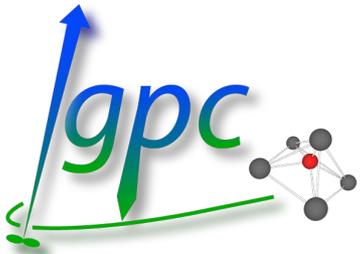




Conception et design de réacteurs-échangeurs pour des applications en catalyse homogène et hétérogène.

Isabelle PITAULT

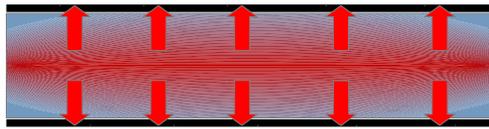


**SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE THERMIQUE
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE GENIE DES PROCÉDES
Groupe «Milieux hétérogènes et Transferts»
Jeudi 22 Mars 2012**

Réactions et catalyse

Catalyse homogène Réaction homogène

Réaction dans le milieu



La chaleur est transférée
à la paroi : $h a \Delta T$

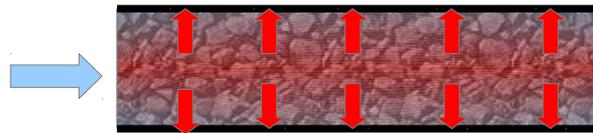
Production de chaleur :
 $F X \Delta H$
dépend transfert de
matière Dm , mélange, ...

Mais même corrélation
pour les Nu que les
échangeurs simples

Catalyse hétérogène

Réaction dans le catalyseur

Cas 1 : milieu poreux avec des
faibles contact solide/paroi (lit de
billes, mousses,)

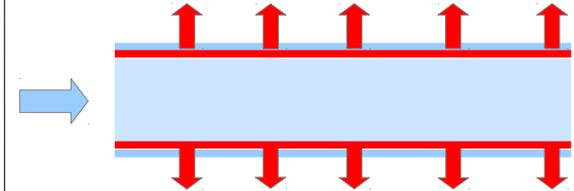


La chaleur est transférée
à la paroi : $h' a \Delta T$

Production de chaleur : $F X \Delta H$
dépend transfert de matière ($k_s a_s$)
et chaleur ($h_s a_s$) entre le
solide et le fluide.
 λ_{eff} : conductivité du lit

Nu : corrélations spécifiques
mais même logique que les HE

Cas 2 : paroi enduite
(échangeurs,
monolithe, ...)



La matière est transférée
à la paroi : $k a \Delta C$

Production de chaleur à
la paroi : $F_p X \Delta H$
 λ_p devient important

On utilise les Sh et pas
les Nu pour dimensionner

Quel système choisir ?

	Gaz	Liquide	Solide
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\sim 10^{-2}$	$\sim 1 - 10^{-1}$	$\sim 10^2 - 10^{-1}$
Diffusivité moléculaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-9}$	

GAZ

- › Forte diffusivité moléculaire
Faible limitation matière gaz/cata
- › Faible conductivité thermique
Forte limitation chaleur à la paroi

 Enduction sur la paroi d'échange pour évacuer la chaleur dès qu'elle est produite

Échangeur à plaques, structures brasées enduites,...

LIQUIDE

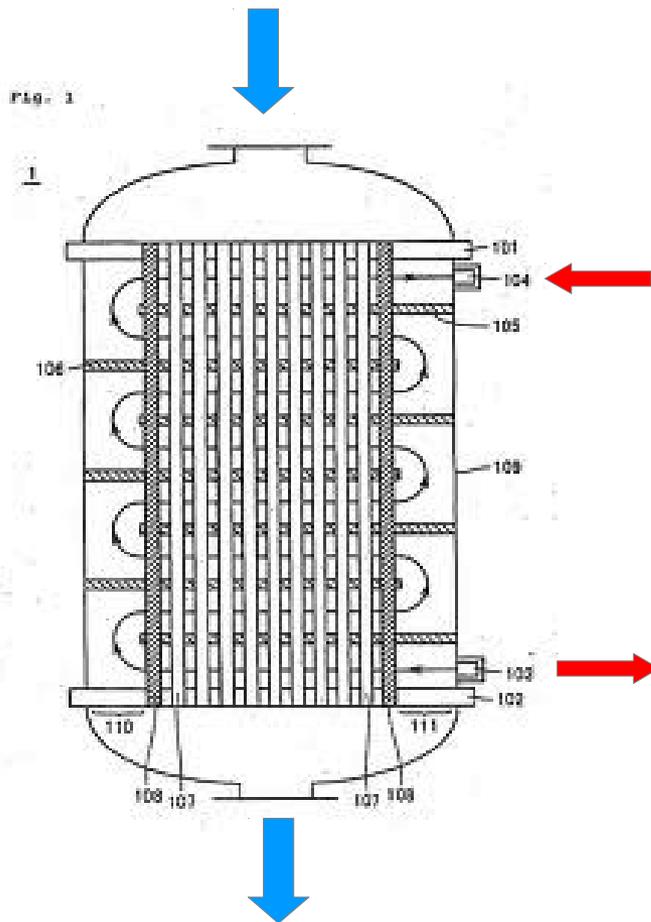
- › Faible diffusivité moléculaire
Forte limitation matière liq/cata
- › Forte conductivité thermique
Faible limitation chaleur à la paroi

 Inserts, lit, mousse pour le catalyseur pour créer de la turbulence et augmenter la surface spécifique externe du catalyseur

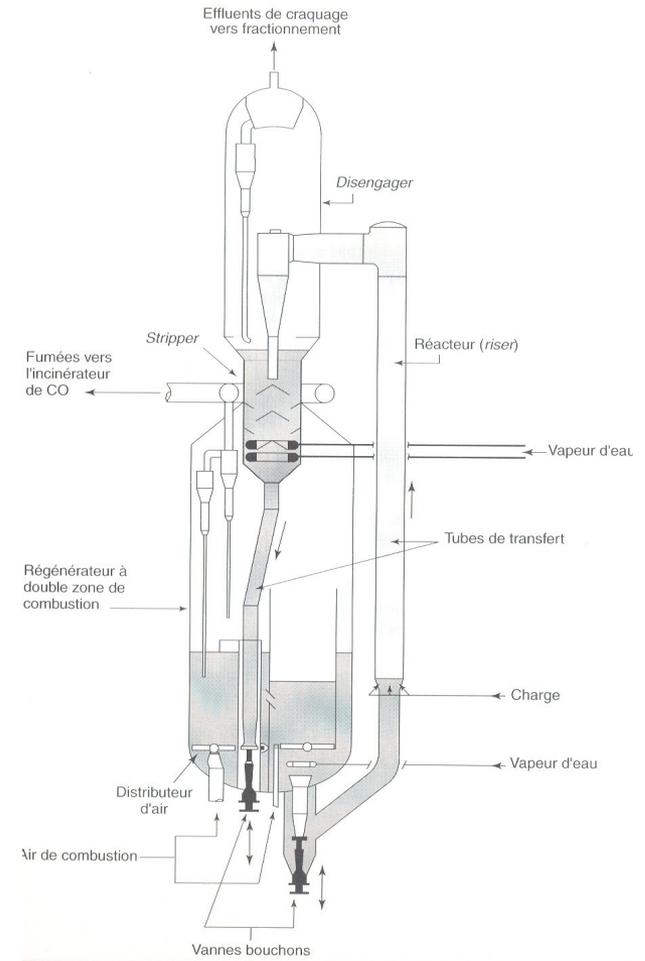
Échangeur à calandres, structures pas obligatoirement enduites,...

Réacteur-échangeur et réacteur autotherme

Réacteur-échangeur : une zone réactive
– une zone avec caloporteur

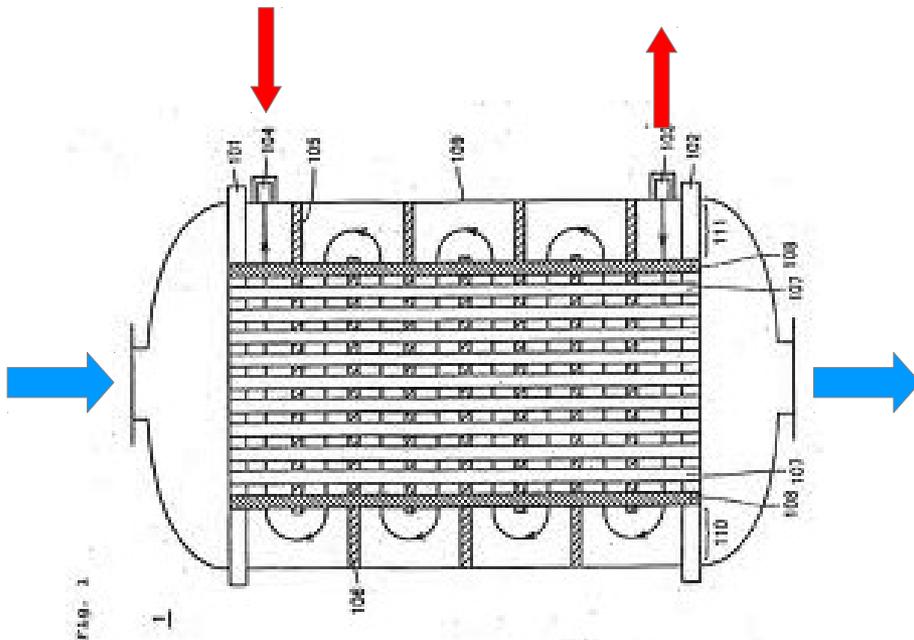


Réacteur autotherme : deux zones réactives telles que bilan thermique = 0

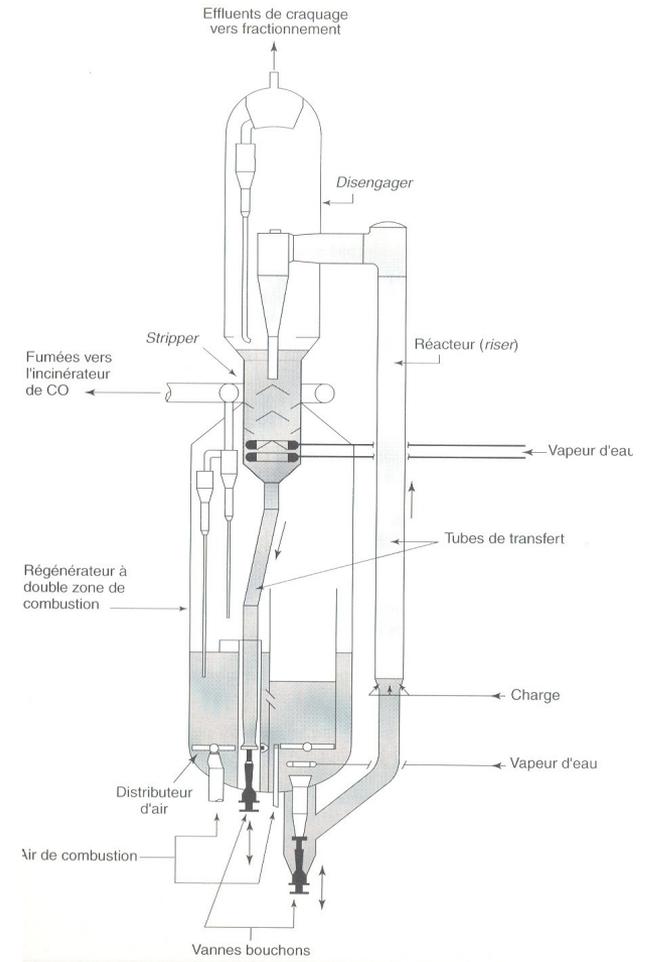


Réacteur-échangeur et réacteur autotherme

Réacteur-échangeur : une zone réactive
– une zone avec caloporteur

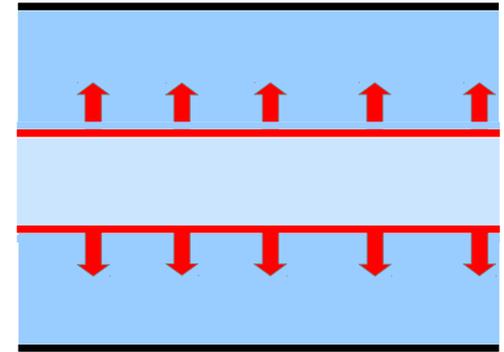
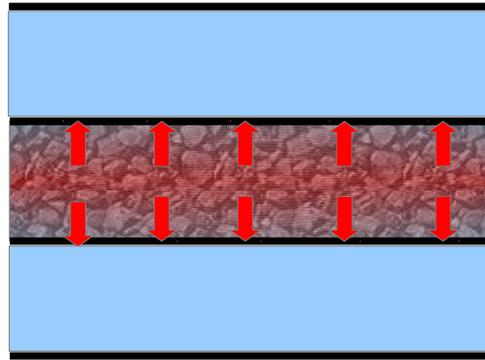
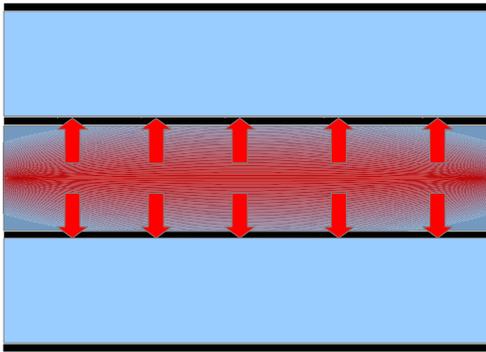


