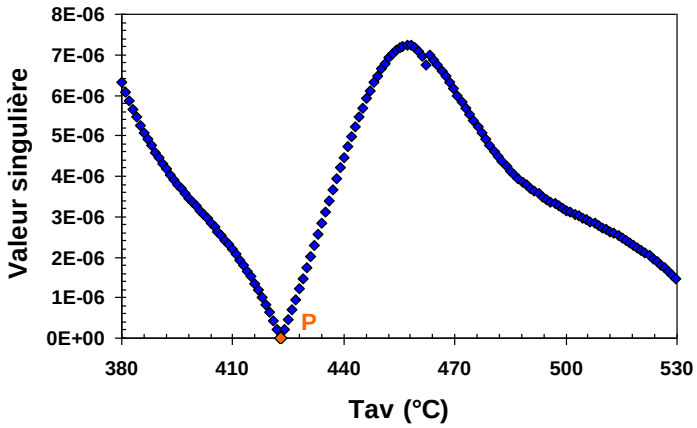


Figure 6-9 : Détermination des valeurs singulières pour chaque état stationnaire en fonction de sa température moyenne.

La dernière étape de l'étude de stabilité a consisté à construire les cartographies de stabilité. La valeur du paramètre étudié (dans ce cas c'est la valeur de la pression de 160 bars) ainsi que la température moyenne des points limites et des points délimitant la zone d'instabilité dynamique ont été reportés sur la cartographie.

Dans les courbes des états stationnaires étudiées, les zones de multiplicité et d'instabilité dynamique sont les mêmes. La zone d'instabilité sera alors unique et sera nommée "Région instable". La Figure 6-10 représente la cartographie de stabilité du réacteur par rapport à la pression en fonction de la température moyenne dans le réacteur. La zone en bleu de la figure représente la région de fonctionnement stable du réacteur, la zone en rouge la région instable du réacteur et la zone en gris la région où le système de régulation ne fonctionne plus correctement. Comme évoqué précédemment, les états stationnaires de la zone grise peuvent être calculés par une autre méthode mais cette étape n'a pas été effectuée car les états stationnaires calculés correspondent aux zones de « Perte de Régulation ».

Dans cette figure, en partant d'une pression de 80 bars à une pression de 240 bars, la zone de stabilité diminue. Le domaine de température dans lequel le réacteur a un fonctionnement stable se réduit de 35°C. L'augmentation de la pression dans le réacteur favorise la solubilisation de l'hydrogène dans le liquide, se traduisant ainsi par une augmentation des vitesses de réactions dans le réacteur et donc un dégagement de chaleur plus important étant donné que les réactions sont exothermiques.

Comme évoqué précédemment, le réacteur de l'unité pilote fonctionne à des températures variant entre 400 et 430°C et des pressions entre 160 et 200 bars. Cette zone de fonctionnement est représentée par le carré en pointillé rouge dans la Figure 6-10. Dans cette zone, le réacteur peut présenter un fonctionnement stable ou instable selon la température et la pression prises en compte dans le réacteur. A des conditions opératoires proches de la limite des régions stable/instable, en absence d'un système de régulation, une perturbation du système peut conduire à un emballement thermique ou à des conditions défavorables pour la conversion ainsi que les performances du réacteur. Il est alors nécessaire de bien contrôler le système et vérifier l'état de son fonctionnement sur la cartographie afin d'éviter tout disfonctionnement du réacteur.

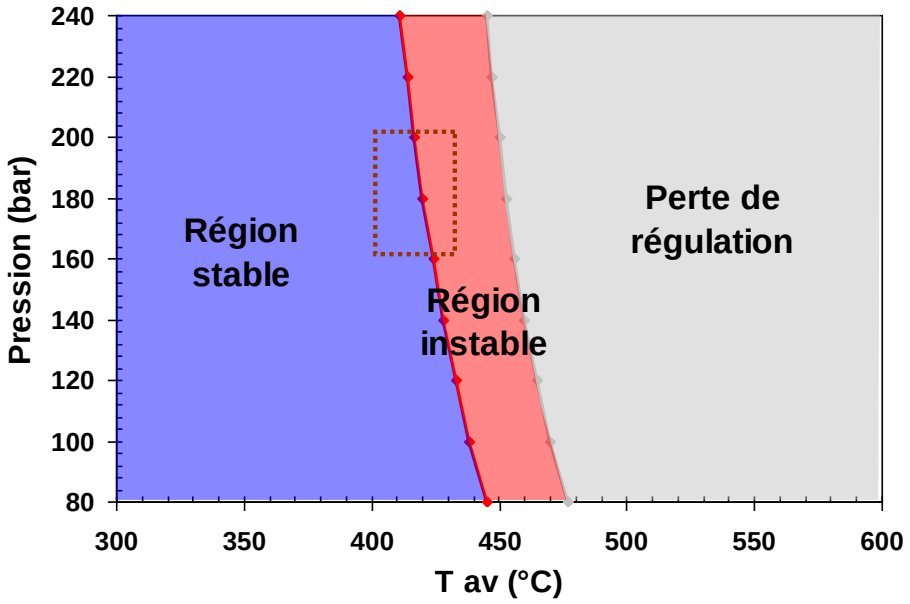


Figure 6-10: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression avec une charge RSV/HCO de 100/00.

Les perturbations du système peuvent être suivies en les projetant sur un diagramme de phase et en regardant seulement les coordonnées des vecteurs projetés. Le déplacement de la perturbation suit la direction des vecteurs propres (par ordre croissant). Si l'état stationnaire est stable, la dernière direction suivie par la perturbation est celle correspondant à la valeur propre la plus proche de 0.

Pour illustrer cela, quatre simulations ont été effectuées. Un état stationnaire stable correspondant à une température moyenne de 400°C et 160 bars a été perturbé aléatoirement (toutes les variables du modèle ont été perturbées). L'évolution des perturbations est montrée dans le diagramme de phase de la Figure 6-11 qui représente la concentration de la coupe VR en fonction de la température du réacteur à une tranche donnée. On remarque que toutes les perturbations sont très différentes et sont atténuées au cours du temps en suivant tout d'abord des trajectoires indépendantes l'une de l'autre pour ensuite avoir des trajectoires parallèles avant de suivre la direction du vecteur propre correspondant à la valeur propre la plus grande (trait jaune dans la figure) pour atteindre de nouveau l'état stationnaire. Une explication plus détaillée sur l'évolution des perturbations d'un système bidimensionnel est donnée dans la section C.3 de l'annexe.

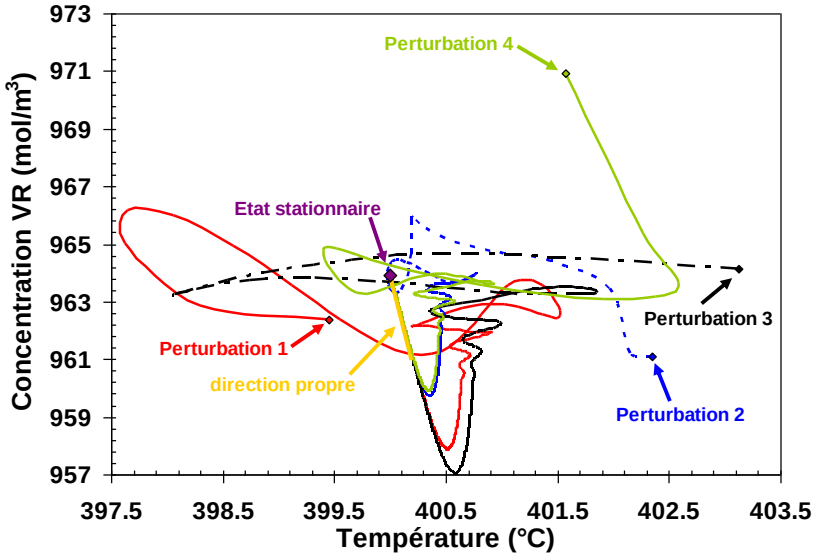


Figure 6-11 : Suivi de l'évolution des perturbations d'un état stationnaire stable du système dans un diagramme de phase.

La même cartographie de stabilité a été tracée en changeant le coefficient de transfert de chaleur au niveau des coquilles chauffantes (U_{air}) de 4 à 10 W/m^2/K. Ce changement favorise le transfert de chaleur du système au niveau des coquilles chauffantes justifiant ainsi le décalage de la zone d'instabilité dans la cartographie de la Figure 6-12 par rapport à celle de la Figure 6-10 où le coefficient de transfert de chaleur au niveau des coquilles chauffantes (U_{air}) est de 4 W/m^2/K. De plus, le système de régulation fonctionne pour des températures plus importantes qu'auparavant, l'évacuation de la chaleur générée par les réactions exothermiques étant plus importante.

La marge de température pour un fonctionnement stable du réacteur est augmentée de 20°C par rapport au cas précédent. Dans les conditions de températures et pressions du carré en pointillé rouge le fonctionnement du réacteur est stable. Il est instable seulement dans le cas de températures et de pressions élevées.

En augmentant la pression dans le réacteur de 80 à 240 bars le même effet est observé que précédemment, la gamme de température où le fonctionnement du réacteur est stable diminue de 35°C.

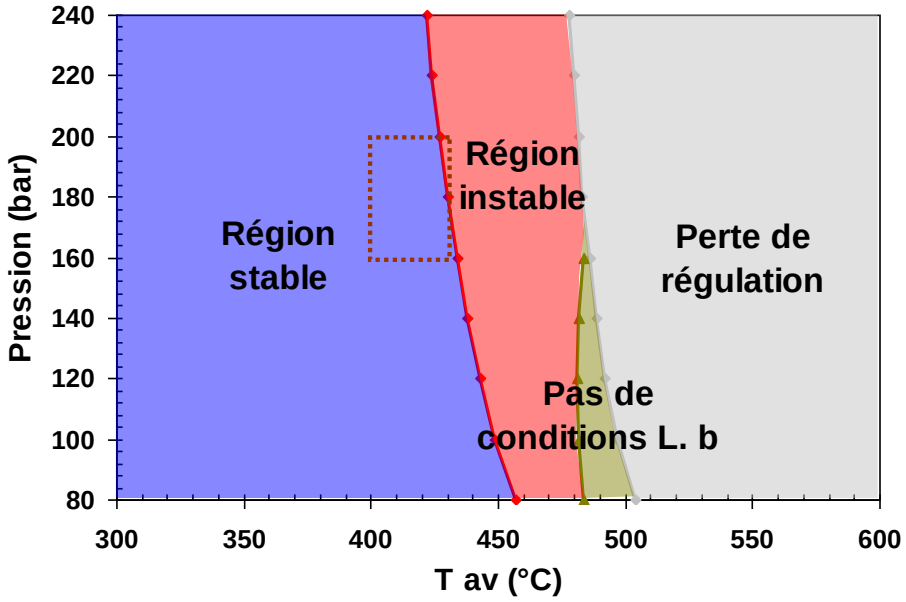


Figure 6-12 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression avec un coefficient de transfert côté air U_{air} =10 W/m²/K.

L'effet de la variation de la composition de la charge sur la stabilité du réacteur a été testé. Partant des mêmes conditions que celles de la cartographie de la Figure 6-12, la composition de la charge a été modifiée. La charge initialement utilisée est constituée à 100% de la charge RSV Oural. Dans ce cas d'étude, un mélange de la charge RSV Oural et HCO a été fait. La charge contient 85% poids de la charge RSV et 15% poids de la charge HCO. La cartographie de stabilité de la Figure 6-13 représente les domaines de stabilité/instabilité pour ce cas d'étude. Le même effet que précédemment est observé lors de la variation de la pression de 80 à 240 bars. Par contre, en passant d'une charge 100% Oural à un mélange contenant 15% de la charge HCO, la marge de température de fonctionnement sûr du réacteur a été diminuée de 10°C. Cela est dû à la forte aromaticité de la charge HCO par rapport à la charge Oural, le dégagement de chaleur par les réactions d'hydrogénation est beaucoup plus important.

La zone de fonctionnement du réacteur à lit bouillonnant représentée par le carré en pointillé dans la figure est divisée entre les régions stable et instable. Il faut donc vérifier les conditions opératoires lors du changement de la composition de la charge pour s'assurer de la stabilité du système après ce changement. Dans des conditions opératoires données, un fonctionnement stable du réacteur avec une charge 100% RSV Oural peut être instable avec une charge contenant 85% poids de la charge RSV et 15% poids de la charge HCO. En effet, en comparant le fonctionnement du réacteur à une température de 430°C et une pression de 180 bars pour les deux charges, on remarque que le réacteur est stable dans le premier cas (Figure 6-12) et instable (Figure 6-13) dans le second cas.

La zone en vert dans la cartographie correspond à la disparition de la phase liquide dans le réacteur. Dans ce cas les conditions de lit bouillonnant ne sont plus valables.

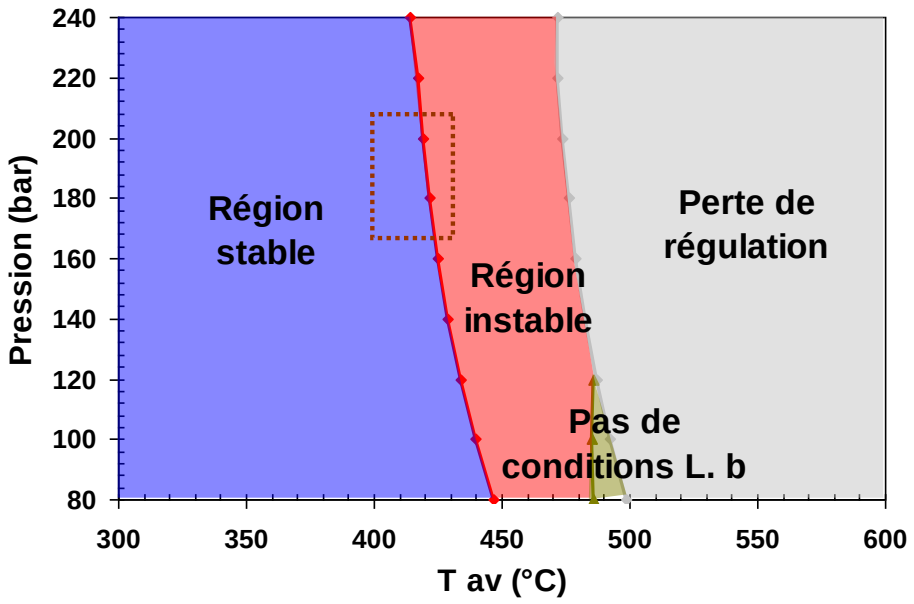


Figure 6-13: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression avec une charge RSV/HCO de 85/15 et un coefficient de transfert côté air U_{air} =10W/m²/K.

Après avoir présenté toute la démarche suivie pour l'étude de la stabilité thermique du premier réacteur par rapport à la pression, cette étude sera appliquée pour les autres paramètres opératoires mentionnés dans le Tableau 6-2. Seule la cartographie de stabilité sera présentée et commentée pour chaque paramètre étudié.

6.4 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité pilote lors de la variation du débit de charge

L'étude de la stabilité thermique du premier réacteur a été appliquée par rapport au débit de la charge, elle est présentée dans la cartographie de la Figure 6-14 schématisant le débit de charge en fonction de la température moyenne dans le réacteur.

D'après la figure, en augmentant le débit de charge de 0.35 et 2.35 kg/h dans le premier réacteur la zone de stabilité augmente de 16°C. L'augmentation du débit de charge favorise l'extraction de la chaleur par convection dans le réacteur. Plus l'extraction de chaleur est importante plus le réacteur est stable.

Le carré en pointillé dans la figure représente la zone de fonctionnement de l'unité pilote. Elle est comprise entre 1.15 et 1.55 kg/h pour le débit de charge et entre 400 et 430°C pour la température de fonctionnement du réacteur. Cette zone est divisée entre la région stable et instable, un simple changement de débit de charge peut alors modifier la zone de stabilité. En effet, dans les conditions de température de 424°C et de débit de charge de 1.35 kg/h, il suffit d'augmenter le débit de recycle de 0.1 kg/h pour stabiliser le réacteur initialement instable dans les conditions données. Cette cartographie est alors un bon outil pour définir les conditions opératoires pour un fonctionnement stable du réacteur.

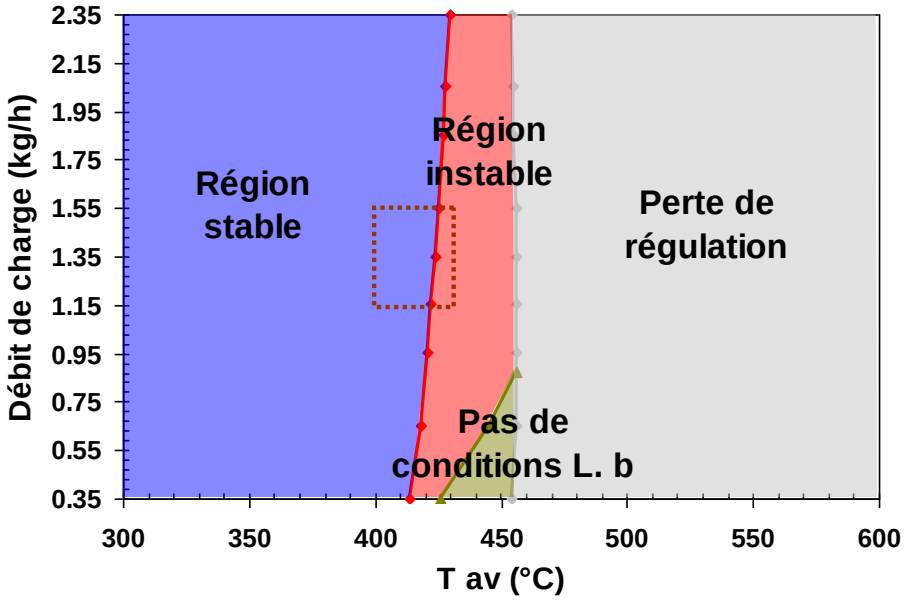


Figure 6-14 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de charge.

6.5 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité pilote lors de la variation du débit de recycle

L'étude de la stabilité thermique du premier réacteur a été effectuée par rapport au débit de recycle. Cette étude est importante étant donné que l'expansion du catalyseur dans le réacteur est assurée par le débit de recycle, les débits de charge et d'hydrogène à eux seuls ne sont pas suffisant pour assurer l'expansion souhaitée. Cette étude a été considérée pour un débit de recycle variant entre 0 et 75 kg/h car, comme expliqué précédemment, au delà de 75 kg/h le catalyseur est entrainé par le liquide en dehors du réacteur. La Figure 6-17 représente la cartographie de stabilité du réacteur par rapport au débit de recycle, elle décrit le débit de recycle en fonction de la température moyenne du premier réacteur. D'après la figure, en partant d'un très faible débit de recycle (0.1 kg/h) et en l'augmentant au fur et à mesure, la zone de stabilité diminue jusqu'à un débit de recycle de 20 kg/h et ne varie plus pour des valeurs supérieures à celle ci. L'intervalle de température où le fonctionnement du réacteur est stable diminue de 35°C lors de cette variation. Pour un débit de recycle nul, le réacteur est toujours en fonctionnement stable.

Le taux de recycle joue un rôle important sur la stabilité thermique du réacteur. Il est bien connu que pour un réacteur si le taux de recycle tend vers l'infini il aura un comportement proche du réacteur parfaitement agité. A l'inverse, un réacteur sans recycle tend vers un comportement piston. Dans le réacteur parfaitement agité la température est homogène. Dans le réacteur piston, un profil de température est observé dans le réacteur et la température à la sortie du réacteur est beaucoup plus importante qu'à l'entrée. La chaleur dégagée à la sortie du réacteur sera alors beaucoup plus importante que dans un réacteur parfaitement agité stabilisant ainsi le système.

Prenons l'exemple simple d'un réacteur piston monophasique isotherme et considérons une expression du 1er ordre r=k.C.

