

Etude de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène

Ce chapitre a pour objectif de décrire la méthodologie transitoire expliquée précédemment à la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène. Dans un premier temps, des tests ont été réalisés en régime stationnaire. Un modèle cinétique a été développé à partir des données stationnaires. Ce premier modèle a ensuite permis d'initier le modèle pour les données en régime dynamique. De plus, cela permet de comparer les deux méthodes en termes d'informations obtenues, de temps de manipulation ainsi que d'efficacité sur le traitement des données.

Les manipulations en régime transitoire sont réalisées à plusieurs fréquences. Pour chaque test, le gain et le décalage de phase sont calculés afin d'obtenir une analyse fréquentielle. Plusieurs amplitudes et fréquences ont été testées mais au vu du temps imparti, seules quelques manipulations ont été utilisées afin d'optimiser le modèle cinétique.

V.1 Etude de la réaction en régime stationnaire sur un catalyseur de palladium broyé

L'étude cinétique a été effectuée sur le catalyseur Pd/Al₂O₃ (décrit dans le paragraphe IV.1.2). Ce catalyseur a été broyé. En effet, le catalyseur utilisé pour le procédé d'hydrogénation d'acétylène est un catalyseur en croute. La réaction est très rapide et cela permet de minimiser le temps de diffusion interne. Si un catalyseur avec une répartition homogène de palladium était utilisé, des phénomènes de limitation interne seraient sans doute présents. Lors de la DTS, il a été remarqué que la diffusion interne décale les réponses en temps. Ce décalage est dû au temps de séjour des molécules dans les pores du support. Dans les expériences transitoires, ce décalage se rajoute au décalage dû à la réaction. Dans un premier temps, on souhaite se focaliser uniquement sur la réaction. C'est pour cela que le catalyseur a été broyé. Les particules de catalyseur sont ainsi suffisamment petites pour que l'on puisse s'affranchir du temps de diffusion par rapport au temps de séjour dans le réacteur. Un autre avantage de broyer le catalyseur est d'avoir un meilleur écoulement. Il y a plus de particules de catalyseur sur le diamètre du réacteur permettant ainsi d'obtenir un écoulement proche du piston.

Le fait de broyer puis tamiser le catalyseur pose un problème d'échantillonnage. En broyant, puis tamisant, on ne peut pas être sûr de conserver le même pourcentage de palladium dans l'échantillon. Les manipulations en régime stationnaire ont donc été effectuées sur deux chargements de catalyseur neufs de même masse. Cela a permis de vérifier que pour la masse sélectionnée, le chargement est reproductible et les résultats ne sont pas faussés par une mauvaise distribution du

palladium dans l'échantillon. Des tests de reproductibilité ont été régulièrement réalisés afin de vérifier que le catalyseur ne se désactivait pas.

V.1.1 Mode opératoire

Nievergeld a montré dans sa thèse qu'il est préférable en terme de sensibilité des paramètres cinétiques de réaliser les manipulations transitoires dans un réacteur piston. Par conséquent, afin de comparer au mieux les deux méthodes, un réacteur piston sera aussi utilisé en régime stationnaire et non-stationnaire.

Un tube en verre de 17cm de long avec un diamètre de 6mm a été sélectionné. La longueur du réacteur est ici choisie en fonction du dimensionnement du four. Il faut que le réacteur soit plus long que ce dernier pour pouvoir y fixer, aux extrémités, l'arrivée et la sortie des gaz. Le réacteur est donc placé dans un four cylindrique dont la température est contrôlée et régulée. Un thermocouple est inséré dans le four ainsi que dans le lit catalytique. Cela permet de comparer les températures ainsi que de maîtriser la température dans le lit catalytique. Il est ainsi possible de vérifier le fonctionnement isotherme du réacteur. L'analyse en ligne se fait à l'aide du détecteur infrarouge qui a été décrit précédemment. Une photographie du réacteur dans le four est donnée en Figure V-1.