Réacteur autotherme : deux zones réactives telles que bilan thermique = 0

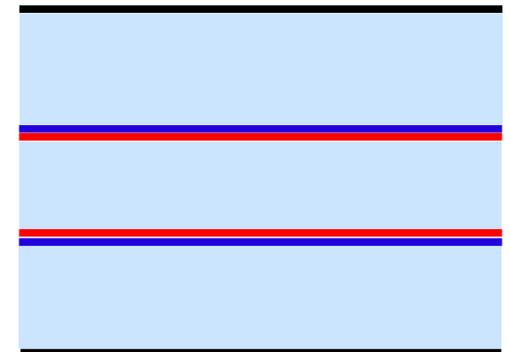
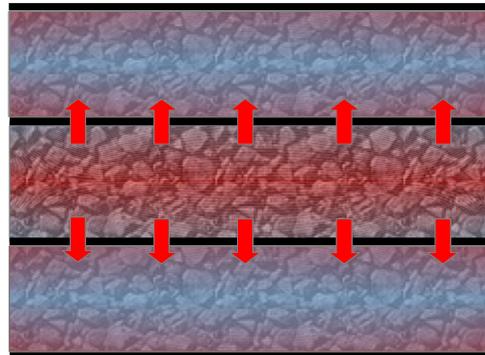
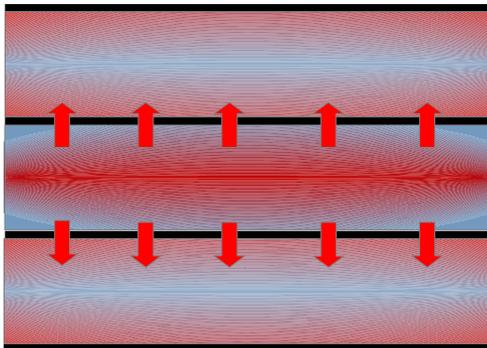


Design d'un réacteur-échangeur ou d'un réacteur autotherme

Réacteur-échangeur : une zone réactive – une zone avec caloporteur



Réacteur autotherme : deux zones réactives telles que bilan thermique = 0



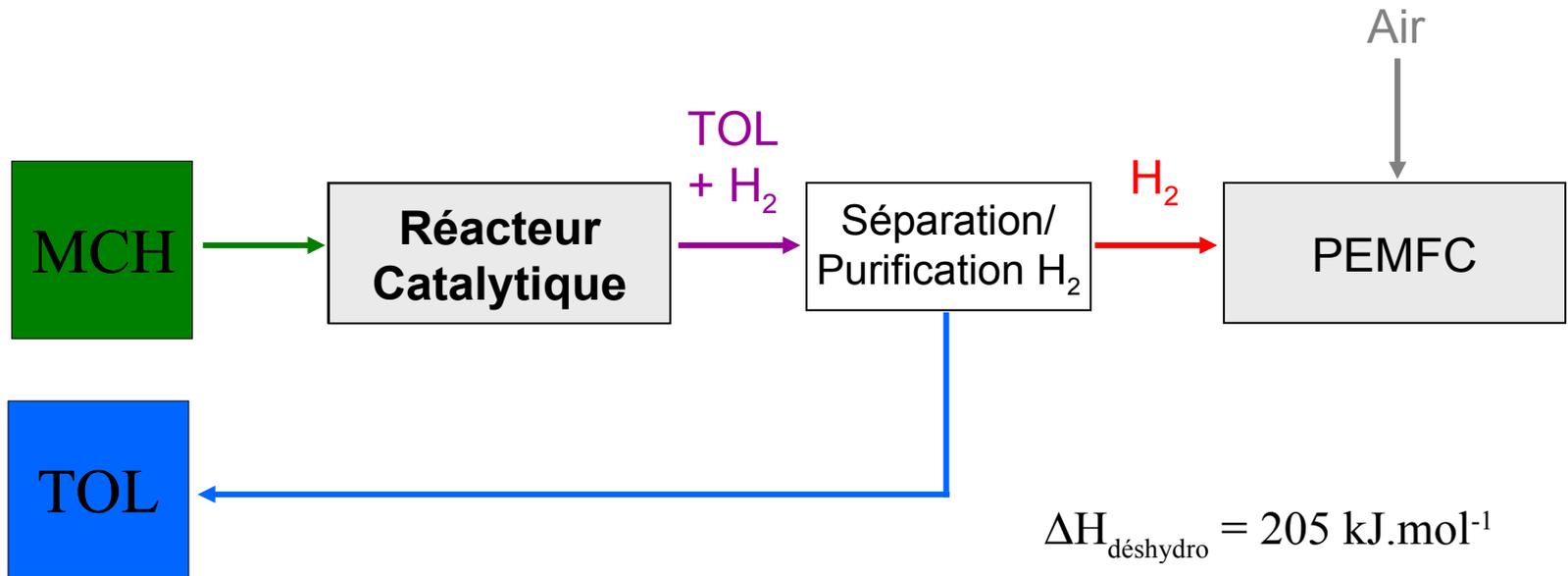
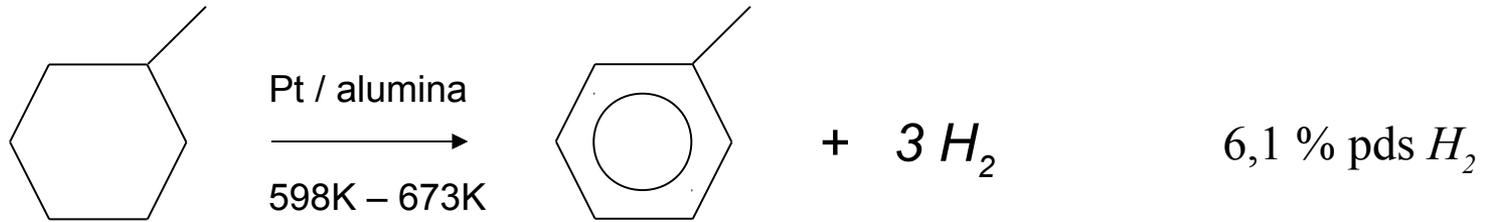
UN EXEMPLE :

Réacteur à plaques milli-structurées pour le couplage autotherme de la déshydrogénation du méthylcyclohexane et de la combustion du toluène.

- Cycle MTH (Méthylcyclohexane, Toluène, Hydrogène)
- Schéma de procédé embarqué
- Conception du réacteur autotherme
- Evaluation expérimentale
- Modélisation
- Conclusion



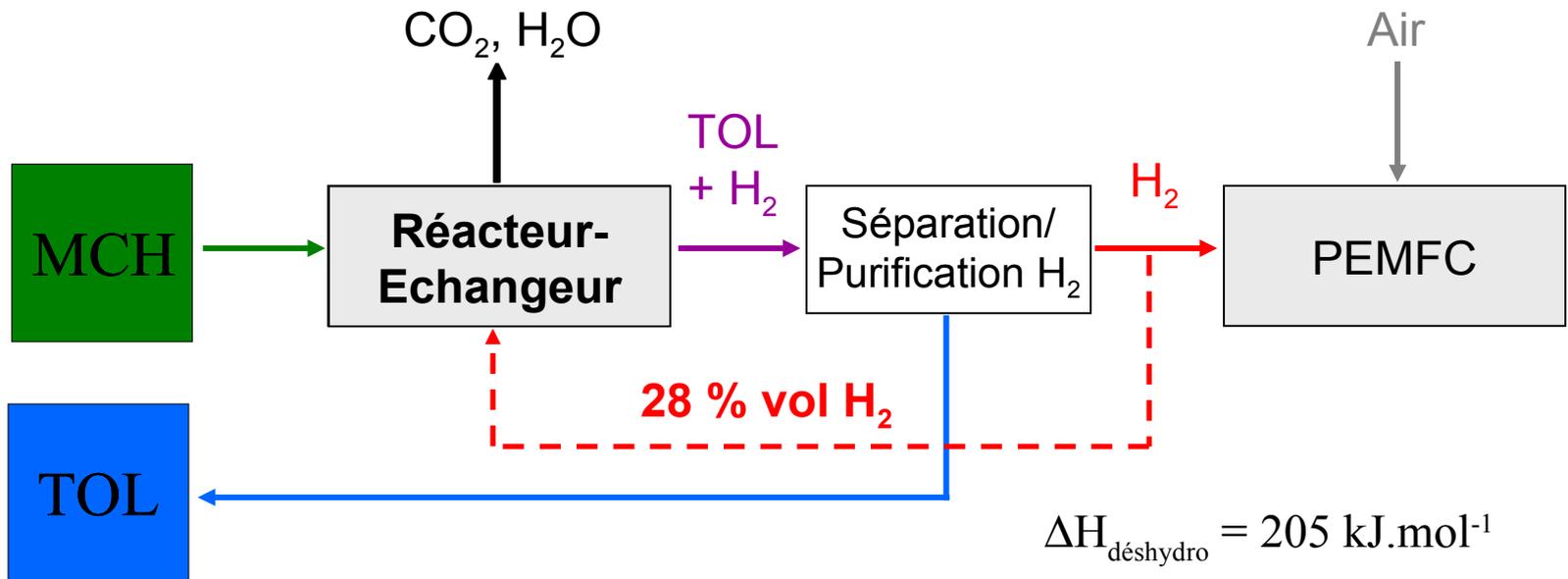
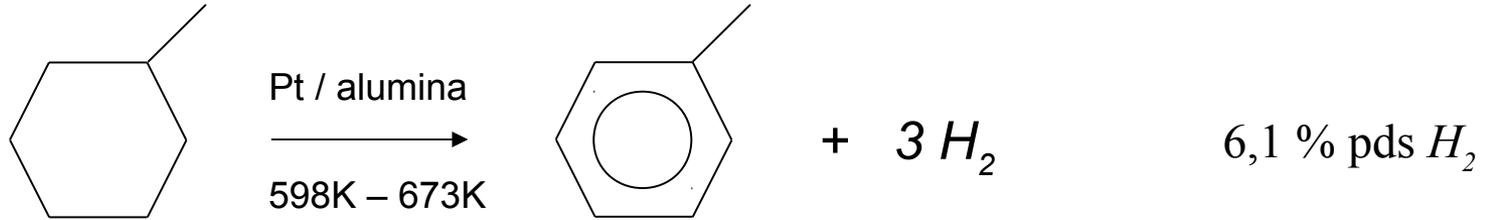
Cycle MTH