Le bilan de matière dans le réacteur piston monophasique avec une cinétique d'ordre 1 s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -k \cdot C$$ **Équation 6-2**

Le bilan thermique du réacteur piston est donné par l'équation suivante :

$$-\rho \cdot Cp \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = k \cdot C \cdot (-\Delta H)$$ **Équation 6-3**

Le profil de température a été calculé le long du réacteur, il est représenté dans la Figure 6-15. Toutes les données nécessaires pour le calcul du profil de température et des variables figurent dans le Tableau C.4-1 de la section C.4 de l'annexe. D'après la figure, la température d'entrée du réacteur est de 200°C alors que celle de sortie est de 298°C avec une température moyenne de 224°C dans le réacteur. En se référant au profil de concentration de la Figure 6-16, la conversion atteinte dans le réacteur est de 65%. Elle est calculée par la relation suivante :

$$\chi = \frac{C - C_0}{C_0}$$ **Équation 6-4**

La chaleur dégagée à la sortie du réacteur est donnée par la relation suivante :

$$Q = F \cdot \rho \cdot Cp \cdot (\Delta T)$$ **Équation 6-5**

La chaleur dégagée par le système est alors de 98.91 kW. Elle sera comparée à celle d'un réacteur parfaitement agité fonctionnant à même conversion que le réacteur piston considéré. La température de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité a été alors calculée pour une même conversion que celle du réacteur piston. La conversion du réacteur parfaitement agité est donnée par la relation suivante :

$$\chi = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau}$$ **Équation 6-6**

La température nécessaire pour obtenir la même conversion que le réacteur agité est alors de 250°C. Après avoir calculé la température de fonctionnement du réacteur parfaitement agité pour une même conversion, la chaleur dégagée par ce réacteur peut alors être calculée. En utilisant l'Équation 6-5, la chaleur dégagée a une valeur de 50.5 kW.

En comparant les chaleurs dégagées par les deux réacteurs, on remarque que celle pour le réacteur piston est plus importante que celle du réacteur parfaitement agité vérifiant ainsi que le réacteur piston est plus stable que le réacteur parfaitement agité.

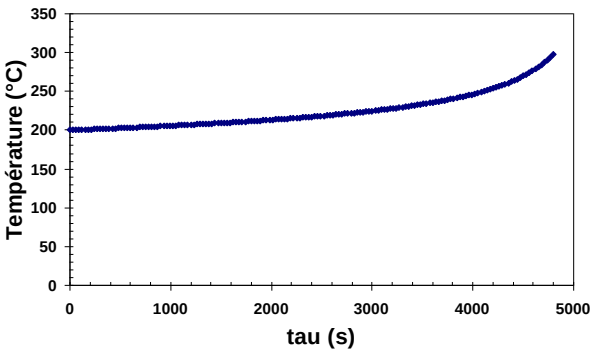


Figure 6-15 : Profil de température le long du réacteur.

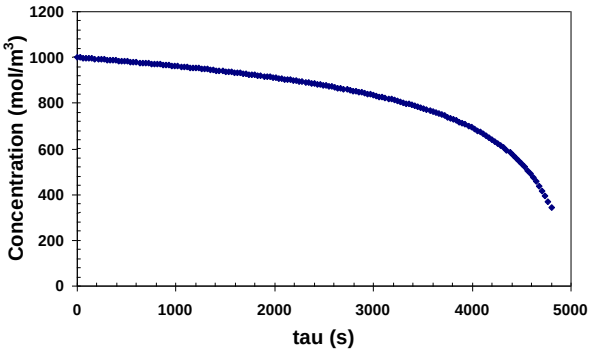


Figure 6-16 : Profil de concentration le long du réacteur.

Dans le réacteur de l'unité pilote, en partant d'un débit de recycle nul à un débit de recycle de 75 kg/h il y a passage de condition piston à parfaitement agité justifiant ainsi la diminution de la zone de stabilité quand le débit de recycle augmente. D'après la cartographie de stabilité de la Figure 6-17, au delà d'un débit de recycle de 20 kg/h, la zone de stabilité devient constante avec l'augmentation du débit de recycle. Le réacteur a alors atteint un fonctionnement parfaitement agité et la chaleur dégagée par le système reste constante. Il est alors important de bien réglé le débit de recycle de façon à assurer une bonne expansion du lit et ne pas limiter le domaine de température de fonctionnement du réacteur. Dans le test de l'unité pilote, le débit de recycle est de 54.1 kg/h. Une légère variation de sa valeur n'aura aucun effet sur la stabilité du réacteur. Il faudra diminuer sa valeur en dessous de 10 kg/h pour pouvoir fonctionner dans des conditions stables tout le long du domaine de température de l'unité pilote compris entre les deux traits en pointillé marron.

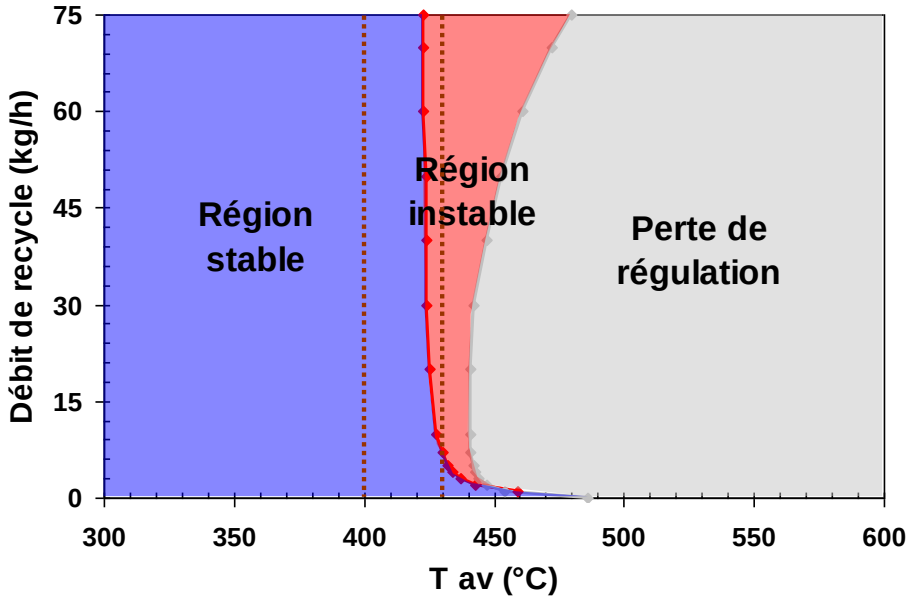


Figure 6-17: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de recycle.

6.6 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité pilote lors de la variation de la composition de la charge

Dans ce paragraphe l'étude de la stabilité thermique du premier réacteur a été appliquée par rapport à la composition de la charge. Dans le test de l'unité pilote, la charge traitée est formée d'un mélange d'une charge Oural et d'une charge HCO en partant d'une charge constituée de 100% de la charge Oural (RSV/HCO – 100/00) à un mélange de 85% poids de la charge Oural et 15% poids de la charge HCO (RSV/HCO – 85/15). L'étude de la stabilité thermique du premier réacteur par rapport à la variation de la composition de la charge a été effectuée en partant d'une charge formée de 100% de la charge Oural (RSV/HCO – 100/00) à une charge formée de 100% de la charge HCO (RSV/HCO – 00/100).

La Figure 6-19 représente la cartographie de stabilité par rapport à la composition de la charge. Elle décrit la composition de la charge en fonction de la température moyenne du premier réacteur. L'axe des ordonnées correspond au pourcentage massique de la charge Oural dans la charge traitée. D'après la figure, en passant d'une charge 100% Oural à une charge 100% HCO, la zone de stabilité

diminue. La température maximale permise pour un fonctionnement stable du réacteur avec une charge 100% Oural est de 424°C alors qu'elle est de 394°C lors du fonctionnement avec une charge 100% HCO. L'intervalle de température où le fonctionnement du réacteur est stable diminue alors de 30°C. Cela est dû à la forte aromaticité de la charge HCO avec un rapport H/C très faible de 6.5% poids. Cette charge va consommer beaucoup plus d'hydrogène pour être convertie que la charge Oural, qui a un rapport H/C beaucoup plus élevé (10.83% poids). La consommation d'hydrogène a été calculée lors de la variation de la composition de la charge traitée. Les conditions opératoires sont les mêmes dans tous les cas (elles sont données dans le Tableau C.5-2 de la section C.5 de l'annexe), seule la composition de la charge a été variée.

La Figure 6-18 représente la consommation d'hydrogène dans le premier réacteur en fonction de la composition de la charge traitée, l'axe des abscisses représente le pourcentage massique de la charge RSV Oural dans la charge traitée. On remarque que la consommation d'hydrogène augmente en augmentant la proportion de la charge HCO dans la charge traitée. En passant d'une charge 100% Oural à une charge 100% HCO, la consommation d'hydrogène double. Le dégagement de chaleur sera plus important lors de la conversion des charges riches en HCO, ce qui explique alors la diminution de la région de stabilité lors de l'ajout progressif de la charge HCO à la charge traité.

L'intervalle de température de fonctionnement de l'unité pilote varie entre 400 et 430°C. Dans la Figure 6-19, cette zone de fonctionnement est comprise entre les deux traits en pointillé. Pour des charges composées de 100% à 40% de la charge Oural, la région de fonctionnement du lit bouillonnant est partagée entre région stable et instable. Cette cartographie est alors nécessaire afin de bien définir les températures de fonctionnement sûr du réacteur pour des compositions de charges données. Prenons comme exemple les charges prises en compte lors du test de l'unité pilote. Dans la cartographie de stabilité, en passant d'une charge formée de 100% poids de la charge Oural à une charge formée de 85% poids de la charge Oural, la région d'opération sûre de l'unité pilote diminue de 9°C. La température maximale de fonctionnement sûre pour une charge 100% Oural est de 424°C. A même température de fonctionnement et pour une charge à 85% poids de charge Oural, le réacteur est instable. Il faudra alors bien contrôler le réacteur et mettre des mesures de sécurité très sévères ou changer les conditions opératoires afin d'assurer un fonctionnement sûr du réacteur. Pour des compositions de charge à moins de 40% poids de charge Oural, le réacteur est instable dans l'intégralité de l'intervalle de température. La conversion de charges contenant une faible portion de la charge HCO est alors conseillée pour les températures de fonctionnement de l'unité pilote.

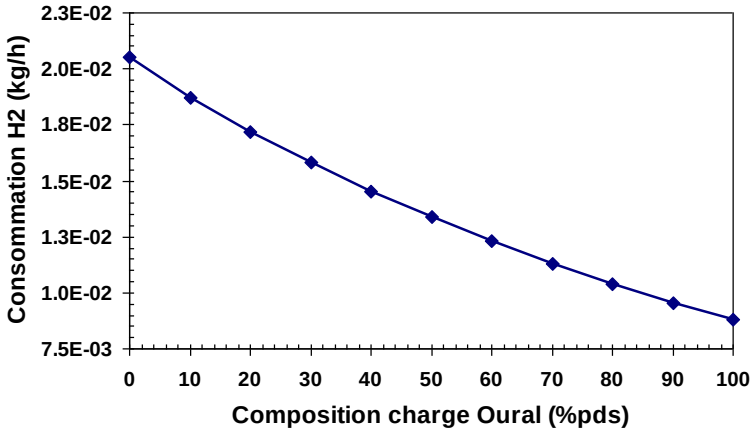


Figure 6-18 : Consommation d'hydrogène pour différentes compositions de charges.

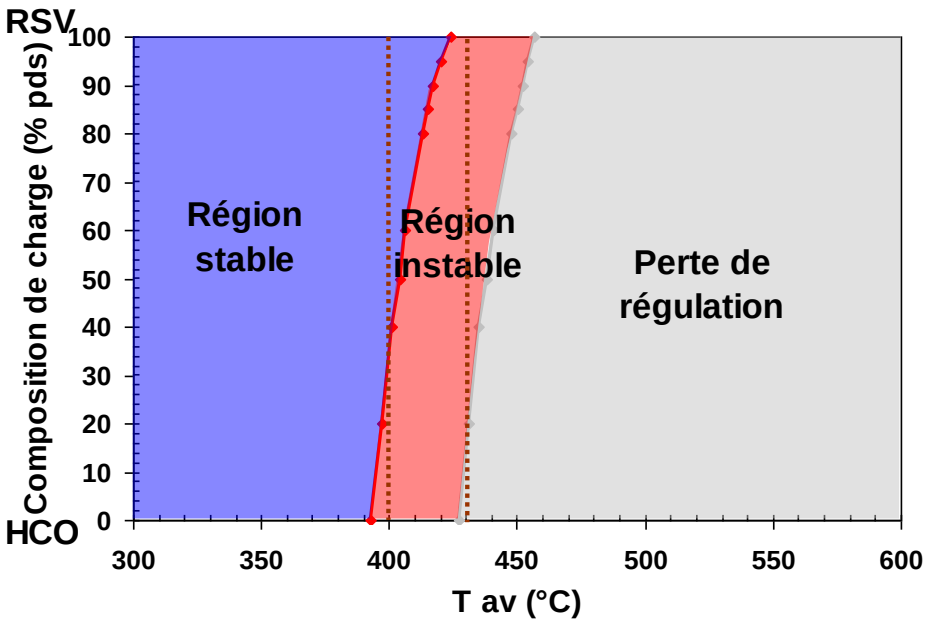


Figure 6-19: Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la composition de la charge avec un coefficient de transfert coté air U_{air}=4 W/m^2/K.

Les mêmes simulations ont été effectuées mais en augmentant le coefficient de transfert de chaleur des coquilles chauffantes (U_{air}) de 4 à 20 W/m^2/K. La Figure 6-20 représente la nouvelle cartographie de stabilité trouvée. D'après la figure, le même effet qu'auparavant est observé en passant d'une charge 100% RSV Oural à une charge 100% HCO : la zone de stabilité diminue. La gamme de température où le fonctionnement du réacteur est stable diminue dans ce cas de 34°C.

En augmentant la perte de chaleur au niveau des coquilles chauffantes, la région de fonctionnement stable du réacteur a été décalée vers la droite de 17°C, ce qui est tout à fait normal vu que l'accumulation de chaleur diminue dans le réacteur.

Dans la zone de température de fonctionnement de l'unité à lit bouillonnant d'hydroconversion des charges lourdes située entre les deux traits rouges en pointillé dans la figure, le réacteur a un comportement stable dans toute la zone de température pour des charges contenant au maximum 20% poids de la charge HCO. Au delà, cette zone est divisée entre comportement stable et instable du réacteur. Même avec une charge formée à 100% d'HCO, le comportement du réacteur peut être stable ce qui n'était pas le cas précédemment. Une solution pour traiter des charges très aromatiques est de favoriser la perte de chaleur au niveau des coquilles chauffantes. Cette solution pourrait être l'injection d'air à température ambiante entre la paroi du réacteur et les coquilles chauffantes, ce qui est très efficace et peu couteux au niveau opérationnel.

Avec le nouveau coefficient de chaleur pris en compte, une nouvelle région de stabilité apparait à très haute température avant la perte du système de régulation. Elle est très limitée tant en température qu'en composition de charge. Elle apparaît pour des températures comprises entre 489 et 507°C et des compositions de charges avec un pourcentage poids de la charge Oural variant entre 30 et 70%. Pour des températures très élevées et des compositions de charge composées à plus de 70% poids de la charge Oural, la totalité de la charge est vaporisée dans le réacteur. Le réacteur n'est plus alors en condition de lit bouillonnant.

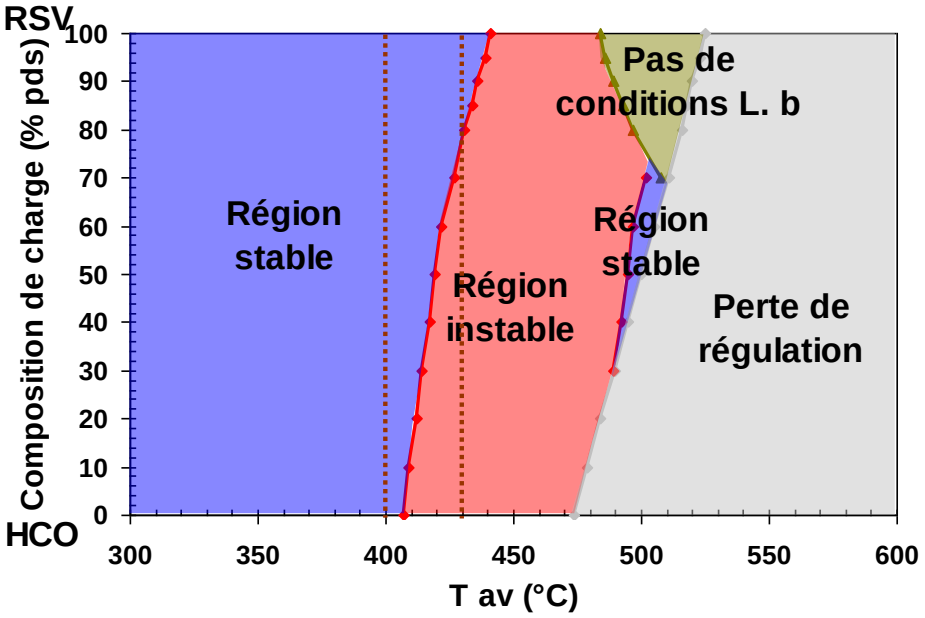


Figure 6-20 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour changement de la composition de la charge pour un coefficient de transfert coté air U_{air}=20 W/m^2/K.

Deux simulations ont été effectuées afin de vérifier la stabilité de cette région. Dans la Figure 6-21 représentant un agrandissement de la cartographie de la Figure 6-20, deux états stationnaires ont été sélectionnés pour vérifier la stabilité de cette région. L'état stationnaire A se situe dans la région d'instabilité en rouge, il correspond à une température de 495°C et une charge formée de 60% poids de la charge Oural. L'état stationnaire B se situe dans la région stable en bleu, il correspond à une température de 500°C et une charge formée de 60% poids de la charge Oural. Les conditions opératoires des deux simulations figurent dans le Tableau C.5-3 de la section C.5 de l'annexe. Dans chaque simulation, une fois que l'état stationnaire est atteint la régulation est arrêtée en annulant les paramètres de régulation (K et τ_i). Si l'état stationnaire est stable, le profil de température reste constant alors que si l'état stationnaire est instable le profil de température change et un autre état stationnaire est atteint sauf dans le cas d'un emballement thermique. La Figure 6-22 représente l'évolution du profil de température au cours du temps lors du test de stabilité de l'état stationnaire A. Après l'arrêt de la régulation le profil de température a changé et la température a augmenté de 7°C, un autre état stationnaire a été atteint. L'état stationnaire A est alors instable. Dans le cas de l'état stationnaire B, la Figure 6-23 représente le profil de température au cours du temps. Après l'arrêt de la régulation, le profil de température reste constant et l'état stationnaire B est alors stable.

Il est alors possible en favorisant la perte de chaleur au niveau des coquilles chauffantes de fonctionner à très haute température avec des charges formées d'un mélange de charges Oural et HCO. De plus, le niveau de conversion de la coupe 540°C+ atteint dans cette région est de 94% alors qu'il n'est que de 27% à une température de 405°C, où le réacteur est encore en fonctionnement stable pour le mélange de charge donné. Il est vrai que le modèle de réacteur ne prend pas en compte la formation du coke dans le réacteur ni la température maximale à laquelle il peut fonctionner mais ce résultat reste très intéressant pour des propositions futures de fonctionnement du réacteur de l'unité pilote.