Procédé embarqué → Energie doit être trouvée dans le véhicule



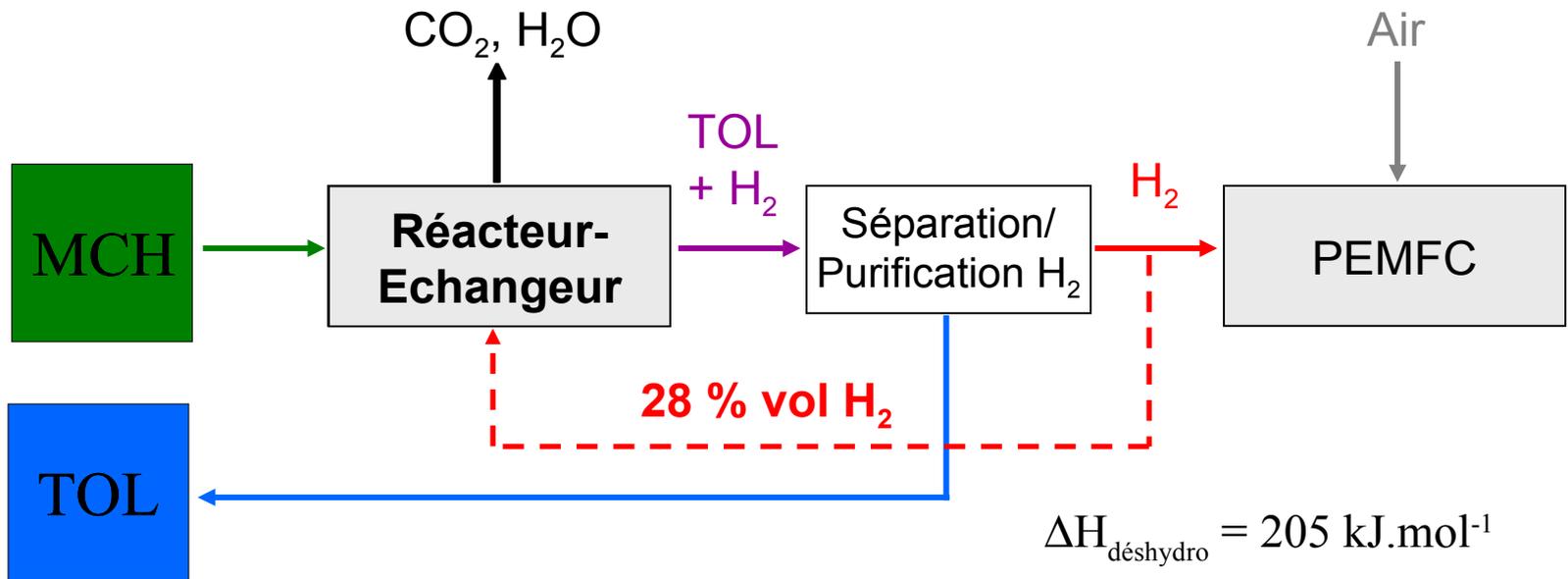
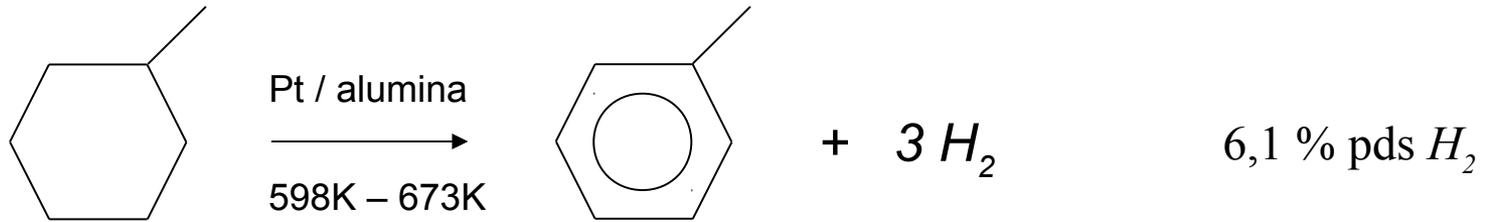
Cycle MTH



$$\Delta H_{\text{comb H}_2} = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Cycle MTH

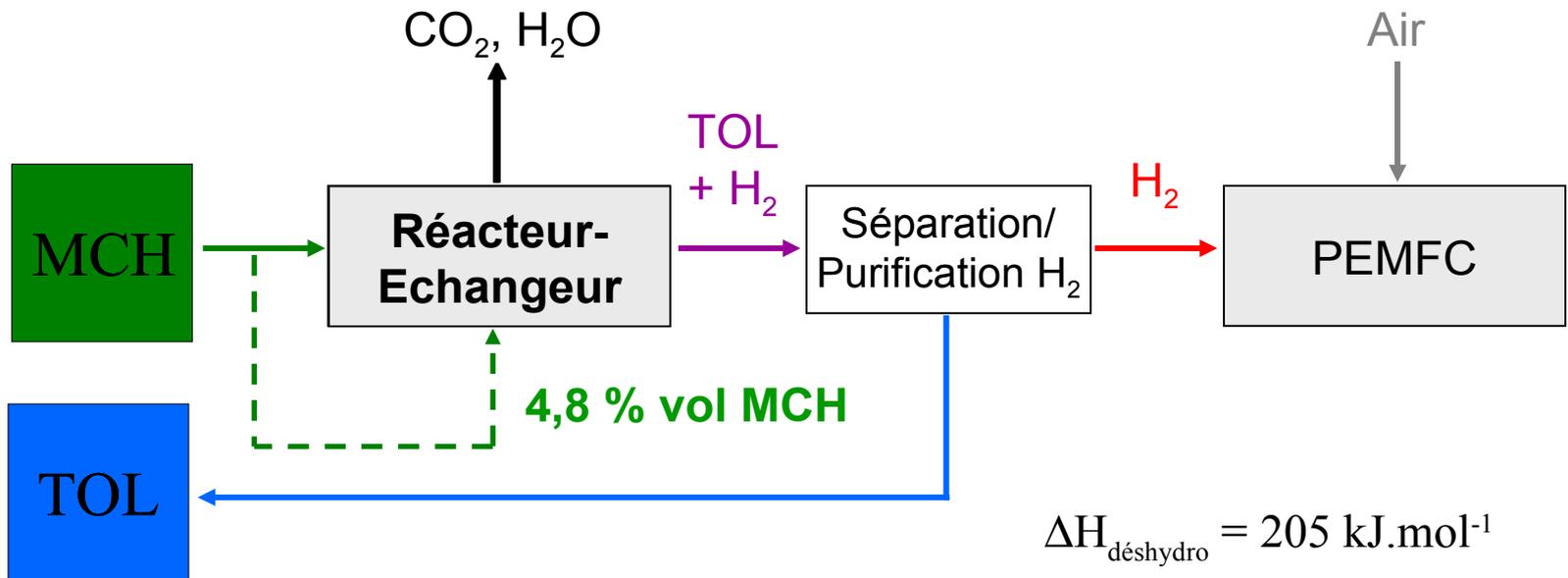
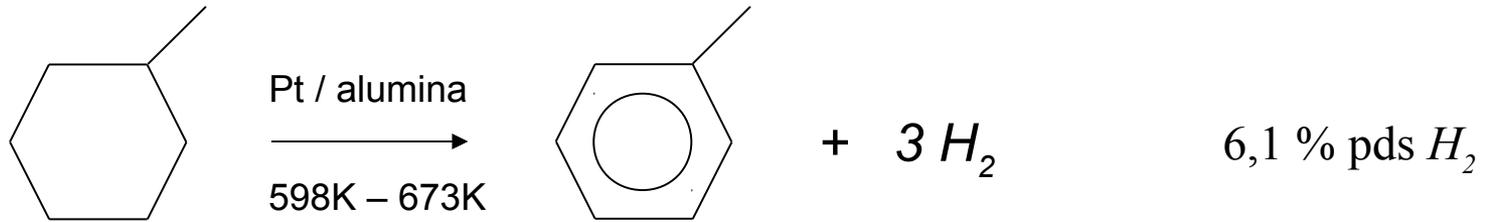


$$\Delta H_{\text{déshydro}} = 205 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{comb H}_2} = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Cycle MTH

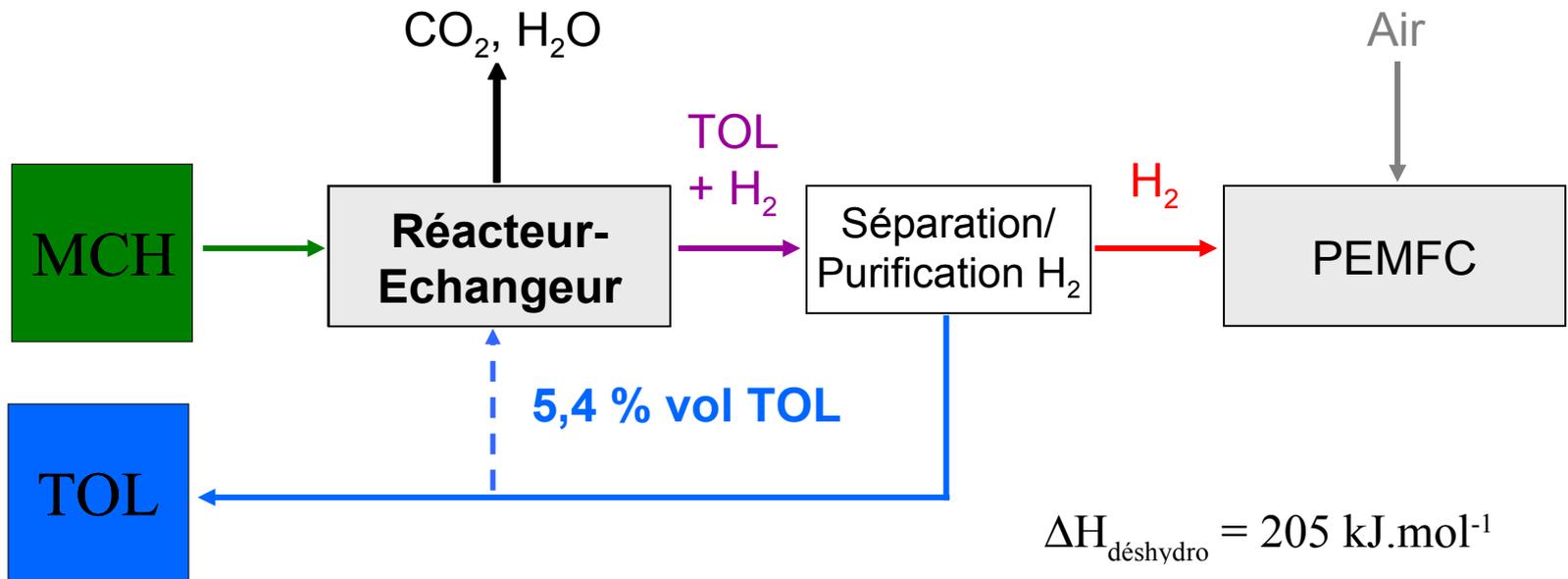
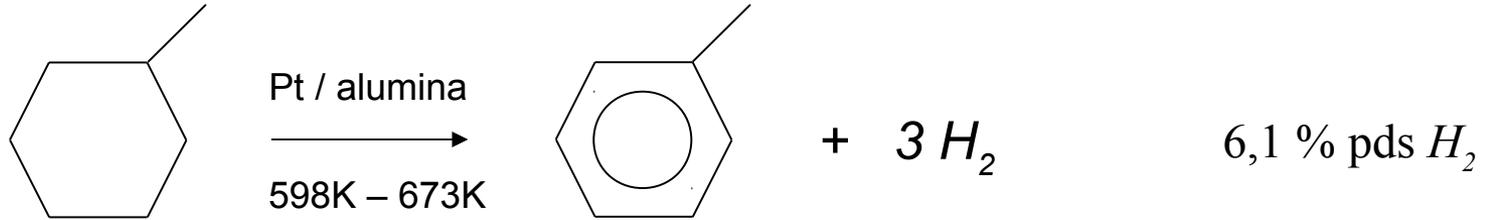


$$\Delta H_{\text{déshydro}} = 205 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{comb MCH}} = -4293 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Cycle MTH

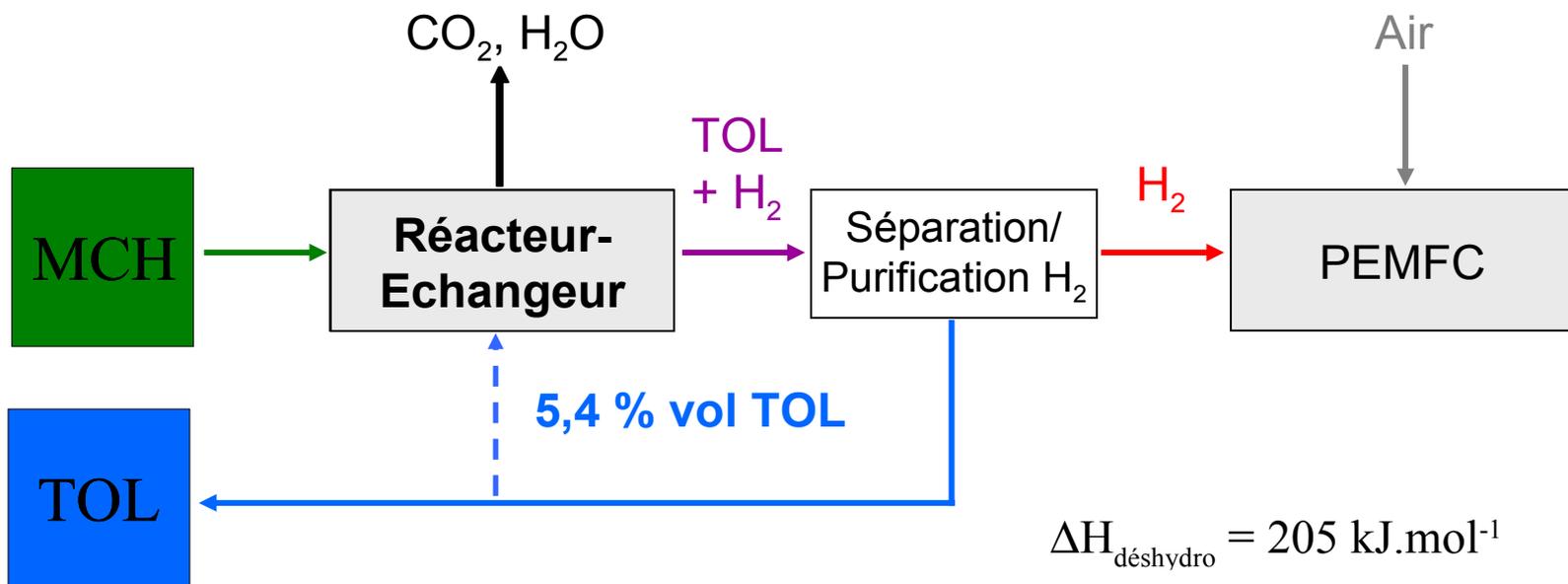
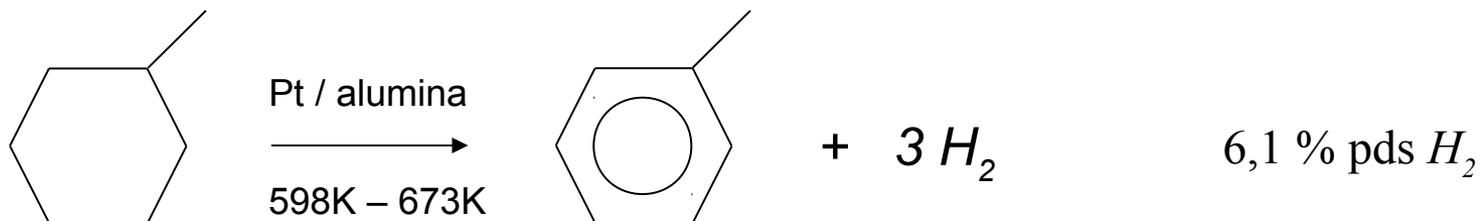


$$\Delta H_{\text{déshydro}} = 205 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{comb TOL}} = - 3771 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Cycle MTH



$$\Delta H_{\text{déshydro}} = 205 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