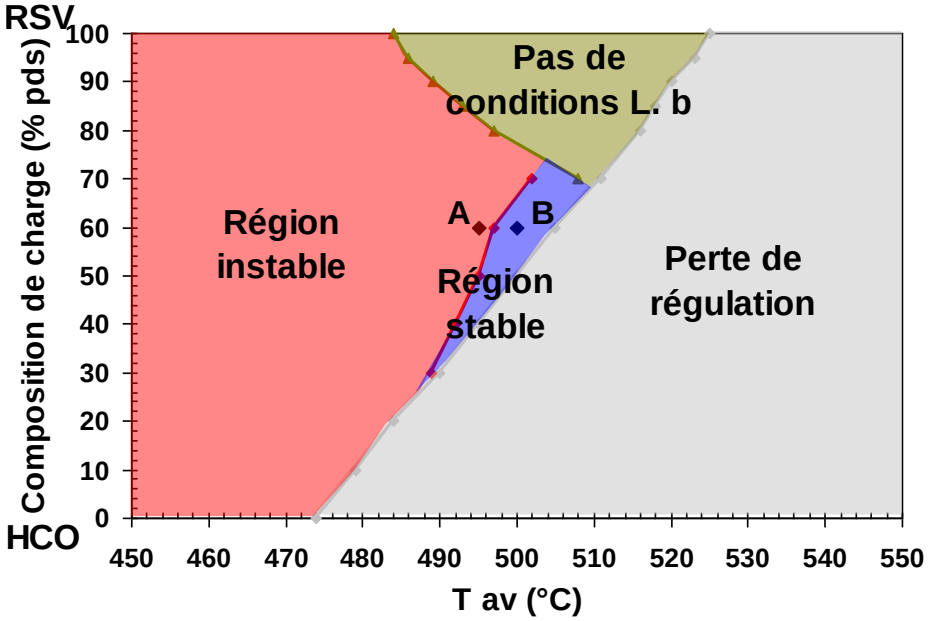


Figure 6-21 : Localisation des points stationnaires A et B sur la cartographie de stabilité.

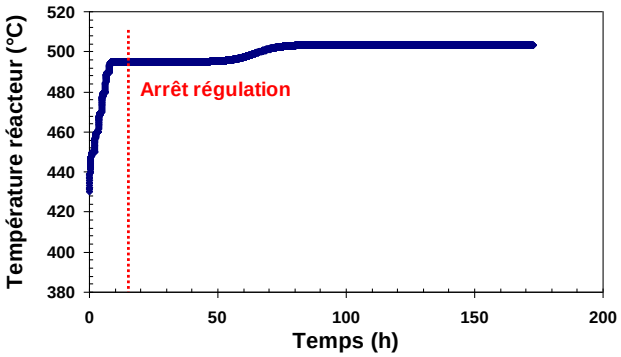


Figure 6-22 : Profil de température du test de stabilité du point stationnaire A.

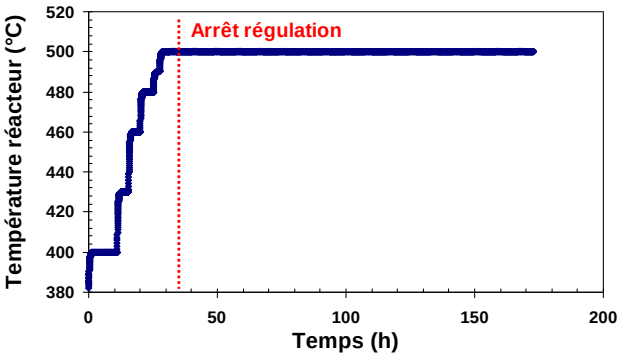


Figure 6-23 : Profil de température du test de stabilité du point stationnaire B.

6.7 Étude de l'emballement thermique du premier réacteur

Lors du test pris en compte pour le calage du modèle de l'unité pilote, un emballement thermique s'est produit au niveau du premier réacteur. Cela s'est produit en augmentant la température du réacteur de T_1 à T_2 lors de l'hydroconversion d'un mélange formé de x % poids de la charge RSV et y % poids de la charge HCO. L'alimentation d'hydrogène dans le réacteur a été coupée pour arrêter les réactions exothermiques et régler les paramètres de régulation du système de chauffe, initialement adaptée pour une charge a w % poids la charge RSV et z % pds de la charge HCO, pour contrôler de nouveau le système. Ce phénomène peut être expliqué en se référant à la cartographie de stabilité de la

Figure 6-24. Le changement des conditions opératoires du test de l'unité pilote (et donc d'état stationnaire) est indiqué sur la cartographie, le point doré représente l'état stationnaire A à T_1 pour un mélange formé de x % poids de la charge RSV et y %poids de la charge HCO alors que le point vert représente l'état stationnaire B à T_2 pour le même mélange. L'état stationnaire A se situe dans la région de fonctionnement stable du réacteur alors que l'état stationnaire B se situe à la frontière entre les régions de stabilité et d'instabilité. Le passage de l'état stationnaire A à l'état stationnaire B nécessite alors des grandes précautions pour éviter la production d'un emballement thermique ou un changement des conditions opératoires du réacteur étant donné que l'état stationnaire B est plutôt instable. Ce qui explique alors la production de l'emballement thermique lors du test de l'unité pilote. De plus, dans le cas où la charge traitée est formée de w % poids de la charge RSV et z % pds de la charge HCO, les deux états stationnaires, C à T_1 (le point jaune de la cartographie) et D à T_2 (le point violet de la cartographie) sont stables et le passage de l'un à l'autre est tout à fait sûr, le risque d'emballement thermique est alors nul. Les paramètres de régulation prise en compte alors pour le système de chauffe n'ont pas été adaptés pour maintenir le réacteur lors d'un fonctionnement instable.

La cartographie de stabilité sert alors de guide pour l'opération de l'unité. En effet, en situant les états stationnaires sur la cartographie on peut déterminer si l'état stationnaire est stable ou non et donc vérifier si le changement des conditions opératoires lors du fonctionnement du réacteur peut être effectué tout en gardant un fonctionnement sûr du réacteur.

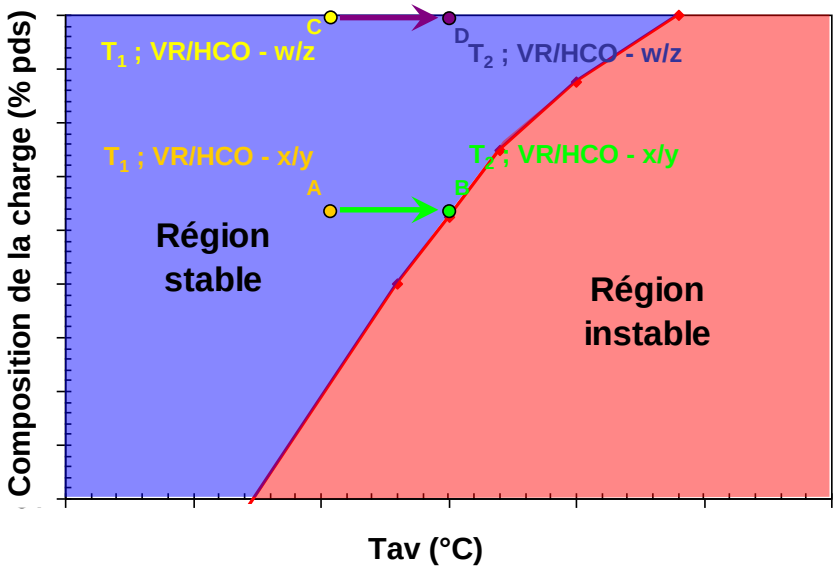


Figure 6-24 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote représentant le changement de conditions opératoires lors de l'emballement thermique.

6.8 Conclusion

L'objectif de l'étude de la stabilité thermique est de prédire les zones ou régions des paramètres opératoires de l'unité pilote dans lesquelles le réacteur peut fonctionner de façon sûre, sans risque d'emballement thermique. Afin de synthétiser l'ensemble des résultats issus des analyses stationnaires

et dynamiques pour chacun des paramètres, des cartographies de stabilité/instabilité ont été construites. Il s'agit d'une représentation graphique simple sur lesquelles sont tracées les frontières de stabilité, pour le paramètre étudié en fonction de la température moyenne (*Tav*) du réacteur.

Les effets des paramètres clés sur la stabilité du premier réacteur de l'unité pilote ont été étudiés. Il s'est avéré que la variation du débit de charge a un effet plus important sur la stabilité thermique du réacteur que le débit de recycle dans les conditions opératoires de fonctionnement de l'unité pilote (c'est à dire entre 400 et 430°C et entre 160 et 200 bars). Le réacteur a déjà atteint le fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité, il faut réduire énormément le débit de recycle pour avoir la possibilité d'opérer à plus haute température mais ces conditions ne sont pas intéressantes du point de vue expérimental (risques de colmatage et de perte de charge dans le réacteur).

L'aromaticité de la charge a un effet non négligeable sur la stabilité du réacteur. En effet, en augmentant le pourcentage de la charge HCO dans le mélange, le domaine de stabilité diminue et les températures maximales dans lesquelles le réacteur peut fonctionner se retrouvent réduites. Il est important alors de bien contrôler la température et les domaines de stabilité lors de la variation de la composition de la charge au cours du cycle de fonctionnement du réacteur pour éviter la production d'emballement thermique comme dans le cas qui s'est produit sur le premier réacteur lors du test de l'unité pilote. Une solution efficace pour stabiliser le système et fonctionner à des mélanges plus concentrés en HCO avec la même température permise pour une charge contenant moins d'HCO est de favoriser le transfert de chaleur au niveau des coquilles chauffantes en insufflant par exemple de l'air à température ambiante entre le réacteur et le système de chauffe.

L'augmentation de la pression dans le réacteur favorise la solubilisation de l'hydrogène dans la phase liquide et les réactions d'hydroconversion dans le réacteur. Plus de chaleur sera alors dégagée et le réacteur peut se retrouvé dans des conditions de fonctionnement instable. En effet, une augmentation de la pression dans le réacteur de 175 à 180 bars pour une température de 420°C déstabilise son fonctionnement. Il est alors important de bien prendre en compte la limite de la région de stabilité pour assurer un fonctionnement stable du réacteur après variation de la pression. L'augmentation du débit d'hydrogène dans le réacteur a très peu d'effet sur sa stabilité.

Dans la suite, l'étude de la stabilité thermique sera appliquée sur le réacteur industriel. Pour cela, un modèle décrivant ce réacteur sera développé. Il est basé sur celui du réacteur de l'unité pilote.

7 Modélisation du réacteur de l'unité industrielle d'hydroconversion des charges lourdes.

7.1 Description de l'unité industrielle

L'unité industrielle d'hydroconversion des charges lourdes est composée de deux réacteurs à lit bouillonnant (Figure 7-1). Les fluides (charge liquide, recycle liquide et hydrogène) circulent en courant ascendant dans le réacteur et maintiennent le catalyseur en suspension. Les gaz et les produits sont récupérés au sommet du réacteur. Une partie de la phase liquide est recyclée à l'intérieur du réacteur par une pompe d'ébullition pour maintenir le catalyseur en suspension. Les phases liquides et gaz sortant du réacteur passent dans un séparateur inter-étage où la phase gazeuse sera récupérée et la phase liquide sera envoyée dans le deuxième réacteur. Cette charge sera mélangée avec de l'hydrogène avant de rentrer dans le second réacteur. A la sortie de ce réacteur, la charge convertie passera par un processus de séparation afin de récupérer les différentes coupes pétrolières. Un soutirage et une addition en continu de catalyseur dans le réacteur assure une activité constante du catalyseur ainsi qu'une qualité constante des produits à la sortie de l'unité.

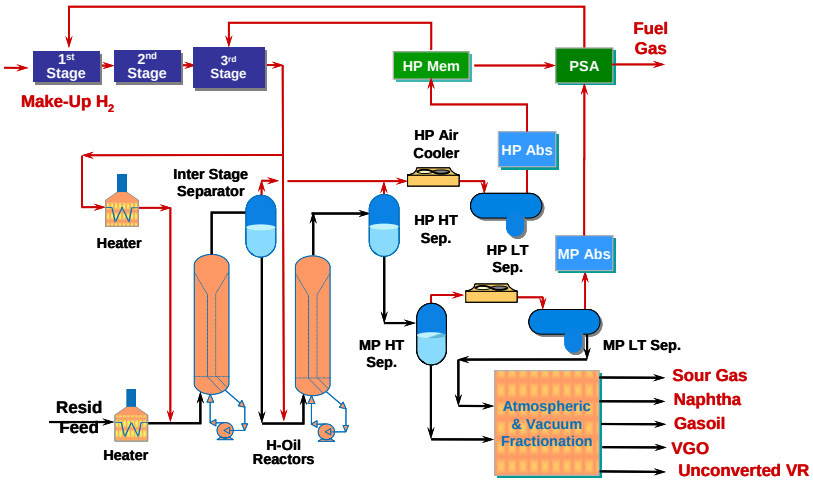


Figure 7-1 : Schéma simplifié de l'unité industrielle d'hydroconversion des charges lourdes.

Le réacteur de l'unité pilote utilise le même concept que l'unité industrielle à quelques différences près (Figure 7-2). Celles-ci sont résumées dans le Tableau 7-1. L'ajout et le soutirage de catalyseur dans le réacteur n'est pas possible dans l'unité pilote. Le diamètre du réacteur de l'unité pilote est relativement faible avec un rapport H/D (Hauteur/Diamètre) de 120 ce qui nécessite un très fort débit de recycle pour vaincre les forces de friction à la paroi et fluidiser ainsi le lit. A l'inverse, les forces de friction dans un réacteur de 4 m de diamètre deviennent négligeables ce qui permet d'avoir un débit de recycle beaucoup plus faible (3 fois le débit de charge) pour maintenir le catalyseur en état de fluidisation. Le fort débit de recycle dans l'unité pilote permet de diminuer considérablement les gradients thermiques, le réacteur peut être considéré fonctionnant en conditions isothermes. L'unité industrielle fonctionne en mode adiabatique, le contrôle de la température dans le réacteur se fait à travers le débit

et la température d'entrée du mélange charge plus hydrogène entrant alors que dans l'unité pilote le contrôle de la température est assurée par un système de chauffe formé de huit coquilles chauffantes. Une dernière différence existe entre les deux réacteurs mais celle ci n'est pas citée dans le tableau car elle ne sera pas prise en compte dans le modèle. Dans l'unité industrielle, le recycle est assuré à l'intérieur du réacteur et n'est pas directement mélangé avec la charge, il est introduit dans une chambre de mélange située en dessous de la plaque de distribution. Dans l'unité pilote, le recycle est assuré par la ligne de recycle située à l'extérieur du réacteur vu son petit diamètre et le liquide de recycle est directement mélangé à la charge et l'hydrogène.

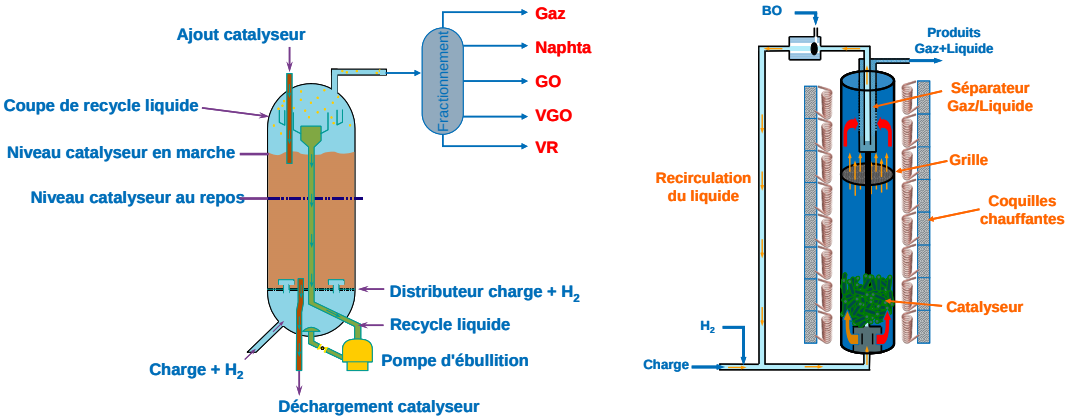


Figure 7-2 : Schémas du réacteur de l'unité industrielle à gauche et de l'unité pilote à droite.

	Réacteur pilote	Réacteur industriel
Ajout / retrait catalyseur	Non	Oui
H/D	120	6
Taux de recycle	40	3
Condition	Isotherme	Adiabatique
Contrôle de température	Coquilles chauffantes / perte en paroi	Température d'entrée de la charge et du gaz

Tableau 7-1 : Différences de design entre le réacteur à lit bouillonnant de l'unité pilote et de l'unité industrielle.

7.2 Modèle de réacteur de l'unité industrielle

Le modèle de réacteur de l'unité industrielle a été développé en partant du modèle de réacteur de l'unité pilote décrit au chapitre 5. Le modèle de l'unité pilote sera adapté pour bien décrire le fonctionnement de l'unité industrielle en prenant en compte les différences entre les deux unités citées dans le paragraphe précédent. Seul le premier réacteur de l'unité industrielle sera modélisé. Les différentes parties du modèle seront ré-évoquées en précisant dans chaque partie les changements réalisés.

7.2.1 Description de la charge

La même représentation de lumps telle que décrite dans la section 5.8.3 a été prise en compte dans le modèle de réacteur de l'unité industrielle. De plus, la charge traitée est la même et les diffé-

rentes caractéristiques des lumps de la charge (Nombre moyen de carbone et d'hydrogène, température d'ébullition, température critique, densité, capacité calorifique gaz, capacité calorifique liquide, enthalpie de vaporisation et coefficient de partage) sont calculées de la même manière.

7.2.2 Chimie

Le modèle cinétique développé pour le modèle de réacteur de l'unité pilote (Figure 7-3) a été utilisé dans le modèle de réacteur de l'unité industrielle. Les mêmes paramètres cinétiques que ceux du calage de l'unité pilote sont pris en compte.

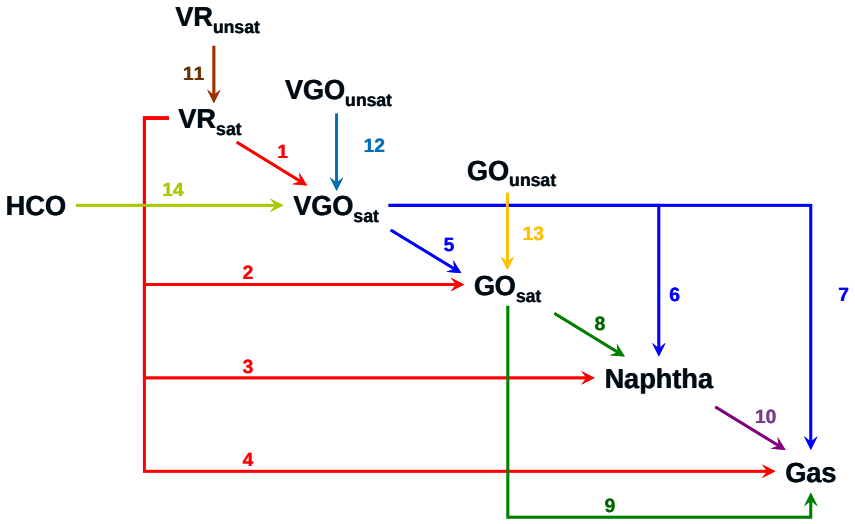


Figure 7-3 : Schéma réactionnel du réacteur de l'unité industrielle.

7.2.3 Hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique pris en compte pour le réacteur industriel est le même que celui de l'unité pilote. Un modèle piston-dispersion a été considéré pour le solide, le taux de rétention de gaz a été déterminé par le modèle Krishna et al adapté par Schweitzer et al [155] pour le réacteur à lit bouillonnant et le taux de rétention a été déduit après avoir déterminé le taux de rétention gaz et solide.