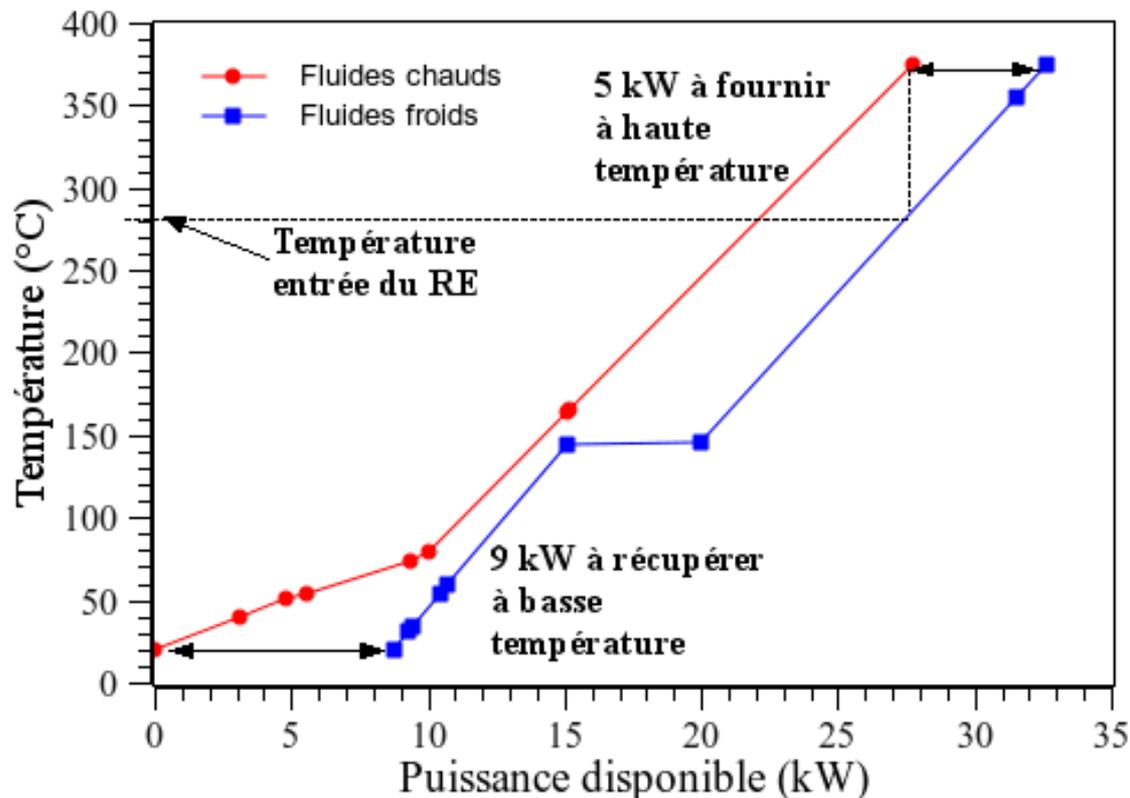
$$\Delta H_{\text{comb TOL}} = - 3771 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Déshydrogénation catalytique du MCH / Combustion catalytique du toluène

Etude de pincement

Production d'hydrogène: $1\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$

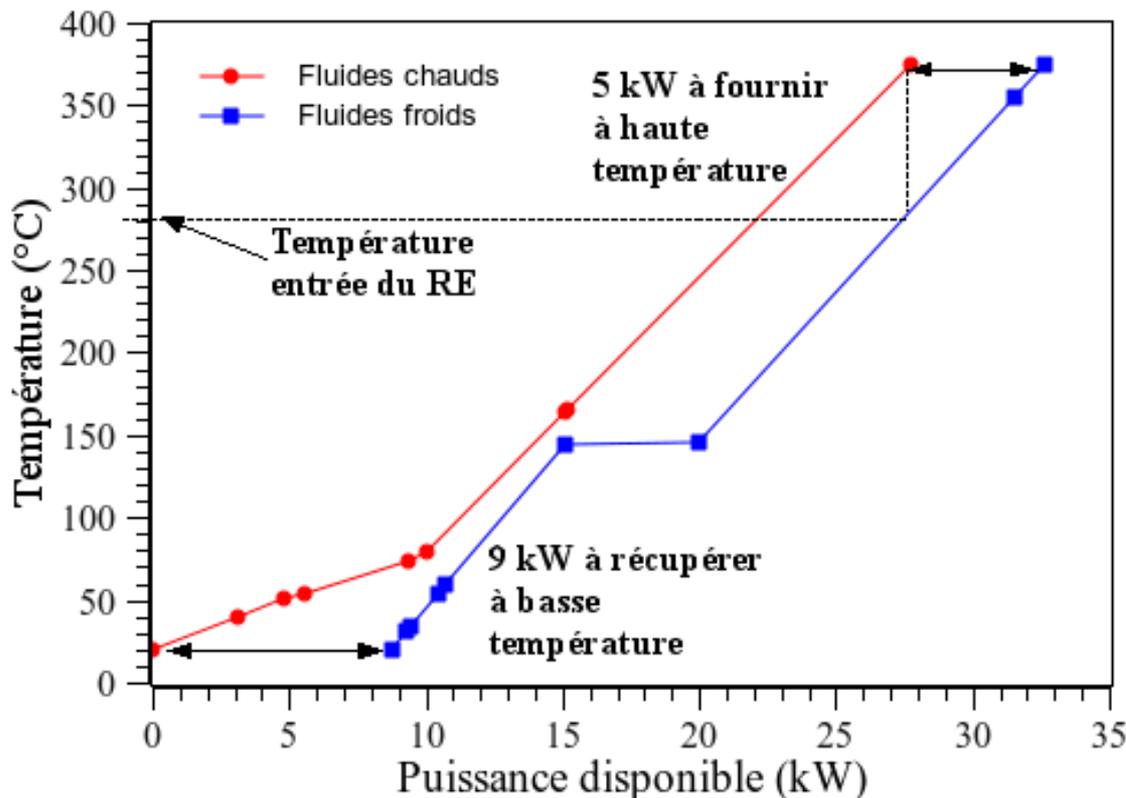
Température d'entrée du MCH dans le réacteur-échangeur ?



Etude de pincement

Production d'hydrogène: $1\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$

Température d'entrée du MCH dans le réacteur-échangeur ?



$$T_{RE} = 375^{\circ}\text{C}$$

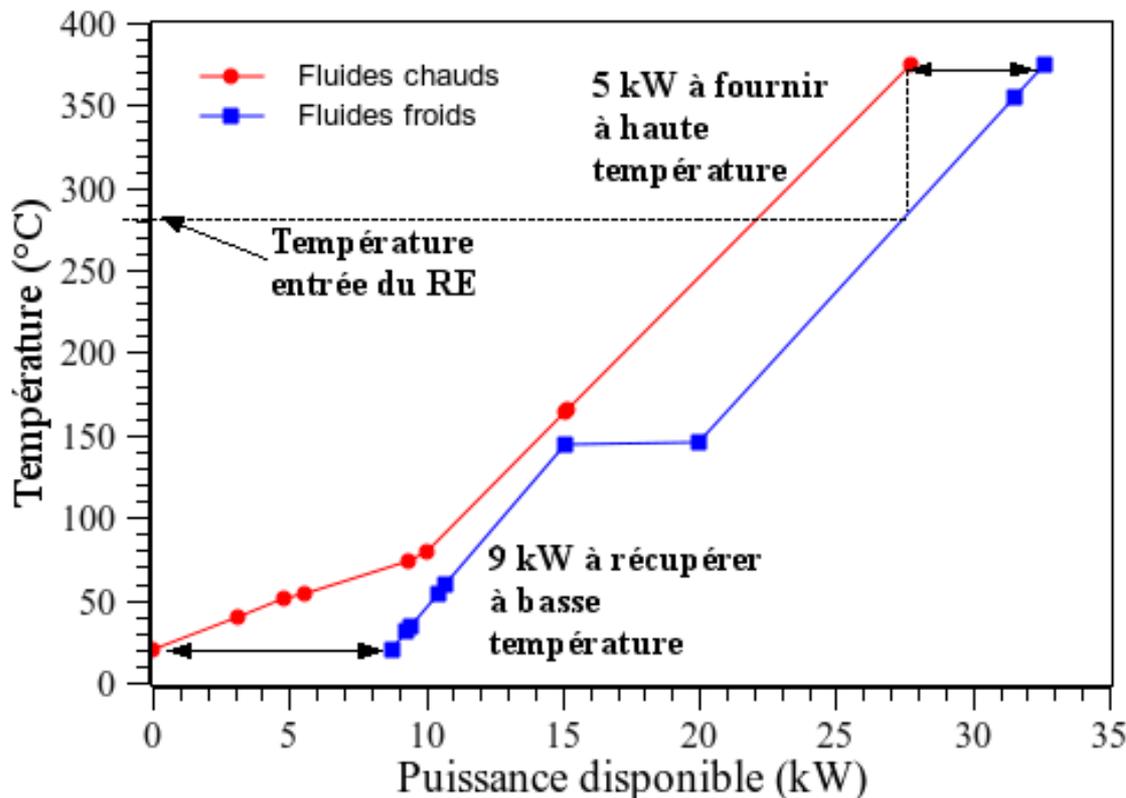
$$T_{\text{entrée}} = 284^{\circ}\text{C}$$

Apport de
Toluène
supplémentaire :
7,6%vol. TOL

Etude de pincement

Production d'hydrogène: $1\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$

Température d'entrée du MCH dans le réacteur-échangeur ?



$$T_{RE} = 375^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{entrée}} = 284^{\circ}\text{C}$$

Apport de
Toluène
supplémentaire :
7,6%vol. TOL

Schéma de procédé du réacteur-échangeur et de ses échangeurs

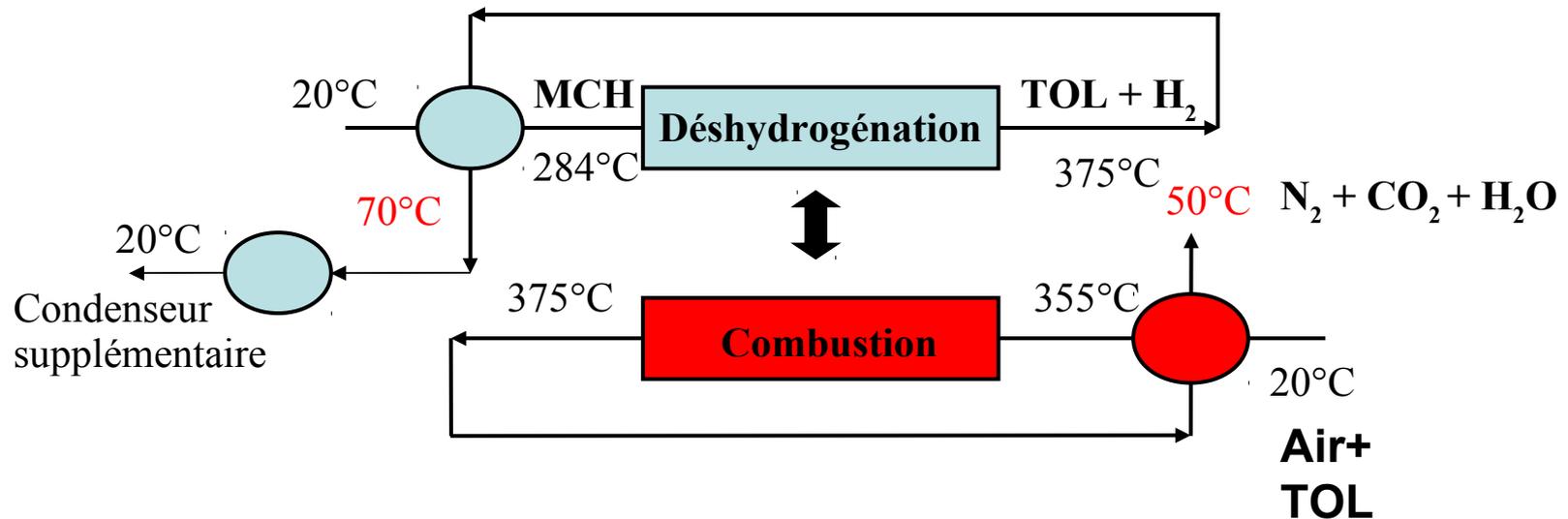
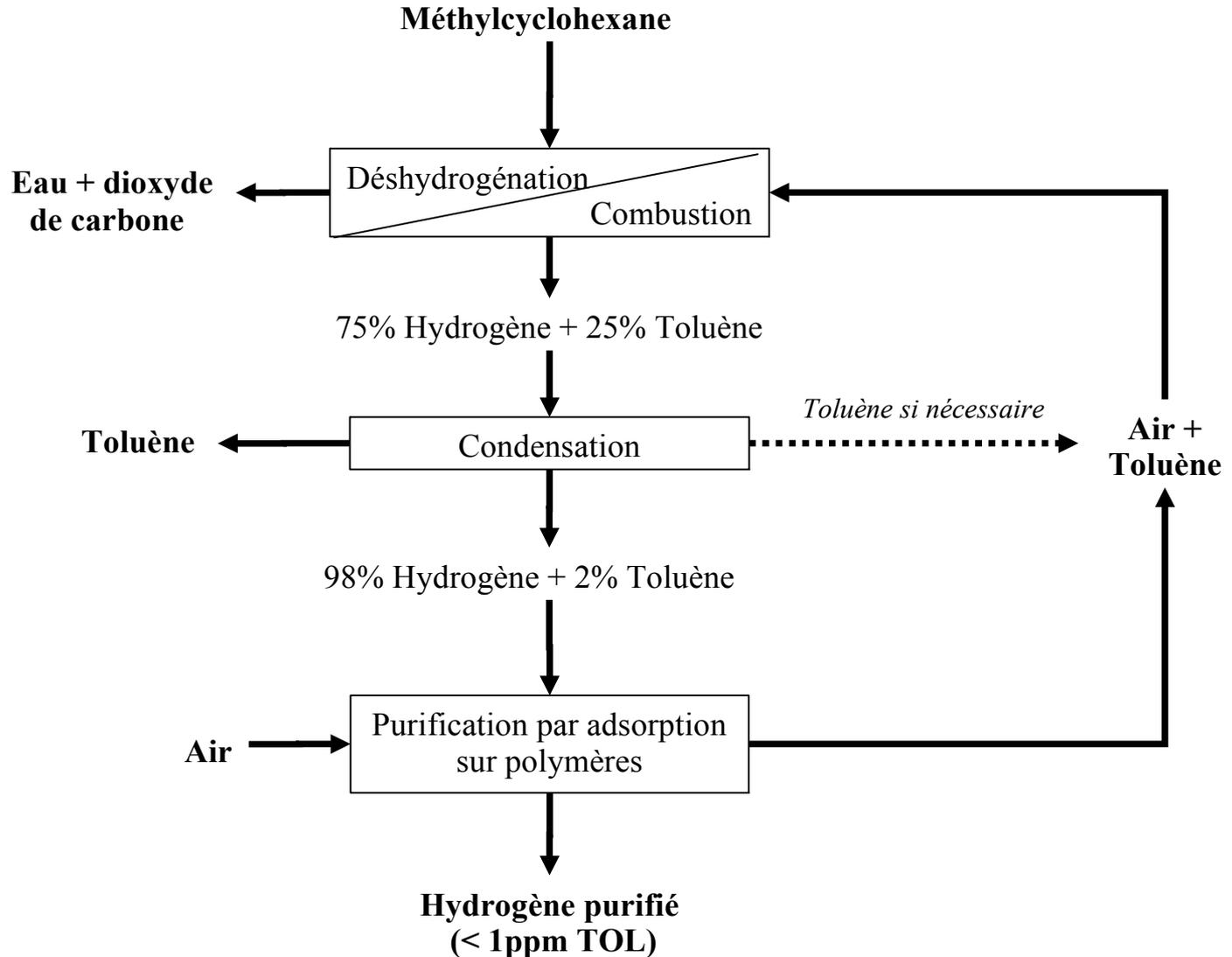


Schéma de procédé global



Conception du Réacteur-Echangeur

- Contraintes
- Dimensionnement du réacteur de déshydrogénation
- Dimensionnement du réacteur de combustion
- Agencement des plaques

Contraintes

Systeme destiné au transport :

- Compacité: max. 1m^3 pour le système global
 - ➔ $0,5\text{ m}^3$ pour la production d' H_2 .
- Poids: max. 900kg pour le système global
 - ➔ 500kg pour la production d' H_2
- Perte de charge possible : 2 bar

Dimensionnement du réacteur de déshydrogénation

Etude cinétique sur tube enduit:

$$r_{W_{MCH}} = 800 \exp\left(-\frac{48800}{RT}\right) P_{MCH} \left[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{Pt}^{-1} \right]$$



Surface enduite nécessaire pour le RE incompatible avec la compacité.

Endothermicité de la déshydrogénation génère de forts gradients thermiques.

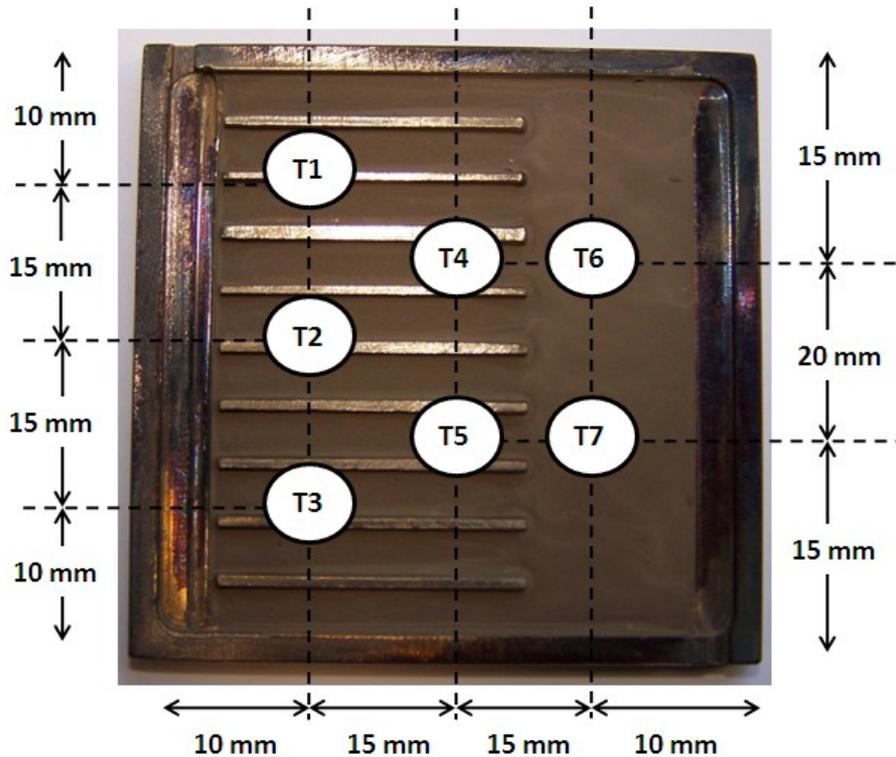


Lit fixe fin : 3 mm * 4 mm * 440 mm

Dimensionnement du réacteur de combustion

Réaction rapide, limitée par le transfert externe (ordre 1 apparent)

1^{er} réacteur :



Distribution :

Mousse métallique pour compacité

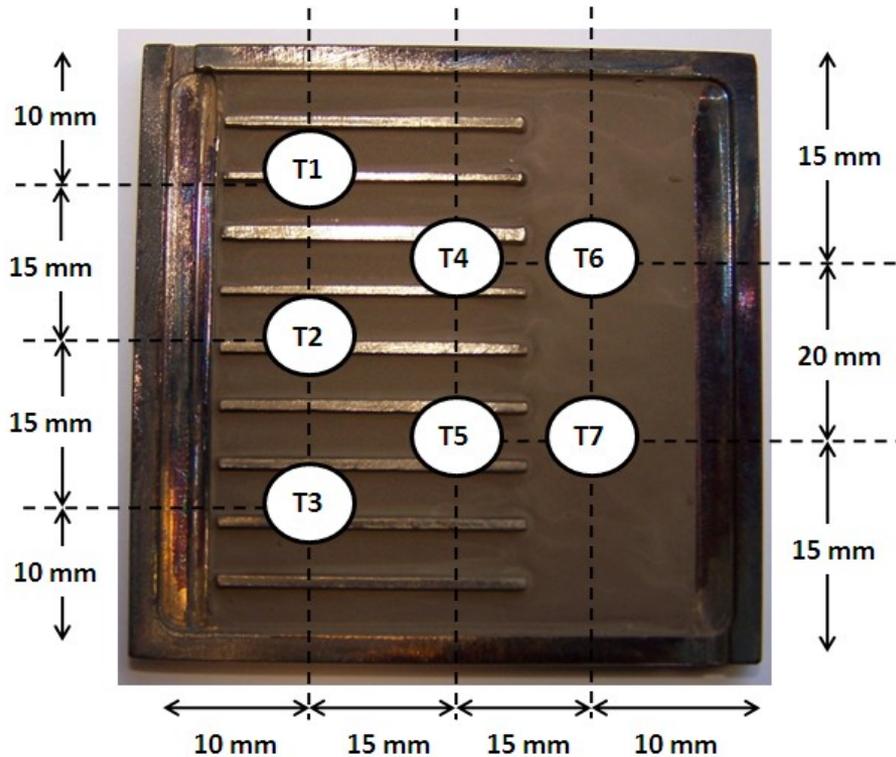


Destruction rapide

Dimensionnement du réacteur de combustion

Réaction rapide, limitée par le transfert externe (ordre 1 apparent)

1^{er} réacteur :



Distribution :