7.2.4 Bilan de matière dans le réacteur

Les bilans de matière du gaz et du liquide sont exprimés par l'Équation 7-1 et l'Équation 7-2. Les mêmes hypothèses que pour l'unité pilote ont été considérées pour le réacteur industriel. Les écoulements du gaz et du liquide dans le réacteur industriel suivent un modèle de type piston-dispersion. Un terme de transfert entre la phase gaz et liquide est pris en compte. Les limitations au transfert externe liquide-solide ne sont pas considérées alors que les limitations diffusionnelles internes sont prises en compte au travers les paramètres de cinétiques de réactions apparentes. Nous avons considéré que les réactions ont lieu dans la phase liquide seulement, ainsi, les termes sources catalytiques figurent seulement dans le bilan de matière des espèces en phase liquide.

$$\varepsilon_g \cdot \frac{\partial C_i^g}{\partial t} = D_{ax}^g \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_g \cdot \frac{\partial C_i^g}{\partial z}\right) - \frac{\partial\left(v_{sg} \cdot C_i^g\right)}{\partial z} - k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right)$$ **Équation 7-1**

$$\left(\varepsilon_p \cdot \varepsilon_s + \varepsilon_l\right) \cdot \frac{\partial C_i^l}{\partial t} = D_{ax}^l \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_l \cdot \frac{\partial C_i^l}{\partial z}\right) - \frac{\partial\left(v_{sl} \cdot C_i^l\right)}{\partial z} + k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right) + \sum_j \mu_{ij}^c \cdot r_j^c \cdot \rho_s \cdot \varepsilon_s$$

Équation 7-2

Il est également nécessaire de satisfaire la contrainte de pression donnée par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P_t = \sum_i C_i^g \cdot R \cdot T$$

Équation 7-3

En sommant tous les bilans de matière en phase gazeuse et en intégrant la contrainte de pression, on obtient :

$$\frac{\partial\left(v_{sg} \cdot \frac{P_t}{T}\right)}{\partial z} = D_{ax}^g \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_g \cdot \frac{\partial\left(\frac{P_t}{T}\right)}{\partial z}\right) - R \cdot \sum_i k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right) + R \cdot \varepsilon_g \cdot \frac{P_t}{R \cdot T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Équation 7-4

La perte de charge ΔP apparaissant à la traversée du lit est uniquement due à la pression hydrostatique, elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dP_t}{dz} = -\left(\rho_l \cdot \varepsilon_l + \rho_g \cdot \varepsilon_g + \rho_s \cdot \varepsilon_s\right) \cdot g$$

Équation 7-5

7.2.5 Bilan thermique dans le réacteur

Le bilan thermique du réacteur industriel est le même que celui de l'unité pilote. Il prend en compte une conduction effective de la chaleur, une convection par la phase gaz et la phase liquide, une génération de chaleur par les processus catalytiques, une génération par les processus thermiques et une extraction de la chaleur par vaporisation. La seule différence est le terme d'échange à la paroi du réacteur qui n'est pas pris, le réacteur étant adiabatique. L'accumulation de chaleur se fait dans les trois phases et le métal formant le réacteur. Nous faisons l'hypothèse que les trois phases sont considérées à la même température à une tranche axiale donnée; raisons de très bons transferts thermiques entre les phases. Seule la génération de la chaleur par le processus catalytique est considérée dans le modèle. L'équation bilan s'écrit alors :

$$\left(\rho_g \cdot \varepsilon_g \cdot Cp^g + \rho_s \cdot \varepsilon_s \cdot Cp^s + \rho_l \cdot \varepsilon_l \cdot Cp^l + \frac{S_{met}}{S_r} \cdot \rho_{met} \cdot Cp^{met}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left(\rho_g \cdot Cp^g \cdot v_{sg} + \rho_l \cdot Cp^l \cdot v_{sl}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_j \mu_{ij}^c \cdot r_j^c \cdot \rho_s \cdot \varepsilon_s \cdot \left(-\Delta H_j^c\right) + \sum_i k_l a \cdot \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^l\right) \cdot \Delta H_i^{vap}$$

Équation 7-6

7.2.6 Conditions limites

Pour résoudre toutes les équations différentielles, les conditions aux limites de Danckwerts sont utilisées. Le réacteur est fermé à la dispersion.

7.2.7 Système de régulation

La stabilité thermique du comportement dynamique du réacteur industriel est assurée par le contrôle de la température du débit de liquide et de gaz entrant dans le réacteur à travers deux fours. Dans le modèle de réacteur, le contrôle de la température dans le réacteur sera effectué par un système de régulation représenté par l'Équation 7-7. Cette équation dynamique de régulation permet de varier la température d'entrée de la charge et du gaz (T_{mix}) dans le réacteur afin d'atteindre une valeur de consigne associée à la température de fonctionnement voulue (T_{set}). La température de fonctionnement dans le réacteur est contrôlée à travers le paramètre de régulation, qui est la température moyenne du réacteur (T_{av}). Quand la température moyenne du réacteur est égale à la température consigne, l'état stationnaire est alors atteint.

$$\frac{dT_{mix}}{dt} = K \cdot \left(T_{set} - T_{av}\right) - \tau_i \cdot \frac{dT_{av}}{dt}$$ **Équation 7-7**

7.2.8 Géométrie du réacteur

En passant du réacteur de l'unité pilote au réacteur industriel, la principale variation est le changement des dimensions du réacteur. La géométrie du réacteur industriel a été prise en compte dans le modèle de réacteur. Ainsi la hauteur du réacteur et du lit catalytique, le diamètre interne et externe du réacteur (l'accumulation de la chaleur dans le métal du réacteur a été prise en compte) et le diamètre de la ligne de recirculation ont été modifiés. Les propriétés du métal constituant le réacteur ont été elles aussi prises en compte. Dans le réacteur industriel un ajout et un soutirage de catalyseur sont effectués tout le long du fonctionnement du réacteur ce qui n'est pas le cas dans le réacteur pilote. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle de réacteur. Il pourra être ajouté ultérieurement.

7.2.9 Calage du modèle de réacteur de l'unité industrielle

Contrairement au cas de l'unité pilote, les données expérimentales du réacteur de l'unité industrielle ne sont pas disponibles. Le calage du modèle cinétique du réacteur industriel n'a pas pu être effectué. Les paramètres cinétiques pris en compte dans le modèle de l'unité pilote ont été retenus pour celui de l'unité industrielle sachant que la charge traitée est la même dans les deux cas.

À l'aide de la différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur de l'unité industrielle retrouvée dans la littérature (ΔT=10°C [193]), la dispersion axiale a pu être calée. Dans le cas de l'unité pilote, la dispersion axiale liquide a été calculée par la corrélation de l'Équation 5-37. De plus, cette étape n'est pas nécessaire étant donné que le réacteur est isotherme. Dans le réacteur industriel, le profil de température le long du réacteur dépend du taux de mélange du liquide dans le réacteur et également du taux de recycle. Le taux de recycle est parfaitement connu puisqu'il est donné par le débit des pompes de recyclage (le taux de recycle a une valeur de 3). Le coefficient de dispersion axiale est donc le seul paramètre du modèle qui permet d'ajuster le profil de température afin de satisfaire la différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur trouvée. Plusieurs simulations ont été effectuées en variant le coefficient de dispersion axiale du liquide. La Figure 7-4 représente le profil de température dans le réacteur industriel pour différents coefficients de dispersion axiale du liquide. Dans les conditions de fonctionnement du réacteur industriel et pour une charge formée de

100% poids de la charge Oural, un coefficient de dispersion axiale de 0.12 m^2/s permet de retrouver la différence de température mesurée expérimentalement entre l'entrée et la sortie du réacteur.

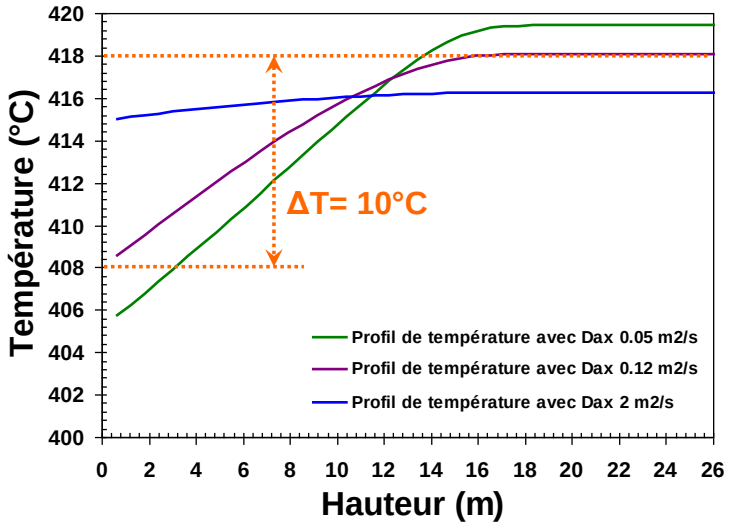


Figure 7-4 : Effet de la variation du coefficient de dispersion axiale du liquide sur le profil de température du réacteur industriel.

L'effet de la vaporisation a été également quantifié afin de savoir son impact sur le profil thermique du réacteur à l'aide de trois simulations (Figure 7-5). Dans la première simulation les chaleurs latentes de vaporisation prises en compte pour chaque coupe ont été annulées alors qu'elles ont été multipliées par dix dans la troisième simulation. Dans la deuxième simulation les chaleurs latentes de vaporisation sont restées inchangées. D'après les simulations, il s'est avéré que le gradient thermique dans le réacteur ne dépend que très peu de la vaporisation et seuls la dispersion axiale et le taux de recycle sont susceptibles de le modifier.

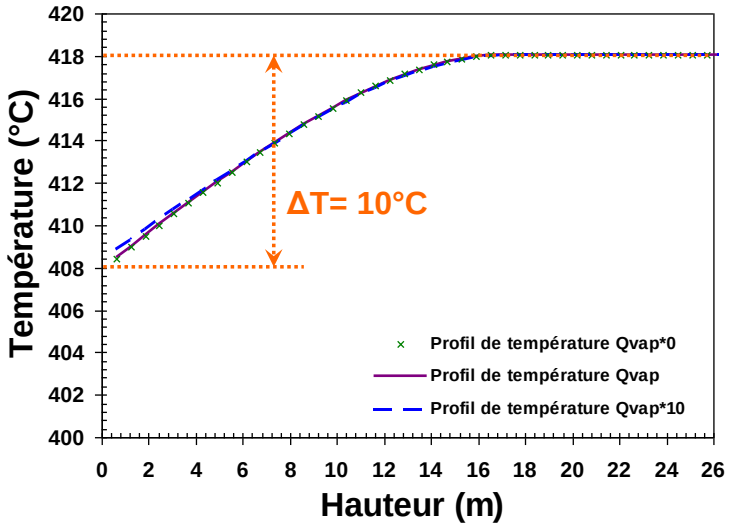


Figure 7-5 : Effet de la vaporisation sur le profil de température du réacteur industriel.

Une comparaison entre les performances du réacteur de l'unité pilote et industrielle aux mêmes conditions opératoires (Température, pression, LHSV) a été effectuée. La conversion ainsi que les rendements de coupes des deux simulations sont résumés dans le Tableau 7-2.

	Unité pilote	**Unité industrielle**
Conversion 540°C+ (%pds)	54.1	50.7
Conso H_2 (%pds)	0.78	0.72
Coupe	**Rendement (%pds)**	**Rendement (%pds)**
VR	37.9	40.8
VGO	35.7	36.1
GO	18.5	16
Naphta	6.5	5.8
Gaz	2.2	2.1

Tableau 7-2 : Comparaison des rendements et conversion entre le réacteur de l'unité pilote et industrielle à iso-conditions (T, VVH et P).

On remarque que la conversion de la coupe 540°C+ est plus importante dans le réacteur de l'unité pilote (54.1 %pds) que dans celui de l'unité industrielle (50.7 %pds). Ce résultat semble étonnant mais peut s'expliquer avec les arguments suivants. Le réacteur industriel est adiabatique et le débit de recycle pris en compte n'est pas suffisamment important pour avoir un comportement parfaitement agité. Un profil de température est alors observé le long du réacteur ce qui n'est pas le cas dans le réacteur de l'unité pilote qui est isotherme avec un débit de recycle très important. La conversion doit alors être plus importante dans le réacteur industriel mais en comparant les taux de rétentions gaz, liquide et solide dans les deux réacteurs (Figure 7-6), on remarque que le taux de rétention solide est le même dans les deux réacteurs mais le taux de rétention gaz est beaucoup plus important dans le réacteur industriel. Ceci implique un taux de rétention liquide plus faible dans le réacteur industriel et donc un temps de séjour du liquide moins important que dans le réacteur de l'unité pilote, raison pour laquelle la conversion est plus importante dans le réacteur de l'unité pilote.

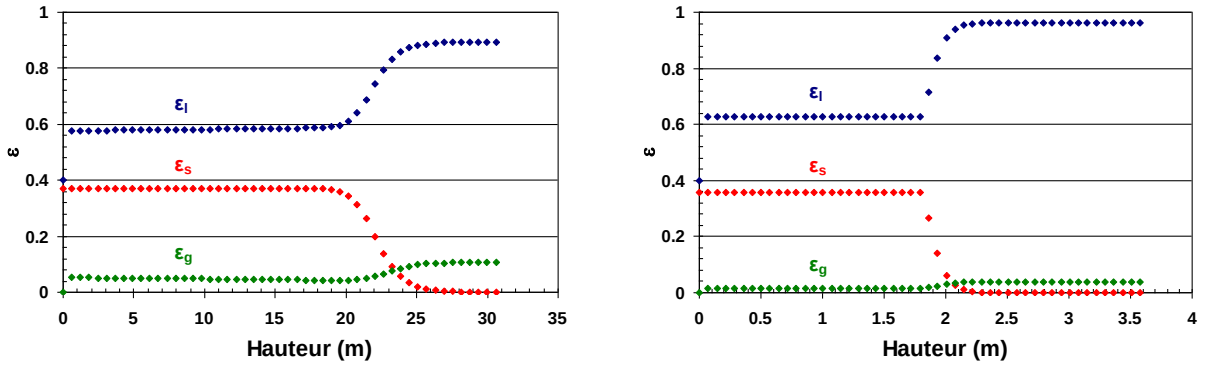


Figure 7-6 : Taux de rétention gaz, liquide et solide : a) dans le réacteur de l'unité industrielle, b) dans le réacteur de l'unité pilote.

7.3 Conclusion

Le modèle de réacteur de l'unité industrielle a été developpé en se basant sur celui de l'unité pilote. Plusieurs modifications ont été apportées. Tout d'abord, les dimensions et le taux de recycle du réacteur industriel ont été introduits. Ensuite, le système de chauffe n'a pas été pris en compte du fait que la régulation de la température est réalisée à l'entrée du réacteur. Enfin, les termes d'échange de chaleur à la paroi du réacteur ont été éliminés étant donné que le réacteur est adiabatique.

Malgré le peu de données expérimentales, une validation partielle du modèle a été réalisée sur la base des profils thermiques. Ainsi, en prenant en compte la charge formée de 100% poids de la charge Oural, le coefficient de dispersion axiale a pu être calé et l'effet de la vaporisation sur le profil thermique a pu être quantifié.

Dans le prochain chapitre, l'étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité industrielle sera effectuée.

8 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité industrielle

L'étude de la stabilité thermique a été appliquée sur le premier réacteur de l'unité industrielle d'hydroconversion des charges lourdes. La même méthodologie appliquée pour le réacteur de l'unité pilote a été effectuée. Elle consiste sur les étapes suivantes :

- Détermination des courbes des états stationnaires
- Détection des points limites à l'aide de la représentation graphique et par la méthode SVD
- Étude de la stabilité des états stationnaires par la détermination des valeurs propres de la matrice Jacobienne
- Traçage des cartographies de stabilité/instabilité pour chaque paramètre étudié

La première étape de l'étude a consisté à calculer le lieu des états stationnaires en variant à chaque fois un paramètre donné. La méthode utilisée pour déterminer le lieu des états stationnaires est la régulation décrite dans la section 7.2.7. Quand l'état stationnaire est atteint (c'est à dire la température moyenne est égale à la température de consigne), la température de consigne (T_{set}) est incrémentée de 1°C pour calculer tous les états stationnaires pour des températures moyennes comprises entre 350 et 500°C. Un grand intervalle de température a été choisi afin de couvrir une large plage de fonctionnement. Deux cents solutions stationnaires ont alors été calculées pour chacune des courbes représentant les états stationnaires. Ses courbes sont représentées graphiquement par la température moyenne dans le réacteur (*Tav*) en fonction de la température de mélange gaz/liquide à l'entrée du réacteur (*Tmix*).

Le Tableau 8-1 résume l'intervalle pris en compte pour chaque paramètre afin d'étudier son effet sur la stabilité thermique du réacteur. Dans chaque cas un paramètre sera varié alors que les autres paramètres seront fixes. Comme dans le cas de l'unité pilote, les paramètres clés (pression, taux de recycle, débit de charge et composition de la charge) seront présentés dans ce chapitre. Les cas d'études par rapport aux autres paramètres cités dans le tableau ci-dessous (débit d'hydrogène et dispersion axiale du liquide) se trouvent dans les sections D.1 et D.2 de l'annexe.

Paramètres	Écart de variation
Pression (bar)	80 – 240
Taux de recycle	0 – 6
Débit d'hydrogène (Nm^3/h)	44825 – 134475
Débit de charge (kg/h)	113000 – 339000
Composition de charge (RSV/HCO)	100/00 – 00/100
Dispersion axiale (m^2/s)	0 – 10

Tableau 8-1: Variation des paramètres pour l'étude de stabilité du 1er réacteur industriel.

8.1 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité industrielle lors de la variation de la pression

L'étude de la stabilité thermique a été effectuée en premier lieu en variant la pression dans le réacteur entre 80 et 240 bars. La Figure 8-1 représente la température moyenne du réacteur (*Tav*) en fonction de la température d'entrée de la charge et du gaz (*Tmix*) pour chacun des états stationnaires et pour une pression de 180 bars. Dans l'étude de la stabilité thermique de l'unité pilote, cette représentation des états stationnaires n'était pas valable vu la présence de plusieurs paramètres de régulation, contrairement au cas de l'unité industrielle, pour laquelle un seul paramètre de régulation existe, à savoir la température du mélange à l'entrée de la charge et du gaz (*Tmix*). La zone de multiplicité des états stationnaires représente la région où existent plusieurs états stationnaires pour une condition opératoire donnée. Cette zone est à l'intérieure de la zone en pointillé marron dans la figure. Elle est délimitée par les points limites A et B en vert dans la figure. La méthode SVD a été appliquée afin de vérifier l'exactitude des points stationnaires trouvés par la représentation graphique considérée. D'après la Figure 8-2 représentant les valeurs singulières par rapport à la température moyenne du réacteur on remarque que les coordonnées des deux points (A et B) où les valeurs singulières sont nulles correspondent bien à celles des points limites détectés dans la Figure 8-1. La représentation graphique est donc adéquate pour la détermination des points limites. Une première zone d'instabilité est alors repérée, elle correspond à la zone de multiplicité des états stationnaires de la Figure 8-1.

L'étude de stabilité des états stationnaires a été ensuite effectuée. La zone en rouge sur la courbe des états stationnaires de la Figure 8-1 représente la région d'instabilité dynamique. Les valeurs propres de la matrice jacobienne pour la région instable sont toutes réelles positives. La région d'instabilité dynamique trouvée est la même que la zone de multiplicité et elle est délimitée par les points limites.