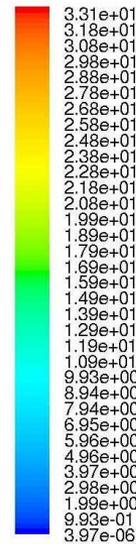
Mousse métallique pour compacité



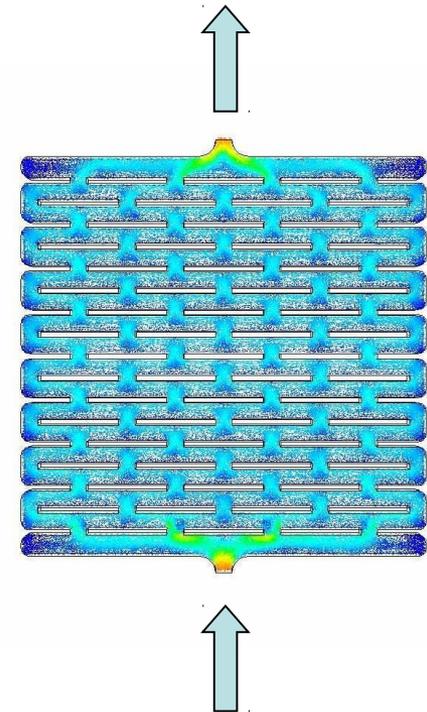
Destruction rapide

Dimensionnement du réacteur de combustion

2^{ème} réacteur: 50 mm * 50 mm



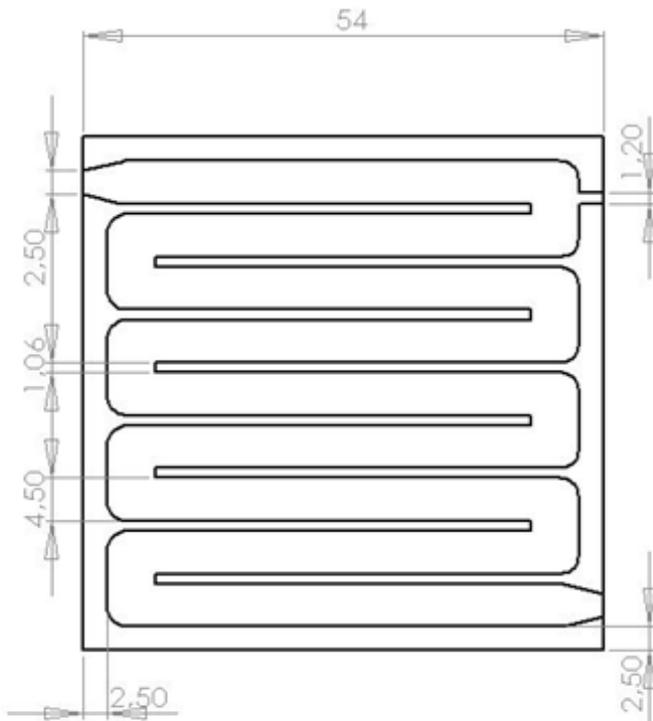
Y
Z-X



Bonne distribution liée à la structure, grande compacité

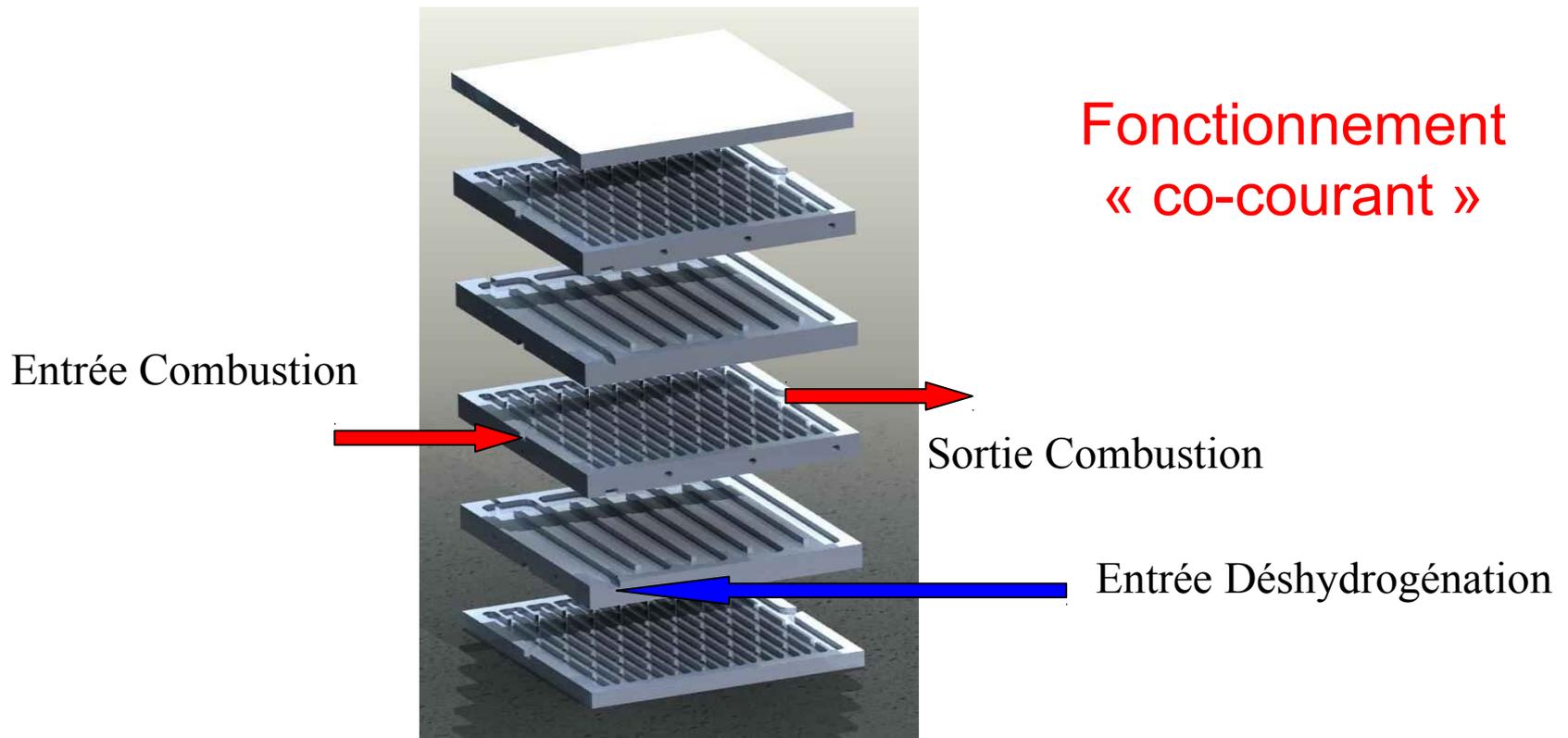
Agencement des plaques

Couplage des plaques de combustion (50 mm * 50 mm)
et du lit fixe fin (3 mm * 4 mm * 440 mm)



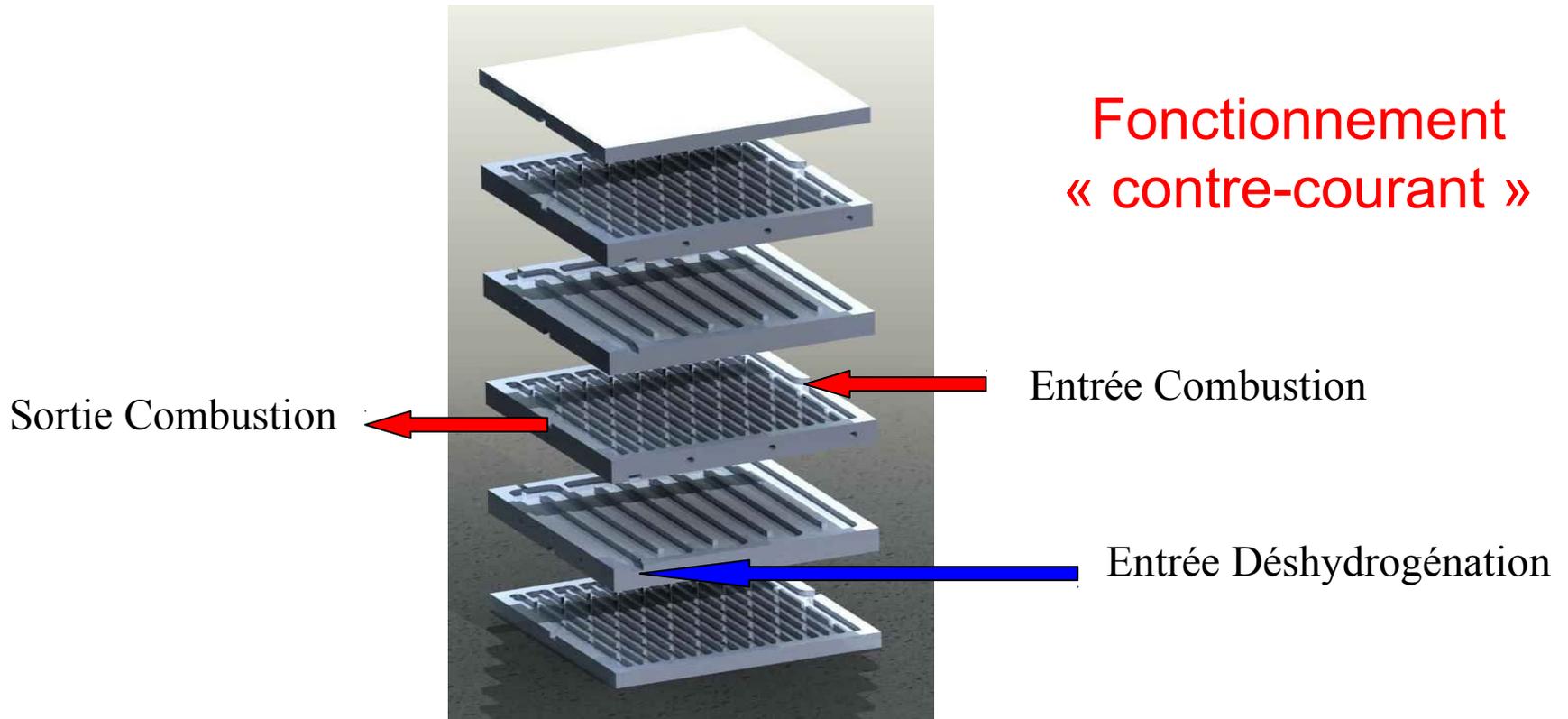
Agencement des plaques

Couplage des plaques de combustion (50 mm * 50 mm)
et du lit fixe fin (3 mm * 4 mm * 440 mm)

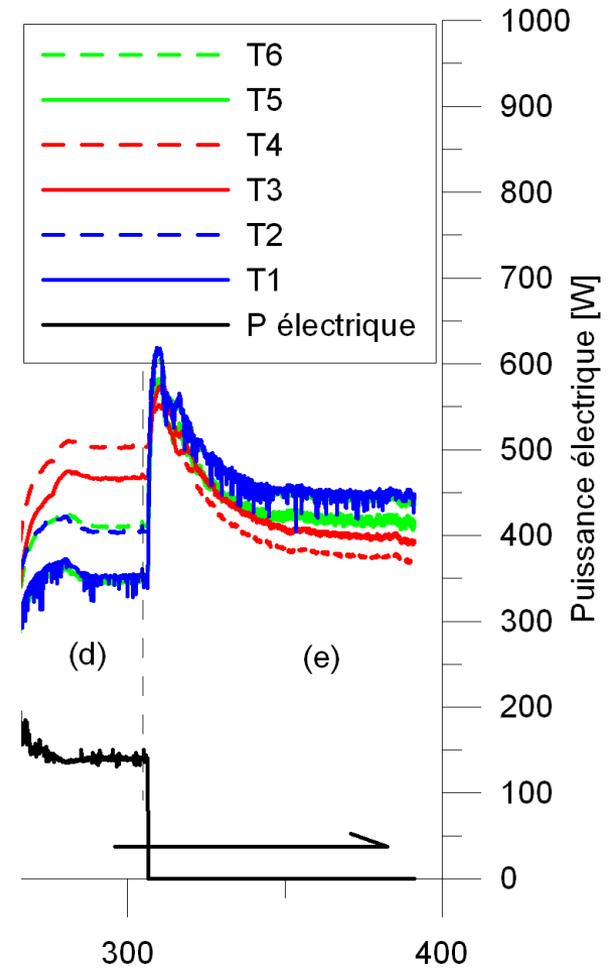
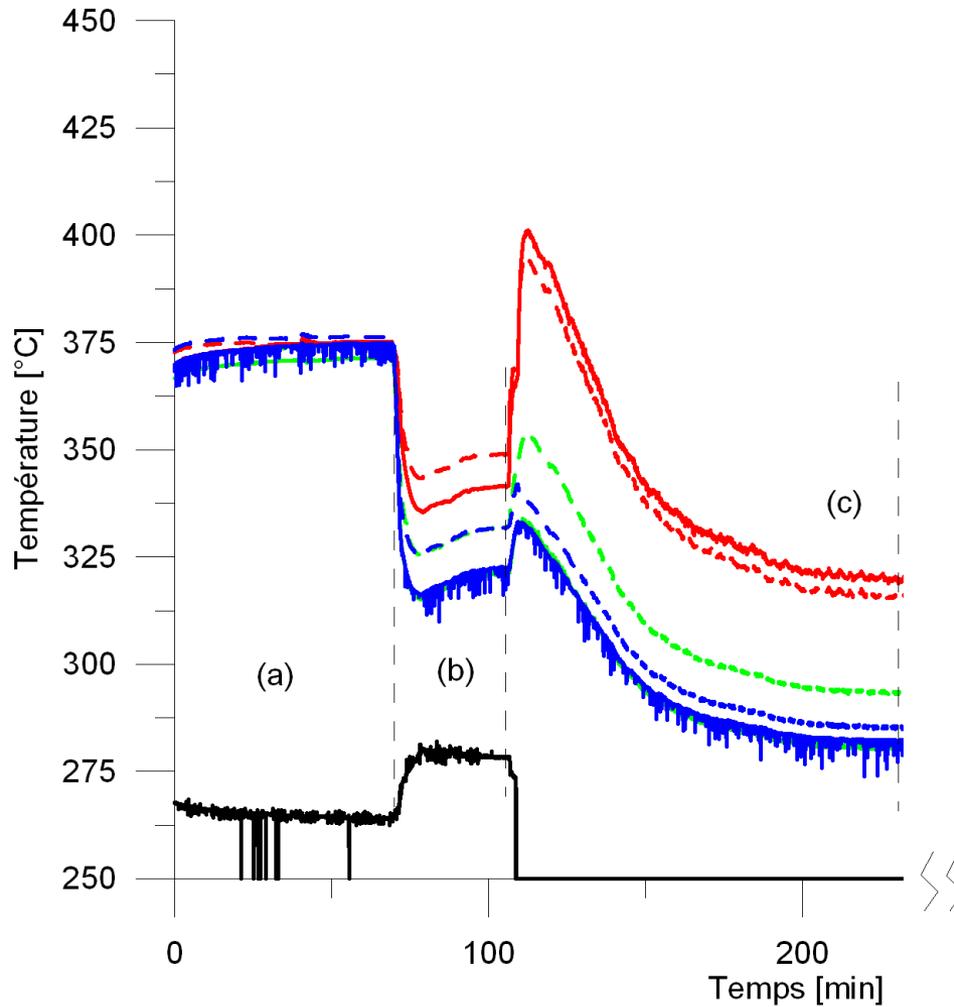
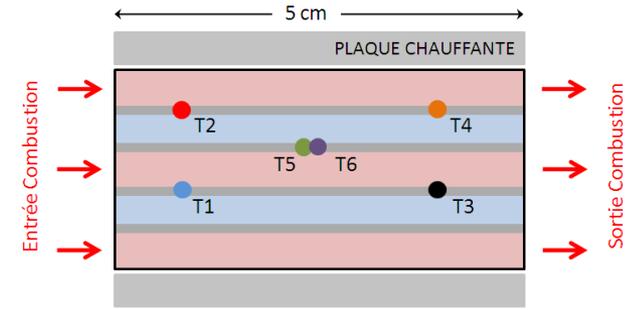


Agencement des plaques

Couplage des plaques de combustion (50 mm * 50 mm)
et du lit fixe fin (3 mm * 4 mm * 440 mm)

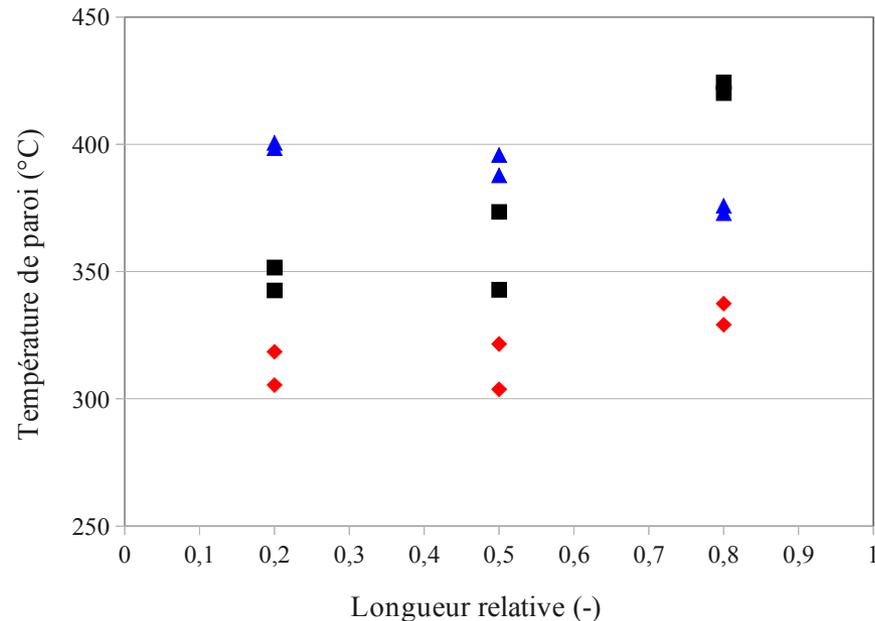


Procédure de tests



Evaluation expérimentale du Réacteur-Echangeur

	Déshydrogénation		Combustion			Bilan Énergie						
	H ₂ /oil (mol/mol)	X (%)	Débit Air (Nl/min)	xTOL (%)	X (%)	T _m (°C)	P Élec. (W)	P Comb. (W)	P Pertes (W)	P DH (W)	P Gaz (W)	η
Électrique	0,95	88,3	4,0	0,00	0	334,2	139,4	0,0	69,6	61,6	8,2	0,88
Co-courant	0,95	92,0	4,0	1,56	100	395,8	0,0	178,3	108,1	64,1	6,1	0,91
Contre-courant	0,95	87,1	4,0	1,56	100	377,5	0,0	178,3	108,9	60,7	8,6	0,88

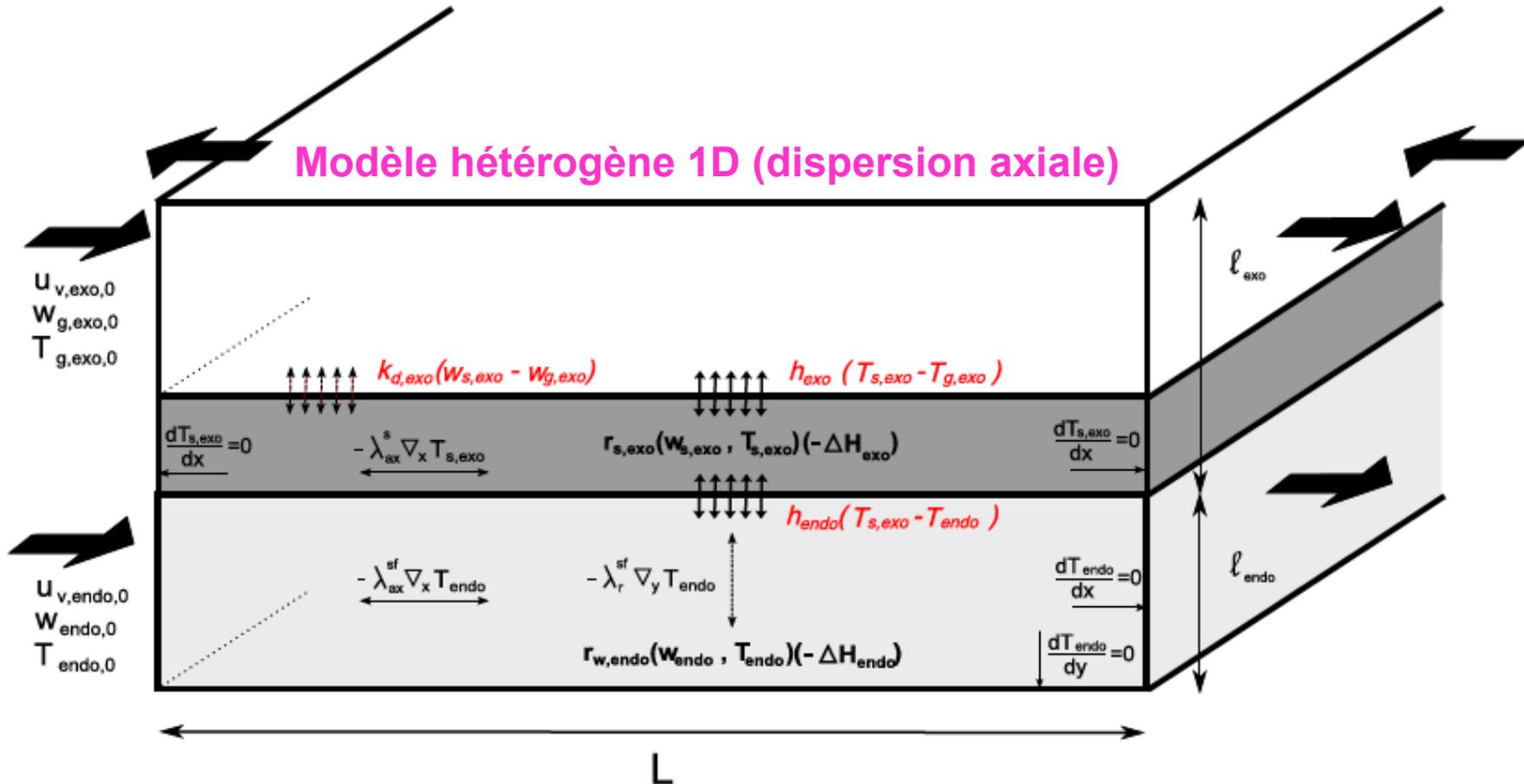


1g_{H₂}·s⁻¹ pour RE : 20 litres

▲ Co_courant, ■ Contre-courant, ◆ Électrique

Modélisation du RE

Modèle hétérogène 1D (dispersion axiale)

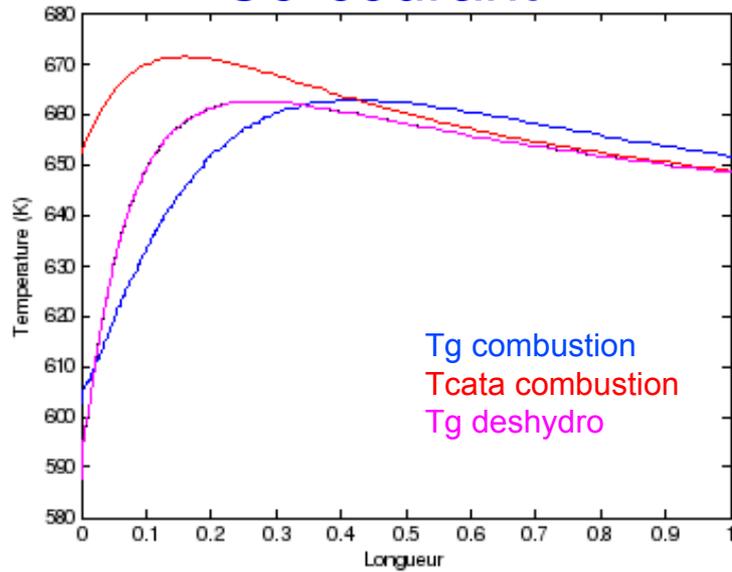


Modèle pseudo-homogène 2D (dispersion radiale et axiale)