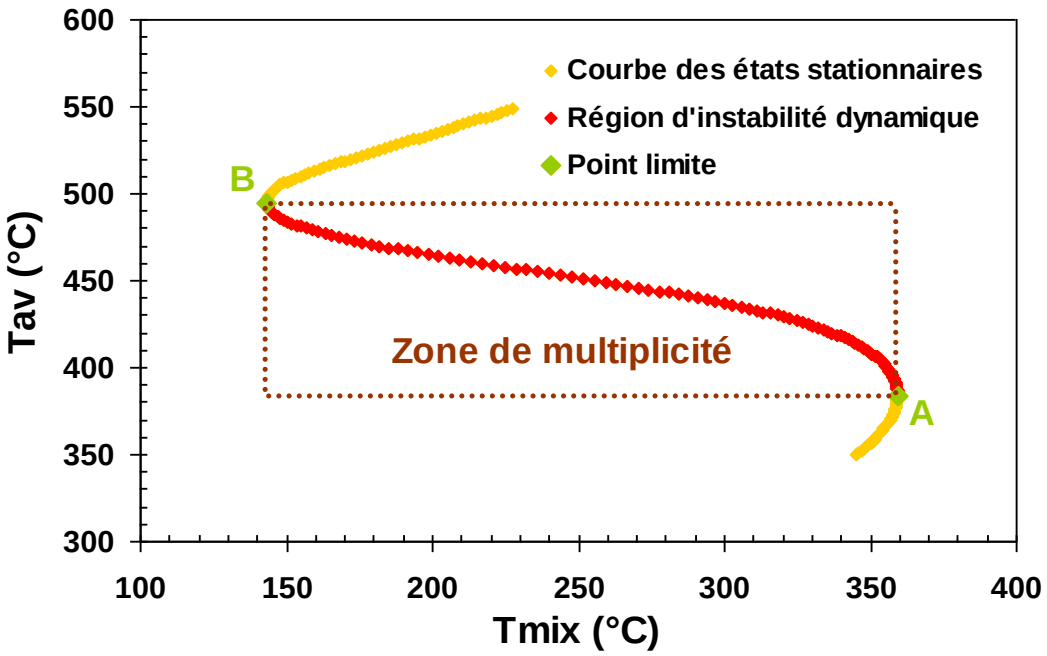


Figure 8-1 : Détermination des zones de stabilité/instabilité sur la courbe des états stationnaires pour une pression de 180 bars.

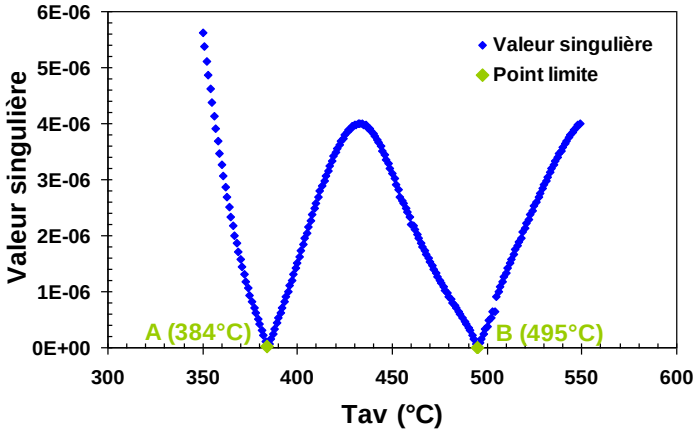


Figure 8-2 : Détermination des valeurs singulières pour chaque état stationnaire en fonction de sa température moyenne.

La même démarche complète a été appliquée en variant la pression entre 80 et 240 bars. Le réseau des courbes des états stationnaires a alors été calculé. Ce réseau est représenté dans la Figure 8-3 qui exprime comme dans la Figure 8-1, la température moyenne du réacteur à l'état stationnaire en fonction de la température de mélange de la charge et du gaz à l'entrée du réacteur. On remarque qu'en augmentant la pression, les courbes des états stationnaires se décalent vers la gauche mais l'intervalle de température moyenne de la région d'instabilité reste pratiquement la même. Après avoir effectuée l'étude de la stabilité des états stationnaires de toutes les courbes du réseau, les régions d'instabilité dynamique ont été déterminées et reportées sur les courbes dans la Figure 8-4. Sur toutes les courbes du réseau, la zone d'instabilité dynamique et la zone de multiplicité sont confondues. Les valeurs propres dans toutes les zones d'instabilité dynamiques sont réelles positives, aucune valeur complexe n'ayant été trouvée. Comme dans le cas de la courbe des états stationnaires pour une pression de 180 bars, une seule zone d'instabilité sera représentée sur la cartographie. La température moyenne des points limites ainsi que la pression de chaque courbe ont été reportées dans la cartographie de la Figure 8-5 qui représente les régions de température stables/instables dans le réacteur par rapport à la pression.

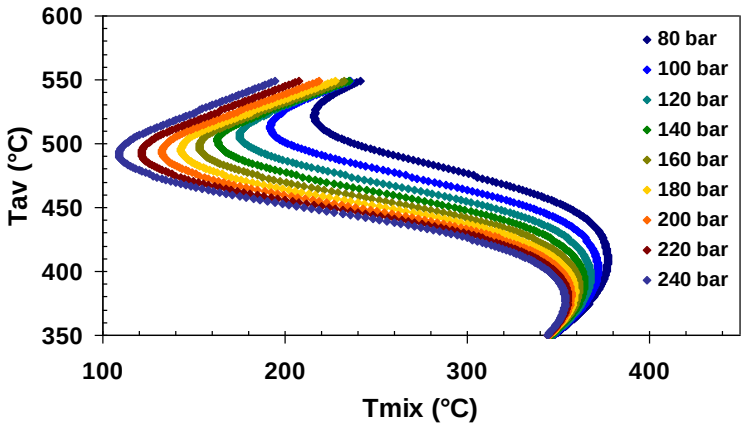


Figure 8-3 : Réseau des courbes des états stationnaires lors de la variation de la pression.

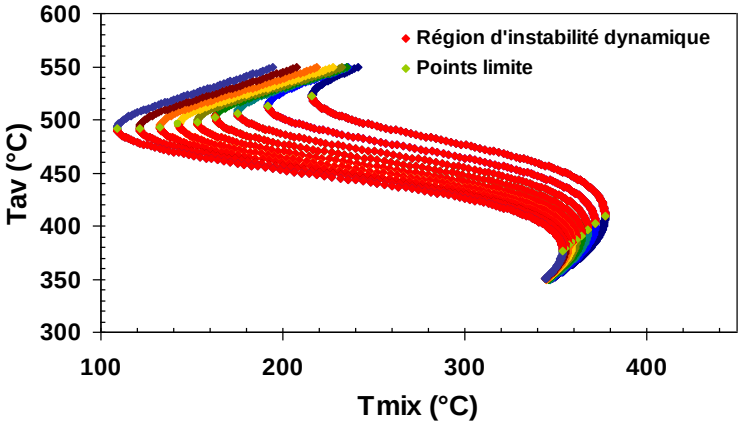


Figure 8-4 : Détermination de la zone d'instabilité dynamique sur chaque courbe des états stationnaires.

Dans la Figure 8-5 la zone en bleu représente la région de fonctionnement stable du réacteur à basse température (BT), La zone en rouge représente la zone de fonctionnement instable du réacteur et la zone en bleu hachuré représente la région de fonctionnement stable du réacteur à haute température (HT). Cette représentation sera appliquée pour toutes les cartographies de stabilité du réacteur industriel en fonction des différents paramètres étudiés.

Une comparaison entre les cartographies de stabilité de l'unité pilote et de l'unité industrielle pour une augmentation de la pression dans le réacteur de 80 à 240 bars a été effectuée. Le même effet est observé dans le réacteur industriel que celui de l'unité pilote : la région de stabilité (à basse température) diminue en augmentant la pression. On observe que par rapport au réacteur pilote, le domaine d'instabilité est beaucoup plus large dans le cas du réacteur de l'unité industrielle. Par exemple, dans le cas de l'unité pilote, pour une température moyenne de 410°C, le réacteur est stable dans tout le domaine de pression testé. Cette valeur correspond à la température moyenne maximale pour un fonctionnement stable du réacteur industriel à maximum 80 bars. Pour des pressions supérieures, le réacteur industriel est instable à cette température. Étant adiabatique, l'accumulation de la chaleur dans le réacteur industriel générée par la réaction ne sera pas évacuée à travers la paroi comme dans le cas du réacteur de l'unité pilote. Ainsi, dans le cas du réacteur industriel il est impératif de disposer d'un système de contrôle qui garantisse l'opération sûre du réacteur. En cas de perte/panne du système de régulation, le réacteur pourrait subir un emballement thermique.

Dans les conditions de fonctionnement de l'unité industrielle, c'est à dire dans un intervalle de température compris entre 410 et 450°C et un intervalle de pression entre 160 et 200 bars (carré en pointillé marron dans la Figure 8-5 et Figure 8-6), le réacteur de l'unité pilote présente un fonctionnement stable pour une température moyenne maximale de 418°C dans toute la gamme de pression étudiée alors que le réacteur industriel est instable dans tout ce domaine de fonctionnement. Dans les conditions citées, la diminution de la pression ne permet pas de se retrouver dans un domaine stable.
Une extrapolation du fonctionnement du réacteur industriel à haute température et pression a été effectuée pour déterminer les régions de stabilité pour ses conditions opératoires sévères. Dans la Figure 8-5, au delà d'une température de 520°C, le réacteur industriel est à nouveau stable. Cette région de la cartographie (région en bleu hachuré dans la Figure 8-5) est très intéressante non seulement parce que le réacteur présente un fonctionnement stable mais en plus la conversion de la coupe 540°C+ est supérieure à 84% poids. Il sera alors intéressant de fonctionner dans de telles conditions mais il faudra tenir compte des conditions opératoires maximales que le réacteur peut supporter ainsi que les problèmes de

colmatage dans le réacteur. Cette zone de fonctionnement ne peut pas être atteinte dans le réacteur de l'unité pilote car les conditions isothermes ne sont plus atteintes par défaut du système de régulation.

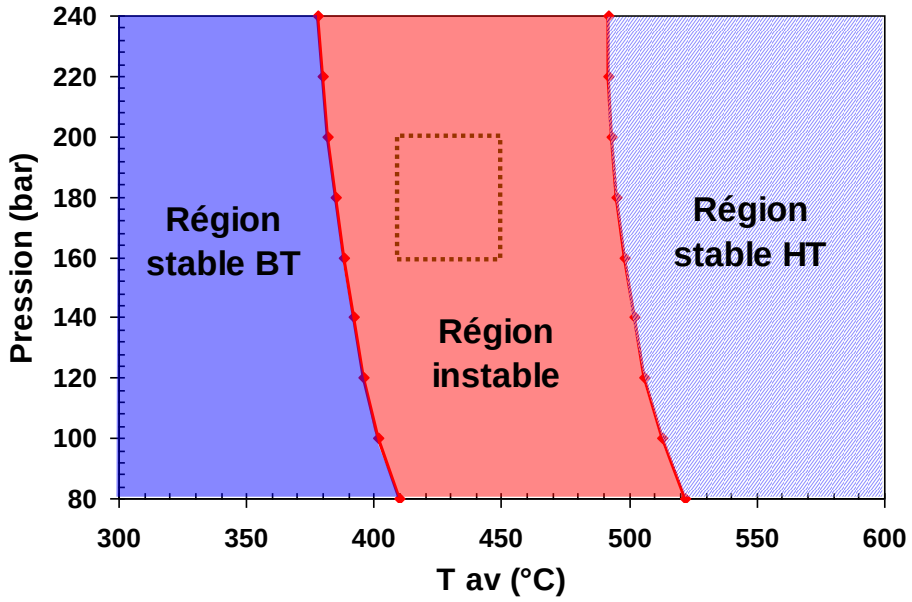


Figure 8-5 : Cartographie de la stabilité thermique du 1e réacteur de l'unité industrielle pour la variation de la pression.

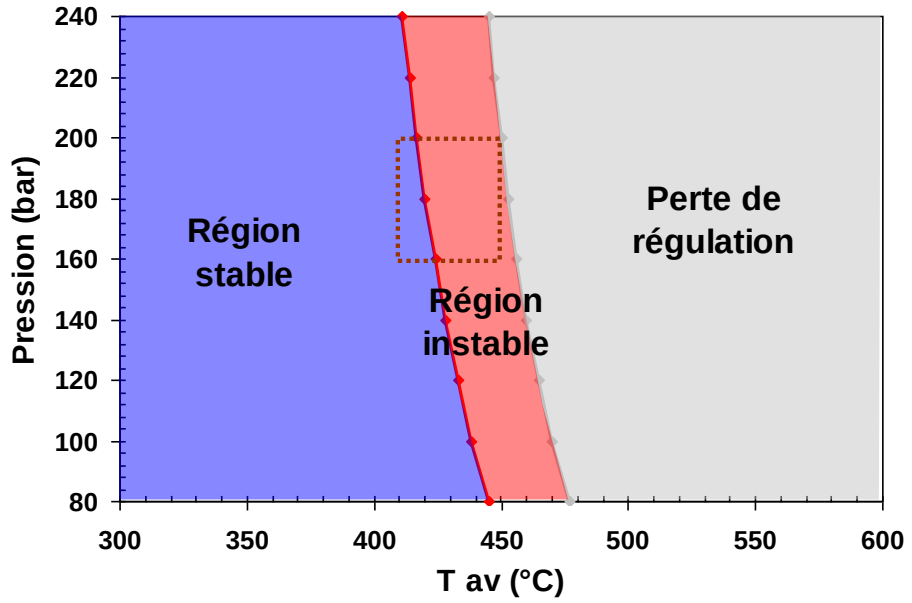


Figure 8-6 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la pression.

8.2 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité industrielle lors de la variation du taux de recycle

L'étude de la stabilité thermique du réacteur industriel a été effectuée en variant le taux de recycle. Ce paramètre est très important et a un effet direct sur le fonctionnement du réacteur. En effet, le solide est principalement maintenu en expansion dans le réacteur par le débit de recycle. Le taux de recycle a été varié entre 0, correspondant au fonctionnement en lit fixe du réacteur, et 6, valeur pour laquelle l'expansion du lit catalytique est maximale dans le réacteur. La Figure 8-7 représente la cartographie de stabilité du taux de recycle en fonction de la température moyenne du réacteur. Pour un taux de recycle entre 0 et 2, la région de stabilité à basse température (BT) (en bleu dans la Figure 8-7) diminue quand le taux de recycle est augmenté. Le domaine de température dans lequel le réacteur peut fonctionner se réduit de 10°C et donc des conversions moins élevées seront atteintes dans le réacteur. Cette diminution de la température est due au passage d'un fonctionnement piston du réacteur à un fonctionnement parfaitement agité. Une explication plus détaillée a été évoquée dans l'étude de la stabilité du réacteur de l'unité pilote vis à vis de la variation du débit de recycle.

Dans l'unité industrielle, le taux de recycle est de 3. D'après la cartographie de stabilité, une variation ou une perturbation du taux de recycle n'aura pas d'effet sur la stabilité thermique du réacteur étant donné que la zone de fonctionnement du réacteur industriel (zone comprise entre les deux traits en pointillé marron dans la Figure 8-7) est entièrement dans la région instable. Cette même zone est partagée entre la région stable et la région instable dans le cas du réacteur de l'unité pilote (Figure 8-8). Une variation du taux de recycle peut avoir une influence sur la stabilité de l'unité pilote mais à faible taux de recycle. En effet, une diminution du taux de recycle à 5 permet de stabiliser le réacteur de l'unité fonctionnant à 430°C. Comme dans le cas de la variation de la pression, une extrapolation du fonctionnement du réacteur industriel à haute température et pression a été effectuée pour déterminer les régions de stabilité pour ses conditions opératoires (La zone en bleu hachurée de la Figure 8-7). Au delà d'un taux de recycle supérieur à 0.5, le réacteur a un fonctionnement stable pour des températures supérieures à 500°C.

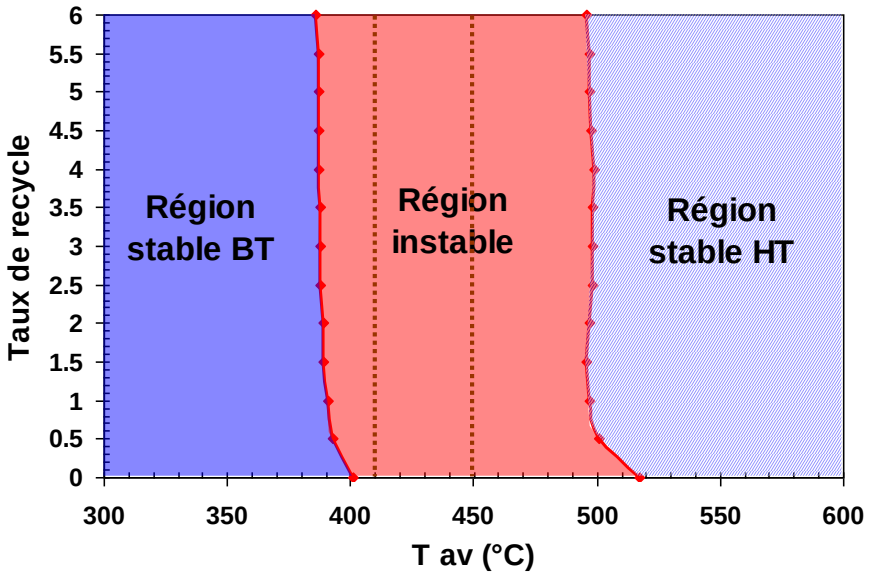


Figure 8-7 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité industrielle pour la variation du taux de recycle.

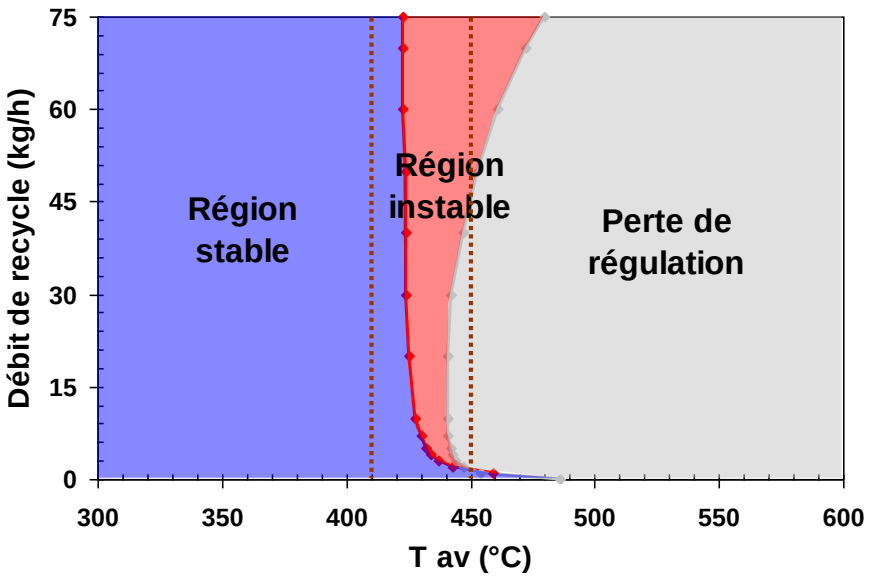


Figure 8-8 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de recycle.

8.3 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité industrielle lors de la variation du débit de charge

Dans ce paragraphe, l'étude de la stabilité thermique a été effectuée par rapport à la variation du débit de charge. La Figure 8-9 représente la cartographie de stabilité de cette étude. Le débit de charge a été varié de 113 à 339 t/h. Dans la figure, en augmentant le débit de charge, la région de stabilité à basse température (BT) augmente. Le domaine de température dans lequel le réacteur a un fonctionnement stable augmente de 20°C. L'augmentation du débit de charge favorise l'évacuation de la chaleur produite dans le réacteur par convection. A l'inverse, le temps de séjour du liquide dans le réacteur diminue et donc la conversion est diminuée.

Une simulation a été effectuée afin de suivre la variation de la conversion du résidu par rapport au débit de charge. Les résultats de la simulation sont présentés dans la Figure 8-10. Le trait en bleu dans la figure représente la variation du débit de charge dans le réacteur alors que le trait rouge représente la conversion du résidu. Au début de la simulation, le débit de charge a été fixé à 226 t/h. A ce débit, la conversion du résidu est de 62%, elle diminue à 58% quand le débit de charge est augmenté à 286 t/h. Ensuite, le débit de charge est diminué de 286 à 166 t/h, la conversion augmente, elle passe de 58 à 67%. A la fin de la simulation, le débit de charge est remis à sa valeur initiale de 226 t/h et la conversion diminue pour retrouver la valeur de 62%. Une des solutions possibles pour travailler à plus haute température en gardant un fonctionnement stable du réacteur est l'augmentation du débit de charge dans le réacteur, le dégagement de chaleur par la réaction sera alors moins important et de plus hautes températures de fonctionnement pourront être atteintes. L'inconvénient d'une telle action est la diminution de la conversion du résidu dans le réacteur.

Le même effet est observé dans les deux réacteurs de l'unité pilote et industrielle quand on augmente le débit de charge. Comme dans les cas précédent, la zone de conditions opératoires dans la-

quelle fonctionne le réacteur industriel (zone comprise entre les deux lignes pointillées marron dans la Figure 8-9) est située dans la région instable de la cartographie de stabilité. Par contre, dans le réacteur de l'unité pilote, cette zone est divisée entre les régions stables et instables (Figure 8-11). Une variation du débit de charge dans le réacteur de l'unité pilote peut stabiliser ou déstabiliser le système, ce qui n'est pas le cas dans le réacteur industriel.

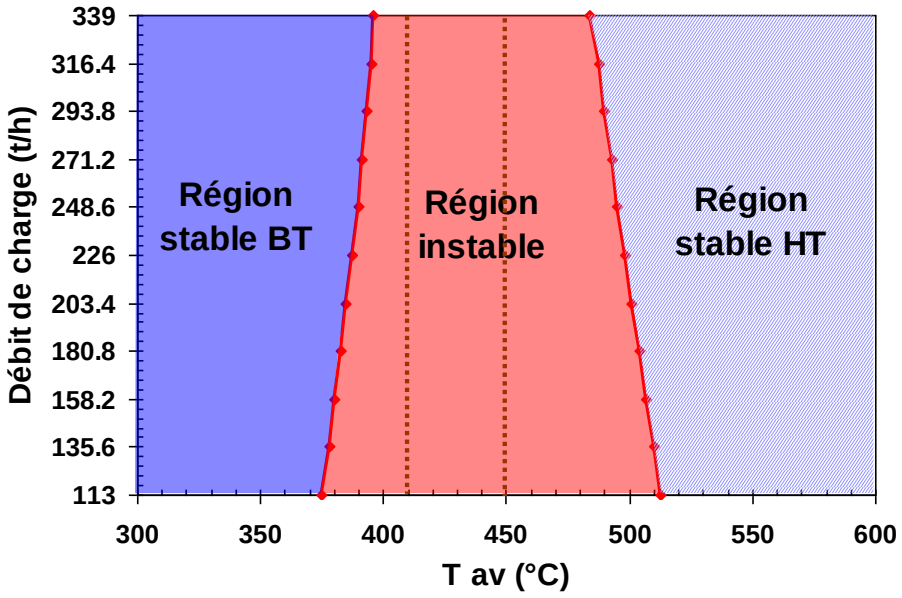


Figure 8-9 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unté industrielle pour la variation du débit de charge.

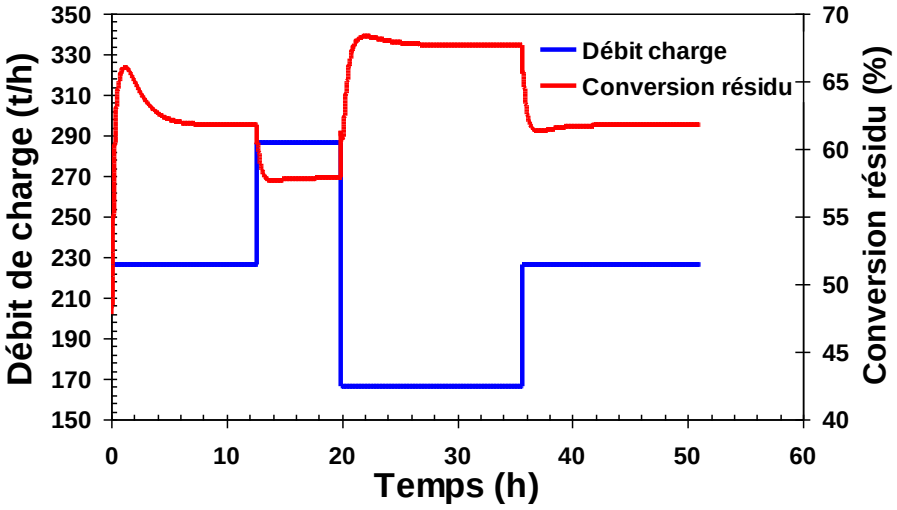


Figure 8-10 : Variation de la conversion du résidu en fonction du débit de charge.

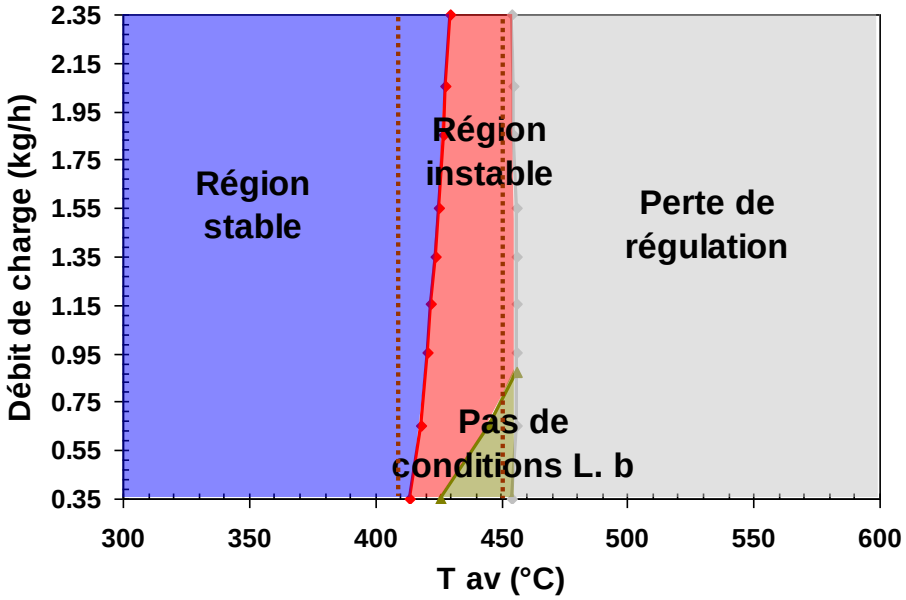


Figure 8-11 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation du débit de charge.

8.4 Étude de la stabilité thermique du premier réacteur de l'unité industrielle lors de la variation de la composition de la charge

Dans ce paragraphe l'étude de la stabilité thermique du réacteur industriel sera appliquée par rapport à la composition de la charge. Cette étude a été effectuée afin de comparer les résultats obtenus avec ceux du réacteur de l'unité pilote. La stabilité thermique du réacteur de l'unité pilote a été étudiée en passant d'une charge formée de 100% poids de la charge Oural (RSV/HCO – 100/00 %pds) à une charge formée de 100% poids de la charge HCO (RSV/HCO – 00/100 %pds). La Figure 8-12 représente la cartographie de cette étude. Elle décrit la composition de la charge en fonction de la température moyenne du réacteur. L'axe des ordonnées correspond au pourcentage massique de la charge Oural dans la charge traitée. Il s'est avéré qu'en augmentant le pourcentage massique de la charge HCO dans le mélange, la région de stabilité diminue. La température maximale où le fonctionnement du réacteur est stable diminue de 30°C (422 vers 392°C). Ayant un bas rapport H/C, la charge HCO consomme beaucoup plus d'hydrogène pour être convertie. En augmentant le pourcentage de la charge HCO dans la charge traitée, la consommation d'hydrogène augmente dans le réacteur, ce qui signifie un dégagement plus important de chaleur lors de la conversion des charges riches en HCO. Cela explique alors la diminution de la région de stabilité lors de l'ajout progressif de la charge HCO à la charge traitée. Le même effet est observé dans le cas du réacteur industriel. Dans la Figure 8-13, la région de stabilité à basse température diminue avec l'augmentation de la charge HCO dans la charge traitée. La région d'instabilité débute à des températures plus basses dans le réacteur industriel. La température maximale permise pour un fonctionnement stable du réacteur industriel avec une charge formée de 100% poids de la charge RSV est de 387°C alors qu'elle est de 424°C pour le réacteur de l'unité pilote dans les mêmes conditions. Dans le réacteur de l'unité pilote, la région de fonctionnement comprise entre les deux traits en pointillé est partagée entre région stable et instable alors qu'elle est

entièrement située dans la région d'instabilité dans le cas de l'unité industrielle. Une extrapolation des régions de stabilité thermique ne peut pas être alors faite entre l'unité pilote et industrielle.

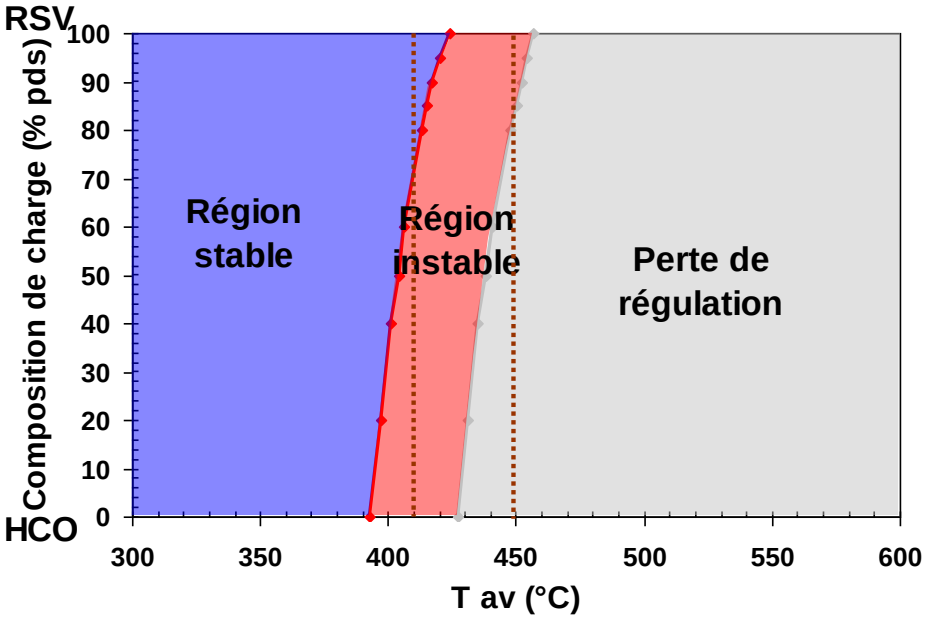


Figure 8-12 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité pilote pour la variation de la composition de la charge.

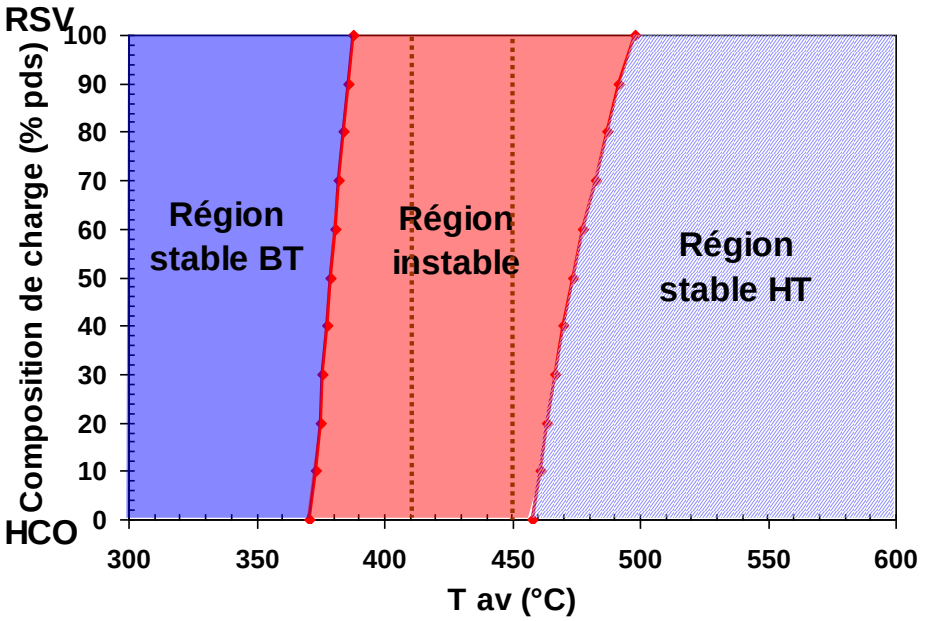


Figure 8-13 : Cartographie de la stabilité thermique du 1er réacteur de l'unité industrielle pour la variation de la composition de la charge.

Conclusions et perspectives

Dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie le risque d'emballement thermique est un phénomène réel qui peut arriver même à l'échelle industrielle. Il est évident qu'il existe des mesures de sécurité telles que la mise en place de seuils d'alarme pour éviter les conditions qui conduisent à l'emballement thermique, voire l'explosion du réacteur. Cependant, ces mesures sont souvent fixées de manière empirique plutôt d'après l'expérience que sur une base scientifique. Il est par conséquent impératif d'établir d'une façon rigoureuse et claire le domaine de conditions opératoires sûres pour les procédés très exothermiques.

Il existe dans la littérature divers critères qui s'appuient sur des concepts mathématiques plus rigoureux mais qui ont souvent été appliqués à des systèmes réactionnels assez simples (monophasiques, réacteurs idéaux, réseau réactionnel simples). Ainsi, ces études sont assez éloignées de la réalité industrielle.

L'objectif de cette thèse a été alors de développer une méthodologie qui permet de réaliser l'étude de stabilité thermique des zones réactionnelles des procédés mis en œuvre dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie. Cette méthodologie vise alors à déterminer *a priori* le domaine d'opération stable des procédés existants. Dans le cadre du design de nouveaux procédés, la méthodologie sera un socle permettant d'identifier les organes critiques de sécurité. La méthodologie devra permettre de fixer de manière optimale les seuils d'alarmes ou d'arrêts d'urgence que ce soit dans le cas d'une dérive des conditions nominales de fonctionnement ou dans les phases transitoires telles que le démarrage ou l'arrêt des unités.

Ce travail de thèse s'est décomposé en **deux parties principales** : la première concerne le développement de la méthodologie de stabilité thermique qui doit être applicable à des systèmes réactionnels complexes; la deuxième concerne l'application de la méthodologie à un cas qui soit représentatif de la réalité industrielle.

Pour ce qui concerne la **première partie de la thèse**, une étude bibliographique a permis d'identifier les diverses approches proposées dans la littérature pour étudier les systèmes réactionnels qui risquent un emballement thermique. Ces études s'appuient soit sur l'expérimentation, soit sur la simulation à l'aide d'un modèle de réacteur ou encore sur des critères divers (empiriques ou plus rigoureux). Nous avons orienté ce travail vers des critères mathématiques qui nécessitent la modélisation du système réactionnel. L'apport de notre travail est de combiner différents critères proposés dans la littérature dans une seule méthodologie de manière à constituer une démarche complète d'analyse de stabilité thermique des réacteurs chimiques.

La méthodologie se décompose selon les étapes suivantes :

1) Développement d'un modèle dynamique des zones réactionnelles du procédé étudié.
2) Étude des solutions stationnaires :
3) Détermination des solutions stationnaires
4) Étude des solutions stationnaires selon le concept du critère de van Heerden
5) Étude de stabilité des solutions stationnaires (analyse de stabilité linéaire dynamique)
6) Établissement de cartographies des zones opératoires sûres/pas sûres.

La 1ère étape, le développement du modèle dynamique de la zone réactionnelle est essentielle car la fiabilité des résultats de l'étude de stabilité thermique dépend entièrement du modèle.

L'étude de stabilité, s'appuie en premier lieu sur la détermination des courbes des lieux des états stationnaires par rapport aux paramètres du système. Pour ce faire, la méthode de continuation basée sur la pseudo-longueur d'arc s'est avérée comme la plus robuste pour le calcul des points stationnaires. Ensuite, le réseau de courbes des états stationnaires est tracé (température du milieu réactionnel en fonction de la température de refroidissement). Basées sur le critère de van Heerden, ces courbes permettent d'identifier une première zone d'instabilité qui correspond à une multiplicité des états stationnaires. Dans le cas où la détermination des points limites n'est pas possible par la méthode graphique, la méthode de décomposition en valeurs singulières peut être utilisée. La stabilité thermique selon van Heerden est un critère nécessaire mais pas suffisant pour conclure sur la stabilité d'un point stationnaire. Alors, la 5ème étape de l'analyse consiste à étudier la stabilité locale de chaque point stationnaire. Cette analyse permet de prédire si le comportement du réacteur est stable après avoir appliqué des perturbations infinitésimales aux variables du modèle. Par ailleurs, l'information obtenue permet aussi de décrire le comportement du système réactionnel dans chaque zone d'opération grâce à l'analyse des valeurs propres (oscillation de la température, emballement exponentiel…). La dernière étape de la méthodologie (6ème) consiste à établir une cartographie complète où les zones stables sont illustrées en fonction des principaux paramètres du procédé.

L'ensemble de la méthodologie proposée a été appliqué à un réacteur type piston-dispersion. Ce cas d'application a permis d'illustrer la démarche à suivre et les résultats obtenus à partir d'une analyse de stabilité.

Dans la **deuxième partie de la thèse**, l'ensemble de la méthodologie d'étude de stabilité thermique développé a été appliqué à un cas complexe bien representatif de la réalité industrielle. Le procédé choisi a été l'hydroconversion des résidus sous vide (RSV) en lit bouillonnant qui est à la fois très exothermique et complexe. L'étude a été démarrée en prenant comme cas d'étude l'unité pilote d'hydroconversion des charges lourdes de l'IFPEN. Un modèle dynamique détaillé de l'ensemble de l'unité pilote a été développé décrivant au mieux la complexité hydrodynamique des deux réacteurs de l'unité pilote tout en s'appuyant sur les schémas réactionnels décrits dans la littérature. Ensuite, la validation du modèle a été réalisée avec des données expérimentales obtenues sous conditions opératoires industrielles. L'étude de stabilité a été réalisée que sur le 1er réacteur de l'unité pilote car il présente plus de risque d'emballement thermique (phénomène déjà observé expérimentalement sur cette unité). L'ensemble de la méthodologie a été appliqué à ce cas. Des cartographies de stabilité thermique ont été obtenues en fonction des conditions opératoires et des paramètres de dimensionnement. Il s'est avéré que dans le domaine des conditions industrielles (des températures entre 400 et 430°C et des pressions entre 160 et 200 bars), le réacteur pouvait avoir un fonctionnement instable dans certaines conditions. Il est donc nécessaire de prévoir un système de contrôle très robuste afin d'éviter tous changements de conditions opératoires provoquées par des perturbations menant à un emballement thermique du réacteur.

L'analyse de stabilité thermique à l'échelle industrielle a aussi été réalisée. Pour ce faire, un modèle représentatif du procédé industriel a été développé en tenant compte des différences de géométrie, le fonctionnement adiabatique et le moyen de contrôle de température du milieu réactionnel. Malgré le peu de données expérimentales, une validation partielle du modèle a été réalisée sur la base des profils thermiques publiés. Les résultats de l'étude de stabilité thermique ont montré qu'à l'inverse de l'unité pilote, le réacteur industriel est en fonctionnement instable dans tout le domaine des conditions opératoires classiques de fonctionnement du procédé. Il est alors indispensable d'avoir un système de contrôle efficace avec des mesures de sécurité élevées pour le contrôle thermique du réacteur. De plus, il

est difficile de trouver des conditions opératoires proches de celles utilisées industriellement permettant d'assurer la stabilité intrinsèque du système. Seule la diminution de la température de fonctionnement en dessous de 400°C à 160 bars permet d'obtenir un fonctionnement stable du réacteur. Un autre résultat important qui se dégage de cette étude est que, même s'il s'agit du même procédé, il n'est pas possible d'extrapoler les résultats de l'étude de stabilité de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ainsi il est impératif d'effectuer l'étude sur la base d'un modèle qui soit vraiment représentatif de l'unité étudiée.

En conclusion nous pouvons dire que l'objectif de la thèse a été atteint : la méthodologie définie au cours de ce travail est suffisamment générale pour permettre l'étude de stabilité thermique des réacteurs chimiques.