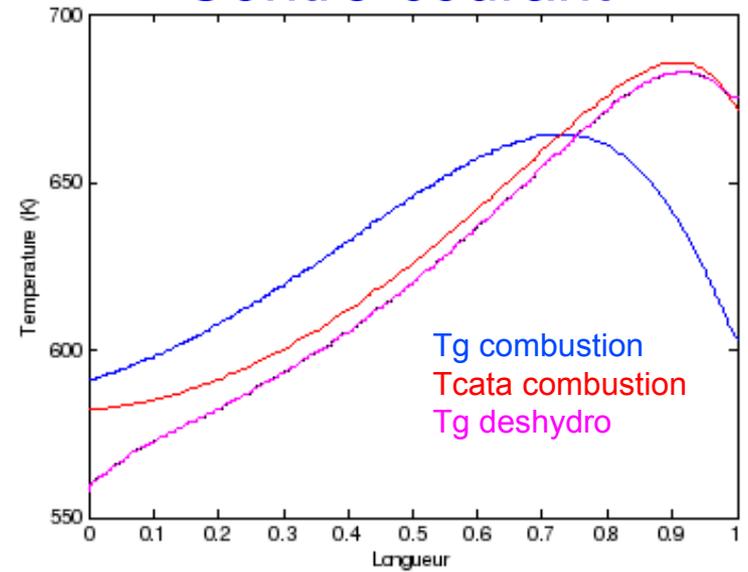
Routine NAG D03RAF

Résultat de la modélisation du RE

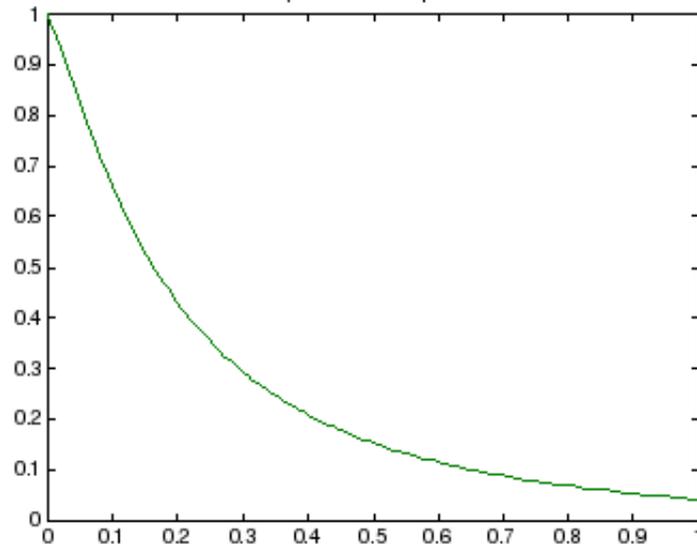
Co-courant



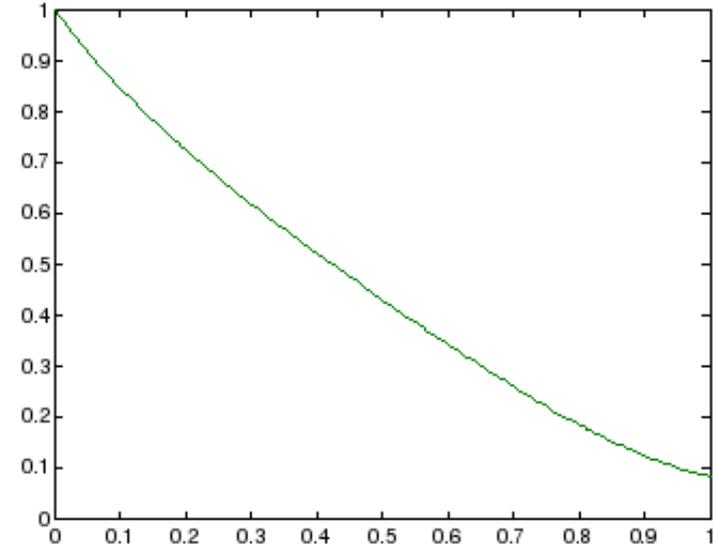
Contre-courant



Composition massique endo

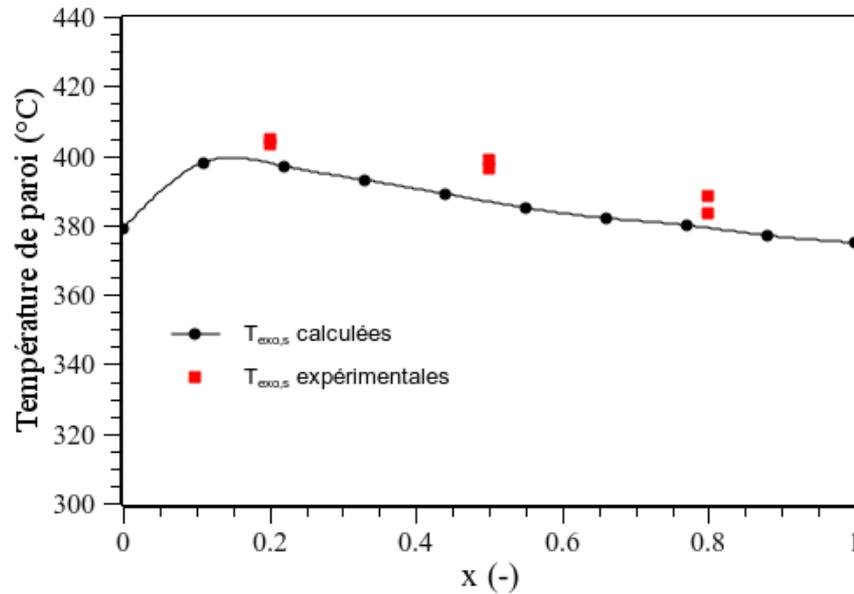


Composition massique endo

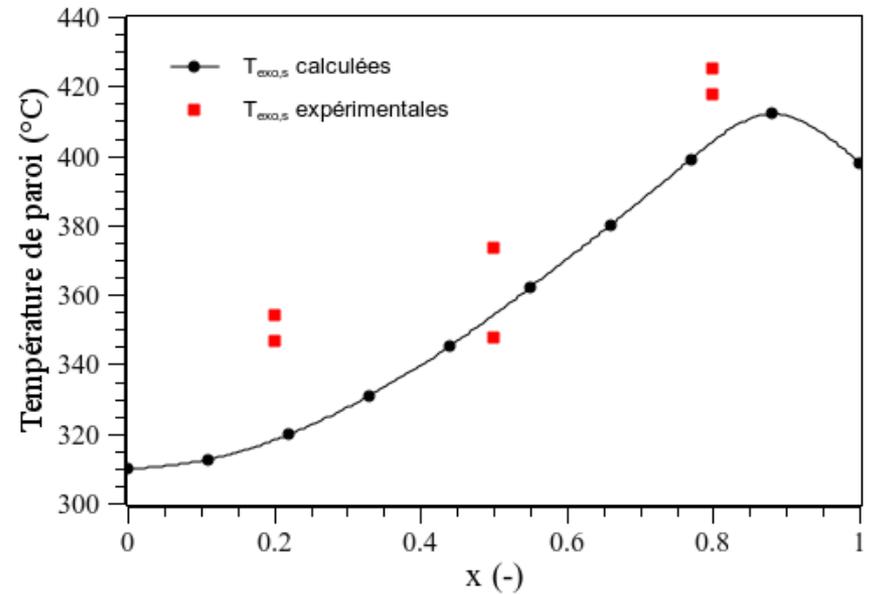


Comparaison modélisation - expérience

Co-courant



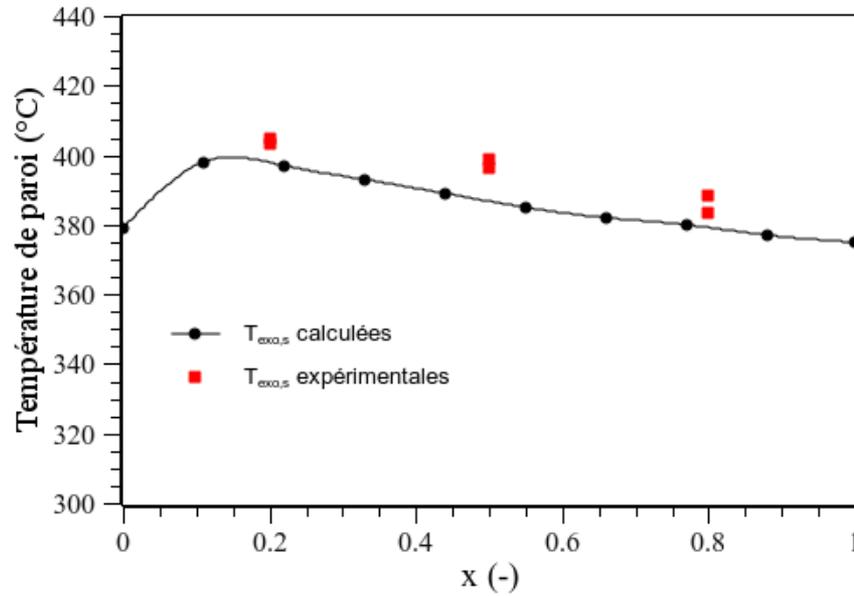
Contre-courant



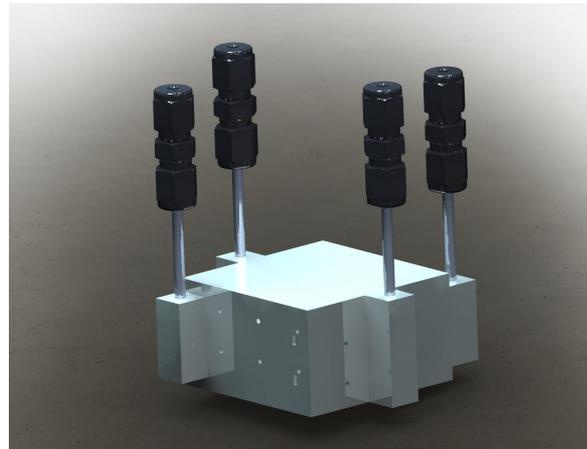
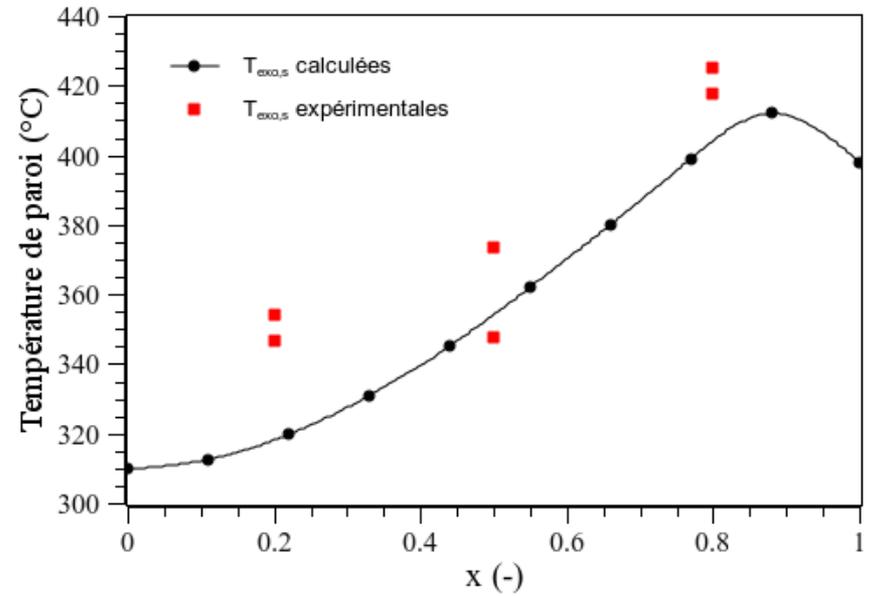
Bonne adéquation modèle – expériences en prenant en compte les pertes thermiques.

Température paroi

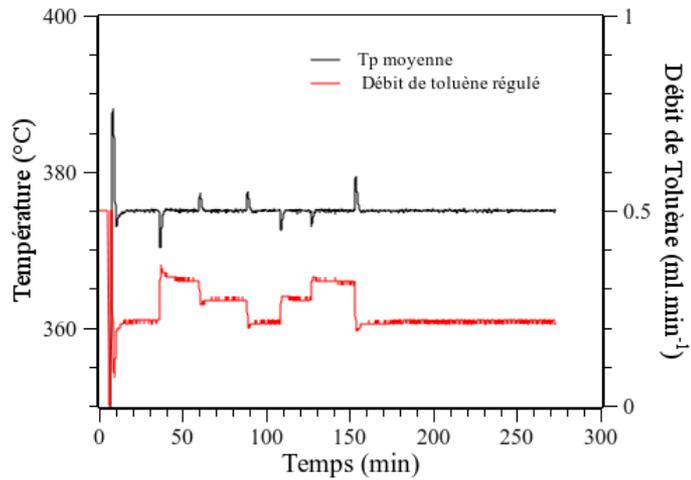
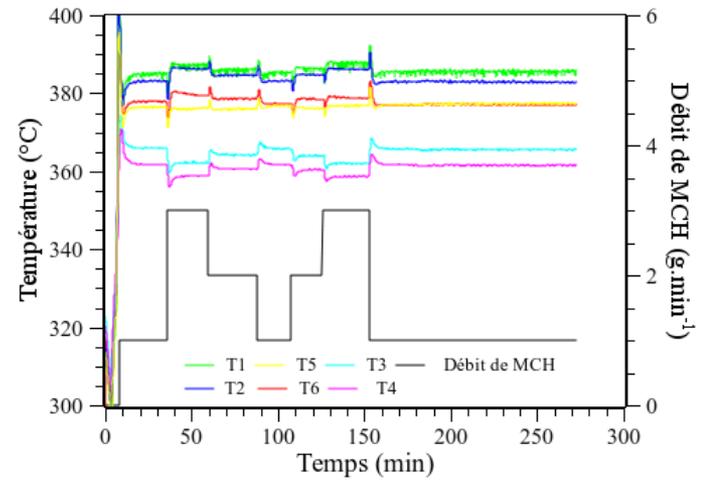
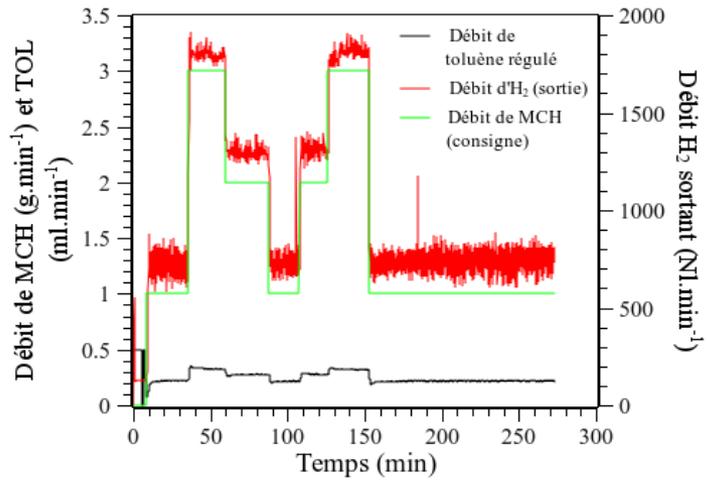
Co-courant



Contre-courant



Gamme de production



Conclusion

- Mêmes règles de dimensionnement que les réacteurs catalytiques classiques.
- Couplage : faire coïncider les flux thermiques.
- Le procédé entièrement conditionné par les contraintes.
- Modélisation : étude de sensibilité de paramètres tels que débits, épaisseurs de paroi, nature de paroi, ...
 - Forte sensibilité due à la combustion
 - Choix des matériaux : acier inoxydable sinon pas d'allumage avec des matériaux trop conducteurs (Cu), et température dans la paroi trop haute pour les céramiques types cordiérites

Remerciement :

- Fabien Heurtaux : Renault SA
- Pierre Salgas : INSA de Lyon
- Stéphanie Pallier : AI LGPC
- Fabrice Campoli : Technicien LGPC