En perspectives de ce travail, il faudrait encore répondre à différentes questions supplémentaires qui ont surgi au cours de ce travail. Dans le cadre de la méthodologie de stabilité thermique, ces interrogations concernent en premier lieu la prédiction des cycles limites qui se traduit par une variation périodique entretenue de l'état du système. Avec la méthodologie actuelle, il n'est pas possible de prédire ce type de comportement du réacteur car la linéarisation n'est plus valable lorsque le système se trouve loin de son état stationnaire. La méthode de réduction sur la variété centrale au voisinage d'une bifurcation de Hopf semble être une solution. En effet, cette méthode est appliquée dans d'autres domaines tels que l'aéronautique [194] et la mécanique [195]. Elle constitue l'une des méthodes les plus fiables et rapides en temps de calcul pour traiter des systèmes non linéaires continus et plus particulièrement à une analyse locale de bifurcation au voisinage d'une solution stationnaire d'un système considéré. Cette méthode de réduction permet alors, au voisinage du point de bifurcation de Hopf, de simplifier le système dynamique non-linéaire de départ en ne gardant que l'expression dynamique des variétés centrales. L'expression des variétés stables et instables dépend alors des variétés centrées. Du fait de la réduction effectuée sur le système dynamique de départ, il est alors plus aisé d'effectuer des recherches de cycles limites. Généralement cette méthode est utilisée pour des systèmes à faible nombre de degrés de liberté mais elle peut être adaptée à des systèmes plus complexes.

Une autre interrogation se pose au niveau de la stabilité du système dans le cas où les perturbations ne sont pas infinitésimales. En d'autres termes, quelle est la perturbation optimale pour que le système reste stable sachant qu'une perturbation donnée n'a pas le même effet en fonction de l'état stationnaire. Une première tentative a été effectuée en collaboration avec le groupe du Prof. M. Morbidelli de l'ETH de Zurich. Il s'agit de la sensibilité dynamique d'un système. Cette méthode consiste à perturber le système durant le passage d'un état stationnaire à un autre et évaluer l'effet de la perturbation effectuée sur la trajectoire dynamique du système. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle reste très basique et nécessite la détermination des perturbations du système. Il existe une autre méthode pour traiter cette problématique : la méthode directe de Liapounoff [196] qui pourrait donner des informations sur les bassins d'attractions. L'inconvénient de cette méthode est de trouver des fonctions de Liapounoff appropriées pour un système complexe. Cette méthode reste difficile à mettre en œuvre en raison du manque des méthodes mathématiques.

Dans le cadre de la méthodologie de stabilité thermique, il sera intéressant de détecter le phénomène responsable des oscillations dans le réacteur. On pourrait alors tenter de définir un nombre adimensionnel indiquant si le réacteur aura des zones d'oscillations ou non tout en se basant sur les termes d'accumulations des bilans de matière et thermique du réacteur.

Enfin, dans le cadre de la modélisation des procédés d'hydroconversion des charges lourdes, des améliorations peuvent être apportées au modèle de réacteur. Tout d'abord, une meilleure description chimique de la charge pourrait être mise en place. Pour cela, plus d'informations données par les analyses peuvent être utilisées pour bien définir les différentes coupes. Ensuite, dans le schéma réaction-

nel, les réactions de craquage catalytique et thermique peuvent être considérées séparément afin de bien représenter leur part dans la cinétique globale selon la température de fonctionnement du réacteur.

Références

[1] Directives ISO/CEI - partie 2 : Règles de structure et de rédaction des Normes internationales , 2004.

[2] ISO 14001, Environmental management systems: Requirements with guidance for use , 2004.

[3] Jouanno C., "Vieillissement des équipements industriels : mieux comprendre l'environnement et la sécurité , 2010.

[4] Tixier J., Dusserre G., Salvi O., Gaston D., "Review of 62 risk analysis methodologies of industrial plants", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. 15, p. 291-303, 2002.

[5] Himmeblau D.M., "Fault detection and diagnosis in chemical and petrochemical systems", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1978.

[6] Kennedy R. and Kirwan B., "Development of a hazard and operability-based method for identifying safety management vulnerabilities in high risk systems", *Safety Sciences*, vol. 30, p. 249-274, 1998.

[7] Khan F.I. and Abbasi S.A., "OptHazop-an effective and optimum approach for Hazop study", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. 10, n°3, p. 191-204, 1997.

[8] Khan F.I. and Abbasi S.A., "Technics and methodologies for risk analysis in chemical industries", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. 11, p. 261-277, 1998.

[9] Nicolet-Monnier M., "Integrated regional risk assessment: The situation in Switzerland", *International Journal of Environmental and Pollution*, vol. 6, n°4-6, p. 441-461, 1996.

[10] Rogers R.L., "The RASE project risk assessment of unit operations and equipment", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. n°1, p. 50, 2000.

[11] Tweeddale H.M., Cameron R.F., Sylvester S.S., "Some experiments in hazard identification and risk shortlisting", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. 5, n°5, p. 279-288, 1992.

[12] Directive n° 97/23/CE du 27 mai 1997 relatives au rapprochement des législations des Etats membres concernant les équipements sous pression , 1997.

[13] Directive n° 98/94/CE du 7 mai 1998 concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail , 1998.

[14] Layers of protection analysis: simplified process risk assessment, 2001.

[15] Dowel III A.M., "Layer of protection analysis: A new PHA tool, after HAZOP, before fault tree analysis", International Conference and Workshop on Risk Analysis in Process Safety", 1997.

[16] Dowel III A.M., "Layer of protection analysis for determining safety integrity level", *ISA Transaction*, vol. 37, p. 155-165, 1998.

[17] Dowel III A.M., "Layer of protection analysis inherently safer processes", *Process Safety Progress*, vol. 18, p. 214-220, 1999.

[18] Huff A.M. and Montgomery R.L., "A risk assessment methodology for evaluating the effectiveness of safeguards ans determining safety instrumented system requirements", International Conference and Workshop on Risk Analysis in Process Safety", p. 111-126, 1997.

[19] Mitchison N., "The Seveso II: guidance and fine tuning", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 65, p. 23-36, 1999.

[20] Summers A.E., "Introduction to layers of protection analysis", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 104, p. 163-168, 2003.

[21] Wei C., Rogers W.J., Mannan M.S., "Layer of protection analysis for reactive chemical risk assessment", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, p. 19-24, 2008.

[22] Barkelew C.H., "Stability of chemical reactors", *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, vol. 55, n°25, p. 37-46, 1959.

[23] Steensma M. and Westerterp K.R., "Thermally safe operation of a semi-batch reactor for liquid-liquid reactions. Slow reactions", *Chemical Engineering & Technology*, vol. 29, p. 1259-1270, 1990.

[24] Steensma M. and Westerterp K.R., "Thermally safe operation of a semi-batch reactor for liquid-liquid reactions. Fast reactions", *Chemical Engineering & Technology*, vol. 14, p. 367-380, 1991.

[25] Christoforatou E.L., Balakotaiah V., West D.H., "Runaway limits for adiabatic packed-bed catalytic reactors", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 44, n°2, p. 394-404, 1998.

[26] Westerterp K.R. and Molga E., "No more runaway in fine chemical reactors", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, p. 4585-4594, 2004.

[27] Westerterp K.R. and Molga E.J., "Safety and runaway prevention in batch and semibatch reactors-A review", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, n°A7, p. 543-522, 2006.

[28] Landau R.N., "Expanding the role reaction calorimetry", *Thermochimica acta*, vol. 289, p. 101-126, 1996.

[29] Clark J.D., Shah A.S., Peterson J.C., Grogan F.M., Camden S.K., "Application of reaction calorimetry toward understanding the large scale chemistry of ethyl diazoacetate", *Thermochimica acta*, vol. 367-367, p. 75-84, 2001.

[30] Am Ende D.J., Clifford P.J., Orthrup D.L., "The role of reaction calorimetry in the development and scale-up of aromatic nitration", *Thermochimica acta*, vol. 289, p. 143-154, 1996.

[31] Ferguson H.D. and Puga Y.M., "Development of an efficient and safe process for a Grignard reaction via reaction calorimentry", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, p. 1625-1633, 1997.

[32] Gesthuiden R., Kramer S., Niggemann G., Leiza J.R., Asua J.M., "Determining the best reaction calorimetry technique: Theoretical development", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 29, p. 349-365, 2005.

[33] Nomen R., Sempere J., Serra E., "A comparaison of calorimetric measurements by using different reaction calorimeters", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, p. 1707-1713, 1997.

[34] Regenass W., "The development of stirred tank heat flow calorimetry as a tool for process optimisation and process safety", *Chimia*, vol. 51, p. 189-200, 1997.

[35] Regenass W., "The development of stirred tank heat flow calorimetry as a tool for process optimisation and process safety", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, p. 1661-1675, 1997.

[36] Rowe S.M., "The role of a calorimetry in chemical plant safety: A chlorination reaction", *Thermochimica acta*, vol. 289, p. 167-175, 1996.

[37] Schmidt C.U. and Reichert K.H., "Reaction calorimetry - A contribution to safe operation of exothermic polymerisation", *Chemical Engineering Science*, vol. 42, p. 2133-2137, 1998.

[38] Singh J., "Reaction calorimetry for process development: Recent advances", *Process Safety Progress*, vol. 16, p. 43-49, 1997.

[39] Stoessel F., "Applications of reaction calorimetry in chemical engineering", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, p. 1677-1688, 1997.

[40] Zogg A., Stoessel F., Fischer U., Hungerbuhler K., "Review: Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis", *Thermochimica acta*, vol. 419, p. 1-17, 2004.

[41] Zaldivar J.M, Hernandez H., Barcons C., "Development of a mathematical model and a simulator for the analysis and optimisation of batch reactors: experimental model characterisation using a reaction calorimeter", *Thermochimica acta*, vol. 289, p. 267-302, 1996.

[42] Varga T., Szeifert F., Réti J., Abonyi J., "Detection of safe operating regions: A novel dynamic process simulator based predictive alarm management approach", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, p. 658-668, 2010.

[43] Hub L. and Jones J.D., "Early on-line detection of exothermic reactions", *Plant/Operation Progress*, vol. 5, n°4, p. 221-224, 1986.

[44] Zaldivar J.M, Bosch J., Strozzi F., Zbilut J.P., "Early warning detection of runaway initiation using non-linear approaches", *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 10, p. 299-311, 2005.

[45] Strozzi F., Alos M.A., Zaldivar J.M, "A method for assessing the thermal stability of batch chemical reactors by sensitivity calculation based on Lyapunov exponents: Experimental verification", *Chemical Engineering Science*, vol. 49, p. 5549-5561, 1994.

[46] Strozzi F. and Zaldivar J.M, "A general method for assessing the thermal stability of batch chemical reactors by sensitivity calculation based on Lyapunov exponents", *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n°16, p. 2681-2688, 1994.

[47] Strozzi F., Zaldivar J.M, Kronberg A.E., Westerterp K.R., "On-line runaway detection in batch reactors using chaos theory techniques", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 45, p. 2429-2443, 1999.

[48] Zaldivar J.M et al., "A general criterion to define runaway limits in chemical reactors", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. 16, p. 187-200, 2003.

[49] Bosch J., Strozzi F., Zbilut J.P., Zaldivar J.M, "On-line runaway detection in isoperibolic batch and semibatch reactors using the divergence criterion", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 28, p. 527-544, 2004.

[50] Bosch J., Strozzi F., Snee T.J., Hare J.A., Zaldivar J.M, "A comparative analysis between temperature and pressure measurements for early detection of runaway initiation", *Journal of Loss Prevention in the process industries*, vol. 17, p. 389-395, 2004.

[51] Bosch J., Strozzi F., Lister D.G., Maschio G., Zaldivar J.M, "Sensitivity analysis in polymerization reactions using the divergence criterion", *Trans IChemE Part B - Process Safety and Environmental Protection*, vol. 82(B1), p. 18-25, 2004.

[52] Bosch J., Kerr D.C., Snee T.J., Strozzi F., Zaldivar J.M, "Runaway detection in a pilot-plant facility", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n°22, p. 7019-7024, 2004.

[53] Zbilut J.P., Zaldivar J.M, Strozzi F., "Recurrence quantification-based Liapunov exponents for monitoring divergence in experimental data", *Physics Letters A*, vol. 297, p. 173-181, 2002.

[54] AWARD, 2001-2005, Advanced Warning and Runaway Disposal, the EU funded project (G1RD-CT-2001-00499)", http:/www.arpconsortium.org/AWARD.htm, vol. 2001.

[55] Verwijs J.W., Van Den Berg H., Westerterp K.R., "Start-up and safeguarding of an industrial adiabatic tubular reactor", *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n°24B, p. 5519-5532, 1994.

[56] Liljenroth F.G., "Starting and stability phenomena of ammonia-oxidation and similar reactions", *Chemical and metallurgical engineering*, vol. 19, n°6, p. 287-293, 1918.

[57] Semenov N.N., "Zur Theorie des Verbreennungsprozesses", *Zeitschrift fur Physik*, vol. 48, p. 571-581, 1928.

[58] Semenov N.N., "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", Pergamon Press, London, 1953.

[59] Van Heerden C., "Autothermic processes - properties and reactor design", *Industrial And Engineering Chemistry*, vol. 45, n°6, p. 1242-1247, 1953.

[60] Van Heerden C., "The character of the stationnary state of exothermic processes", *Chemical Engineering Science*, vol. 8, n°1-2, p. 133-145, 1958.

[61] Jorgensen D., Farr W.W., Aris R., "More on the dynamics of a stirred tank with consecutive reactions", *Chemical Engineering Science*, vol. 39, p. 1741-1752, 1984.

[62] Song H.S., Ramkrishna D., Trinh S., Wright H., "Diagnostic nonlinear analysis of Fischer-Tropsch synthesis in stirred-tank slurry reactors", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 49, n°7, p. 1803-1820, 2003.

[63] Froment G.F. and Bischoff K.B., "Chemical reactor analysis and design", Wiley, ed. Second edition, 1990.

[64] Vejtasa S.A. and Schmitz R.A., "An experimental study of steady state multiplicity and stability in an adiabatic stirred reactor", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 16, n°3, p. 410-419, 1970.

[65] Bilous O. and Amundson N.R., "Chemical reactor stability and sensitivity", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 1, n°4, p. 513-521, 1955.

[66] Varma A., Morbidelli M., Wu H., "Parametric sensitivity in chemical systems", ed. Cambridge University Press, 1999.

[67] Chemburkar R.M., Morbidelli M., Varma A., "Parametric sensitivity of a CSTR", *Chemical Engineering Science*, vol. 41, n°6, p. 1647-1654, 1986.

[68] Acrivos A. and Amundson N.R., "Application of matrix mathematics to chemical engineering problems", *Industrial And Engineering Chemistry*, vol. 47, n°8, p. 1533-1541, 1955.

[69] Aris R. and Amundson A., "An Analysis of chemical reactor stability and control - II, The evolution of proportional control", *Chemical Engineering Science*, vol. 7, p. 132-147, 1958.

[70] Aris R. and Amundson N.R., "An Analysis of chemical reactor stability and control - I, The possibility of local control, with perfect or imperfect control mechanisms", *Chemical Engineering Science*, vol. 7, n°8, p. 121-131, 1958.

[71] Wiggins S., "Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos", Springer, ed. Second edition, 1990.

[72] Hariot P., "Process control", New York, ed. McGtaw-Hill, 1964.

[73] Keller H.B., "Numerical solution of bifurcation and nonlinear eigenvalue problems. Application in bifurcation theory", Academic press, New York, ed. P.H. Rabinowitz, 1977, p. 359-384.

[74] Morbidelli M. and Varma A., "Parametric sensitivity and runaway in tubular reactors", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 28, n°5, p. 705-713, 1982.

[75] Morbidelli M. and Varma A., "Parametric sensitivity in fixed-bed catalytic reactors: The role of interparticle transfert resistances.", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 32, n°2, p. 297-306, 1986.

[76] Morbidelli M. and Varma A., "A Generalized criterion for parametric sensitivity: Application to thermal explosion theory", *Chemical Engineering Science*, vol. 43, n°1, p. 91-102, 1988.

[77] Sardella Palma A., Schweitzer J.M., Wu H., López-García C. and Morbidelli M., "Stationary thermal stability analysis of a gas oil hydrotreating reactor", *Chemical Engineering Science*, vol. 49, p. 10581-10587, 2010.

[78] Schweitzer J.M., López-García C. and Ferré D., "Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment", *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n°1, p. 313-321, 2010.

[79] Schweitzer J.M., Elia M., López-García C. and Ehrenstein U., "Thermal stability of gas oil hydrotreating processes: Numerical issues of the matrix eigenvalue approach", *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP Energies nouvelles*, vol. 65, n°5, p. 771-783, 2010.

[80] Wauquier J.-P., "Pétrole brut - Produits pétroliers - Schéma de fabrication", ed. Technip, 1994.

[81] Les effluents liquides du secteur des raffineries de pétrole - Etats de situation ent 1994 et 1995 , 1995.

[82] Beltramini J.N. and Lu G.Q., in *Encyclopedia of life support systems*, (Eolss Publishers, 2002), vol. 2.

[83] Verstraete J.J., "Formation interne IFPEN - Ebullated bed reactor for residue conversion", 2007.

[84] Hedrick B.W., Seibert K.D., Crewe C., "A new approach to heavy oil and bitumen upgrading , 2006.

[85] Billon A., Morrisson M.E., Morel F., Peries J.P., "Converting residues with IFP's HYVAHL(R) and SOLVAHL(R) processes", *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, vol. 49, n°5, p. 495-507, 1994.

[86] Bridjanian H. and Samim A.K., "Bottom of the barrel, an important challenge of the petroleum refining industry", *Petroleum & Coal*, vol. 53, n°1, p. 13-21, 2011.

[87] Kressmann S., Guillaume D., Roy M., and Plain C., "A new generation of hydroconversion and hydrodesulfurization catalysts", Catalysis in Petroleum Refining & Petrochemicals", 2004.

[88] Peaking of world oil production: Recent forecasts , 2005.

[89] "Heavy crude oils - From Geology to Upgrading, An overview", ed. Technip, 2011.

[90] BP Statistical Review of World Energy June 2012 , 2012.

[91] Solari R.B., in *Asphaltenes and Asphalts, 2. Developments in Petroleum Science, 40 B*, chap. 7, 2000.

[92] Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I., "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", *Fuel*, vol. 86, n°1216, p. 1231, 2007.

[93] Hart's international fuel quality center (IFCQ) , 2010.

[94] World oil outlook , 2010.

[95] Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J., *Fuel*, in press.

[96] Buonora P.T., "Almer McDuffie McAfee (1886-1972): Commercial catalytic cracking pioneer", *Bulletin for History of Chemistry*, vol. 21, 1998.

[97] Le page J.F, Chatila S.G., Davidson M., 2003) ,chap. 4.

[98] Toulhoat H., Hudebine D., Raybaud P., Guilla, Kressmann S., "THERMIDOR: A new model for combined simulation of operations and optimization of catalysts in residues hydroprocessing units", *Catalysis Today*, vol. 109, p. 135-153, 2005.

[99] Scheffer B., Van Koten M.A., Robschlager K.W., De Boks F.C., "The Shell residue hydroconversion process: development and achievements", *Catalysis Today*, vol. 43, p. 217-224, 1998.

[100] Colyar J.J, Peer E., Billon A., Kressmann S., and More F., "H-Oil process based heavy crudes refining schemes", 89, 1998.

[101] Martinez J., Sanchez J.L., Ancheyta J., Ruiz R.S., "A review of process aspects and modeling of ebullated bed reactors for hydrocracking of heavy oils", *Catalysis Reviews*, vol. 52, p. 60-105, 2010.

[102] Duddy J.E., Wisdom L.I, Kressmann S., and Gauthier T., "Understanding and optimization of residue conversion in H-Oil", Proceedings of the third bottom of the barrel technology conference (BBTC), vol. p. 1003-1022, 2004.

[103] Morel F., Kressmann S., Harlé V., and Kasztelan S., "Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues", Proceedings of the 1st International Symposium/6th European Workshop", 106, p. 1-16, 1997. 19-2-1997.

[104] Colyar J.J and Wisdom L.I, "Upgrading vacuum residue from mexican crudes for petroleos mexicanos hydrodesulfurization residue complex Miguel Hidalgo refinery", Japan Petroleum Institute", 1992.

[105] Colyar J.J and Wisdom L.I., "Second generation ebullated-bed technology", Petroleum Refining Conference", 1994.

[106] Gauthier T., Héraud J.P., Kressmann S., Verstraete J., "Impact of vaporization in a residue hydroconversion process", *Chemical Engineering Science*, vol. 62, p. 5409-5, 2007.

[107] Kressmann S., Boyer C., Colyar J.J, Schweitzer J.M., Vigué J.C., "Improvements of ebullated-bed technology for upgrading heavy oils", *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, vol. 55, n°4, p. 397-406, 2000.

[108] Merdrignac I. and Espina D., "Physicochemical characterization pf petroleum fractions: The state of art", *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, vol. 62, n°1, p. 7-32, 2007.

[109] Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S., "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction", *Analytical Chemistry*, vol. 33, n°1587, p. 1594, 1961.

[110] Eyssautier J. et al., "Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and x-ray scattering", *Journal of physical chemistry B*, vol. 115, n°6827, p. 6837, 2011.

[111] Murgich J., Rodriguez J.M., Aray Y., "Molecular reconstruction and molecular mechanics of micelles of some asphaltenes and resins", *Energy & Fuels*, vol. 10, n°68, p. 76, 1996.

[112] Speight J.G., "Petroleum asphaltenes - Part 1 - asphaltenes, resins and the structure of petroleum", *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, vol. 59, n°5, p. 467-477, 2004.

[113] Charon-Revellin N., Dulot H., López-García C., Jose J., "Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach", *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, vol. 66, n°3, p. 479-490, 2011.

[114] Verstraete J.J., Schnongs Ph., Dulot H., Hudebine D., "Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions", *Chemical Engineering Science*, vol. 65, p. 304-312, 2010.

[115] Morel F. and Périès J.P., in *Le rafinage du pétrole. 3. Procédés de transformation*, 1998) ,chap. 13.

[116] Mosby J.F., Buttke R.D., Cox J., Nikolaides C., "Process characterization of expanded-bed reactors in series", *Chemical Engineering Science*, vol. 41, n°4, p. 989-998, 1986.

[117] Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., "Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of heavy crudes", *Energy & Fuels*, vol. 17, n°5, p. 1233-1238, 2003.

[118] Storm D.A., Barresi R.J., Sheu E.Y., Bhattacharya A.K., DeRosa T.F., "Microphase behavior of asphaltic micelles during catalytic and thermal upgrading", *Energy & Fuels*, vol. 12, n°1, p. 120-128, 1998.

[119] Miki Y., Yamadaya S., Oba M., Yoshikazu S., "Role of Catalyst in Hydrocracking of Heavy Oil", *Journal of Catalysis*, vol. 83, p. 371-383, 1983.

[120] Mazza A.G. and Cormack D.E., "Thermal cracking of the major chemical fractions of athabasca bitumen", *AOSTRA Journal of Research*, vol. 4, p. 193-208, 1988.

[121] Behar F., Lorant F., Mazeas L., "Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking", *Organic Geochemistry*, vol. 39, p. 764-782, 2008.

[122] Ancheyta J. and Speight J.G., "Hydroprocessing of heavy oils and residua", ed. Taylor & Francis, 2007.

[123] Khorasheh F., Rangwala H.A., Gray M.R.Dalla Lana I.G., "Interactions between thermal and catalytic reactions in mild hydrocracking of gas oil", *Energy & Fuels*, vol. 3, p. 716-722, 1989.

[124] Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Beltrame P.L., Carniti P., "New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. 2. Kinetics aspects of reaction", *Energy & Fuels*, vol. 8, n°3, p. 593-597, 1994.

[125] Kim J-W., Longstaff D.C., Hanson F.V., "Catalytic and thermal effects during hydrotreating of bitumen-derived heavy oils", *Fuel*, vol. 77, n°15, p. 1815-1823, 1998.

[126] Gray M.R. et al., "Role of catalyst in hydrocracking of resisues from Alberta bitumens", *Energy & Fuels*, vol. 6, p. 478-485, 1992.

[127] Shuyi Z., Wenan D., Hui L., Dong L., Guohe L., "Slurry-phase Residue Hydrocracking with Dispersed Nickel Catalyst", *Energy & Fuels*, vol. 22, p. 3583-3586, 2008.

[128] Mosio-Mosiewski J. and Morawski I., "Study on single-stage hydrocracking of vacuum residue in the suspension of Ni-Mo catalyst", *Applied Catalysis A: General*, vol. 283, p. 147-155, 2005.

[129] Nagaishi H., Chan E.W., Sanford E.C., Gray M.R., "Kinetics of high-conversion hydrocracking of bitumen", *Energy & Fuels*, vol. 11, n°402, p. 410, 1997.

[130] Ruiz R.S., Alonso F., Ancheyta J., "Pressure and temperature effects on the hydrodynamic characteristics of ebullated-bed systems", *Catalysis Today*, vol. 109, p. 205-213, 2005.

[131] Luo X., Jiang P., Fan L-S., "High-pressure three-phase fluidization : Hydrodynamics and heat transfer", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 43, n°10, p. 2432-2445, 1997.

[132] Hikita H., Asai S., Tanigawa K., Segawa K., Kitao M., "The volumetric liquid-phase mass tranfer coefficient in bubble columns", *The Chemical Engineering Journal*, vol. 22, p. 61-69, 1981.

[133] Calderbank P.H., "Physical rate processes in industrial fermentation. Part 1", *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, vol. 36, p. 443-463, 1958.

[134] Kim J.W. and Lee W.K., "coalescence behavior of two bubble in stagnant liquids", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 20, p. 448-453, 1987.

[135] Fan L-S and Tsuschiya K., in *In bubble wake dynamics in liquids and liquid-solid suspensions*, (Butterworths, Stoneham, MA, 1990) ,chap. 2.

[136] Slowinski E.R., Gates E.E., Waring C.E., "The effect of pressure on the surface tensions of liquids", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, p. 808-810, 1957.

[137] Massoudi R. and King A.D., "Effect of pressure on the surface tension of water: Adsorption of low molecular weight gases on water at 25°C", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 78, p. 2262-2266, 1974.

[138] Di Felice R., "The pseudo-fluid model applied to three-phase fluidisation", *Chemical Engineering Science*, vol. 55, p. 3899-3906, 2000.

[139] Kim S.D. and Kang Y., "Heat and mass transfert in three phase fluidized bed reactors - an overview", *Chemical Engineering Science*, vol. 52, n°21-22, p. 3639-3660, 1997.

[140] Sagert N.H. and Quinn M.J., "Surface viscosities at high pressure gas-liquid interfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 65, n°3, p. 415-422, 1977.

[141] Fan L-S, Arters D., Jiang P., "Pressure effects on the hydrodynamic behavior of gas-liquid-solid fluidized bed", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, p. 2322-2327, 1992.

[142] Fan L-S, Lin T-J, Luo X., Jiang P., "High temperature and high pressure three-phase fluidization-bed expansion phenomena", *Powder Technology*, vol. 90, p. 103-113, 1997.

[143] Idogawa K., Ikeda K., Fukuda F., Morooka S., "Behavior of bubbles of air-water system in a column under high pressure", *International Chemical Engineering*, vol. 26, p. 468-474, 1986.

[144] Idogawa K., Ikeda K., Fukuda F., Morooka S., "Effect of gas and liquid properties on the behavior of bubbles in bubble column under high pressure", *International Chemical Engineering*, vol. 27, p. 93-99, 1987.

[145] Ruiz R.S., Alonso F., Ancheyta J., "Minimum fluidization velocity and bed expansion characteristics of hydrotreating catalysts in ebullated bed systems", *Energy & Fuels*, vol. 18, n°4, p. 1149-1155, 2004.

[146] Ruiz R.S., Alonso F., Ancheyta J., "Effect of high pressure operation on overall phase holdups in ebullated bed reactors", *Catalysis Today*, vol. 98, n°1-2, p. 265-271, 2004.

[147] Sanchez J.L., Ruiz R.S., Alonso F., Ancheyta J., "Evaluation of the hydrodynamics of high-pressure ebullated beds based on dimensional similitude", *Catalysis Today*, vol. 130, p. 519-526, 2008.

[148] Tarmy B., Chang M., Coulaloglou C., Ponzi P., "Hydrodynamic characteristics of three phase reactors", *Chemical Engineering*, vol. 407, p. 18-23, 1984.

[149] Wilkinson P.M., Haringa H., Van Dierendonck, "Mass transfer and bubble size in a bubble column under pressure", *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n°9, p. 1417-1427, 1994.

[150] Clark K.N., "The effect of high pressure and temperature on phase distributions in a bubble column", *Chemical Engineering Science*, vol. 45, n°8, p. 2301-2307, 1990.

[151] Blum D.B. and Toman J.J., "Three-phase fluidization in a liquid. Phase methanator", *American Institute of Chemical Engineers Symposium.Series*,.No.161, vol. 73, p. 115, 1977.

[152] Zhang J.-P, Grace J.R, Epstein N., Lim K.S., "Flow regime identification in gas-liquid flow and three-phase fluidized beds", *Chemical Engineering Science*, vol. 52, n°21-22, p. 3979-3992, 1997.

[153] Chen Y-E. and Fan L-S., "Bubble breakage mechanisms due to collision with a particule in a liquid medium", *Chemical Engineering Science*, vol. 44, n°1, p. 117-132, 1989.

[154] Richardson J.F. and Zaki W.N., "Sedimentation and Fluidisation: Part I", *Transactions Institution of Chemical Engineers*, vol. 32, p. 35-53, 1954.

[155] Schweitzer J-M. and Krishna R., "Ebullated bed reactor modeling for residue conversion", *Chem.Eng.Sci.*, vol. 59, p. 5637-5645, 2004.

[156] Krishna R., De Swart J.W.A., Ellenberger J., Martina G.B., Maretto C., "Gas holdup in slurry bubble columns: Effect of column diameter and slurry concentration", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 43, n°2, p. 311-316, 1997.

[157] Qader S.A. and Hill G.R., "Hydrocracking of gas oil", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 8, n°1, p. 98-105, 1969.

[158] Callejas M.A. and Martinez M.T., "Hydrocracking of a Maya residue. Kinetics and products yield distributions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, n°9, p. 3285-3289, 1999.

[159] Ancheyta J., Sanchez S., Rodriguez M.A., "Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review", *Catalysis Today*, vol. 109, p. 76-92, 2005.

[160] Callejas M.A. and Martinez M.T., "Hydroprocessing of a Maya Residue. II. Intrinsic kinetics of the asphaltenic heteroatom and metal removal", *Energy & Fuels*, vol. 14, n°6, p. 1309-1313, 2000.

[161] Callejas M.A. and Martinez M.T., "Hydroprocessing of a Maya Residue. 1. Intrinsic kinetics of the asphaltene removal reactions", *Energy & Fuels*, vol. 14, n°6, p. 1304-1309, 2000.

[162] Aboul-Gheit K., "Hydrocracking of vacuum gas oil (VGO) for fuels production-reaction kinetics", *Erdol Erdgas Kohle*, vol. 105, n°7/8, p. 319-320, 1989.

[163] Yui S.M. and Sanford E.C., "Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: Kinectics, product yields, and products properties", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 28, n°9, p. 1278-1284, 1989.

[164] Orochko D.I. and Khimiya I., "Applied over-all kinetics of hydrocracking of heavy petroleum distillates", *Tekhnologiya Topliv i Masel*, vol. 8, p. 2-6, 1970.

[165] Botchwey C., Dalai A.K., Adjaye J., "Kinetics of bitumen-derived gas oil upgrading using a commercial NiMo/Al2O3catalyst", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 82, p. 478-487, 2004.

[166] Botchwey C., Dalai A.K., Adjaye J., "Product selectivity during hydrotreating and mild hydrocracking of bitumen-derived gas oil", *Energy & Fuels*, vol. 17, n°5, p. 1372-1381, 2003.

[167] Aoyagi K., McCaffrey W.C., Gray M.R., "Kinetics of hydrocracking and hydrotreating of coker and oilsand gas oil", *Petroleum Science and Technology*, vol. 21, n°5/6, p. 997-1015, 2003.

[168] Ayasse A.R., Nagaishi H., Chan E.W., Gray M.R., "Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen", *Fuel*, vol. 76, n°11, p. 1025-1033, 1997.

[169] Sanchez S., Rodriguez M.A., Ancheyta J., "Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n°25, p. 9409-9413, 2005.

[170] Ancheyta J. et al., "Some Experimental Observations of Mass Transfer limitations in a trickle bed hydrotreating pilot reactor", *Energy & Fuels*, vol. 16, n°5, p. 1059-1067, 2002.

[171] Ho T.C. and Aris R., "On apparent second-order kinetics", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 33, n°6, p. 1050-1051, 1987.

[172] Martens G.G. and Marin G.B., "Kinetics for hydrocracking based structural classes: Model development and application", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 47, n°7, p. 1607-1622, 2001.

[173] Quann R.J. and Jaffe S.B., "Structure oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, n°11, p. 2483-2497, 1992.

[174] Quann R.J. and Jaffe S.B., "Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining", *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n°10, p. 1615-1635, 2012.

[175] Liguras D.K. and Allen D.T., "Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of simulated oil mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 28, n°6, p. 674-683, 1989.

[176] Liguras D.K. and Allen D.T., "Structural models for catalytic cracking. 1. Model compound reactions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 28, n°6, p. 665-673, 2012.

[177] Trauth D.M., Stark S.M., Petti T.F., Neurock M., Klein M.T., "Representation of the molecular structure of petroleum resid through characterization and monte carlo modeling", *Energy & Fuels*, vol. 8, n°3, p. 576-580, 1994.

[178] Hudebine D. and Verstraete J.J., "Reconstruction of petroleum feedstocks by entropy maximization. Application to FCC gasolines", *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, vol. 66, n°3, p. 437-460, 2011.

[179] Pereira de Oliveira L., Verstraete J.J., Kolb M., "A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes", *Chemical Engineering Journal*, vol. 2012.

[180] Matos E. and Guirardello R., "Modeling and simulation of the hydrocracking of heavy oil fractions", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, p. 79-90, 2000.

[181] Bennett R.N. and Bourne K.H., "Hydrocracking for middle distillate - a study of process reactions and corresponding product yields and qualities", Symposium on advances in distillate and residual oil technology, vol. p. G45-G62, 1972.

[182] Krishna R. and Saxena A.K., "Use of an axial dispersion model for kinetic description of hydrocracking", *Chemical Engineering Science*, vol. 44, n°3, p. 703-712, 1989.

[183] Haynes H.W., Parcher J.F., Heimer N.E., "Hydrocracking polycyclic hydrocarbons over a dual-fubctional zeolite (faujasite)-based catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 22, n°3, p. 401-409, 1983.

[184] Eccles R.M., "Residue hydroprocessing using ebullated-bed reactors", *Fuel Processing Technology*, vol. 35, p. 21-38, 1993.

[185] Merdrignac I., Quoineaud A-A., Gauthier T., "Evolution of asphaltene structure during hydroconversion conditions", *Energy & Fuels*, vol. 20, p. 2028-2036, 2006.

[186] Marques J., Maget S., Verstraete J.J., "Improvement of ebullated-bed effluent stability at high conversion operation", *Energy & Fuels*, vol. 25, p. 3867-3874, 2011.

[187] "Technical Data book - Petroleum Refining", ed. 6th Ed. American Petroleum Institute, 1997.

[188] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., "The properties of gases and liquids", ed. 4th Ed. Mc Graw-Hill, 1987.

[189] Riazi M.R., "Characterization and Properties of Petroleum Fractions", ed. 1st Ed. ASTM, 2005.

[190] Riazi M.R. and Daubert T.E., "Characterization parameters for petroleum fractions", ed. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1987, pp. 755-759.

[191] Kato Y., Nishiwaki T., Fukuda T., Tanaka S., "The behaviour of suspended solid particles and liquid in bubble columns", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 5, p. 112-118, 1972.

[192] Krishna R. and Wilkinson P.M., "A Model for Gaz Holdup in Bubble Columns Incorporating the Influence of Gas Density on Flow Regime Transitions", *Chemical Engineering Science*, vol. 46, n°10, p. 2491-2496, 1991.

[193] Ijistra W., "Ebullated bed resid hydrocracking - Performance monitoring", Ebullated bed - Resid upgrafing workshop, 2006.

[194] Sinou J-J., "Synthèse non-linéaire des systèmes vibrants. Application aux systèmes de freinage", 2002.

[195] James G., "Réduction à une variété centrale du problème des ondes progressives en fluide continûment stratifié, dans la limite d'une stratification discontinue", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, t. 327, Série I, p. 699-704, 1998.

[196] Liapounoff A., "Problème général de la stabilité du mouvement", ed. Jacques Gabay, 1988.

Résumé

La sécurité des procédés est une préoccupation majeure dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie. Pour les procédés très exothermiques, l'emballement thermique doit être évité. Ainsi, l'objectif de la thèse est la mise en place d'une méthodologie d'étude de la stabilité thermique dans les réacteurs chimiques qui permet de déterminer les zones opératoires de fonctionnement stable du réacteur. Après le développement d'un modèle dynamique de réacteur, la méthodologie consiste à cartographier les zones de stabilité et d'instabilité du système réactionnel en régime stationnaire et dynamique. Le critère de Van Heerden (régime stationnaire) à été généralisé pour application à des systèmes réactionnels complexes. La méthode de perturbation des états stationnaires (régime dynamique) a aussi été intégrée à la méthodologie avec l'analyse des valeurs propres.

Cette méthodologie a été appliquée au procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant de charges pétrolières lourdes, ceci à l'échelle pilote et industrielle. Des modèles dynamiques adaptés au procédé pilote et industriel ont été développés. Ils tiennent en compte la complexité de la charge ainsi que le schéma des deux procédés. L'étude de la stabilité stationnaire et dynamique a été réalisée. Des cartographies de stabilité/instabilité en fonction des principaux paramètres du procédé ont été tracées. D'après les résultats obtenus, la plage stable pour réacteur pilote est plus large que pour le réacteur industriel. La variation des paramètres du procédé ont le même effet sur les deux réacteurs. Les cartographies de stabilité obtenues sont un outil indispensable pour l'ingénieur lors du design des procédés ou leur opération.

Mots clés: Stabilité thermique, Emballement thermique, Simulation dynamique, Réacteur à lit bouillonnant, Hydroconversion des charges lourdes, Modélisation des réacteurs, cinétique.

Abstract

In refining and petrochemistry process safety is a major issue. For highly exothermic processes it is necessary to ensure in a rigorous way the safe that the process operates in safe conditions, hence avoiding thermal runaway. The objective of this thesis was to develop a methodology to determine the operating conditions of reliable operation of chemical reactors. The methodology relies on stationary and dynamic analysis. The stationary stability analysis based on the Van Heerden criterion was generalized to complex chemical systems. The dynamic analysis applies the perturbation theory to definitely determine if a stationary point is stable according to eigenvalue analysis.

The methodology was applied to ebullated-bed technology for residue hydroconversion at pilot and industrial scale. Two comprehensive dynamic models that accurately represent the ebullated-bed pilot plant and industrial process were developed for the study. The models take into account a detailed description of the reactive system and the configuration of the pilot and industrial plants: three phases, kinetics and flow characterization. A stationary and dynamic thermal stability analysis was carried out for both configurations and stable/unstable operating regions were identified. The study showed that the pilot plant reactor can operate in a larger domain of operating conditions compared to the industrial reactor while the parameters have the same effect on both reactors. The resulting reactor operation diagrams are a essential guide for engineers in the reactor design and operation practice.

Keywords: Thermal stability analysis, Thermal runaway, Dynamic simulation, Ebullated bed reactors, heavy oil hydroprocessing, reactor modelling, kinetics.