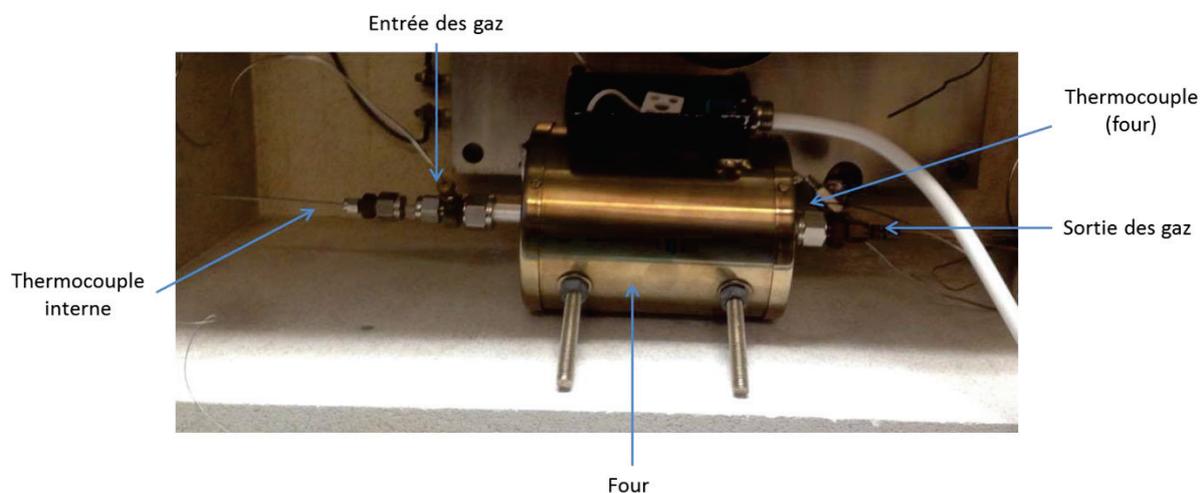


Figure V-1 : Photo du réacteur dans le four cylindrique

Le banc expérimental est le même que celui présenté lors de la partie III.1. : « Description du banc de manipulation ». Les manipulations sont réalisées en régime permanent. Un schéma du banc de manipulation est rappelé en Figure V-2.

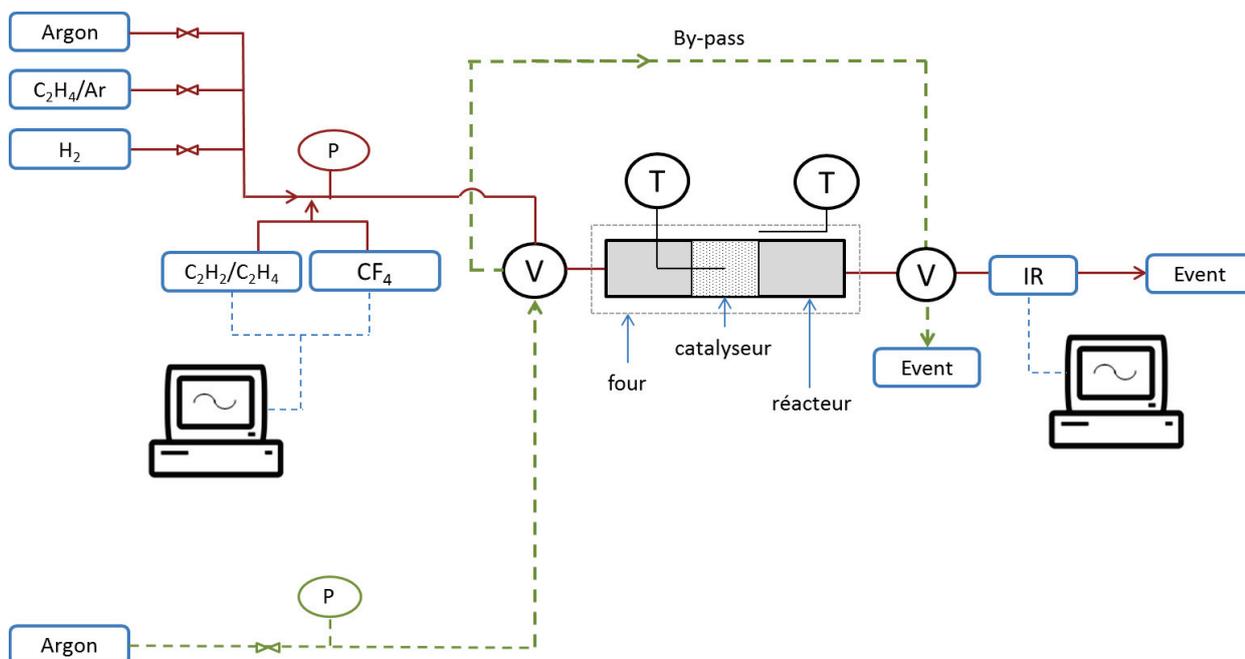


Figure V-2 : Schéma du banc de manipulation (V : vanne 4 voies, T : indicateur de température, IR : infrarouge, P : indicateur de pression)

Le réacteur est chargé avec 0,1g de catalyseur broyé entre 100 et 200 μ m mélangé dans 0,5g de support de catalyseur, également broyé entre 100 et 200 μ m. Cette dilution est utilisée afin de réduire le gradient thermique dans le réacteur. Avant de démarrer les mesures, le catalyseur est réduit pendant 2h sous un flux de 50mL/min d'argon et 50mL/min d'H₂ à 150°C. Ensuite le catalyseur est mis sous conditions opératoires pendant 4h sous des concentrations en C₂H₂, C₂H₄, H₂ et Ar proches de celles étudiées et à 50°C. Cela permet de désactiver légèrement le catalyseur et de réaliser ainsi les manipulations dans des conditions de désactivation identiques. En effet, lors de la mise en régime du catalyseur, un premier phénomène de désactivation est souvent observé. Ce phénomène est suivi d'un plateau dans lequel l'activité est stable. C'est dans cette période stable que seront réalisées les manipulations. Trois températures sont ensuite étudiées : 51, 61,5 et 70°C. Un récapitulatif des conditions opératoires est donné dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Conditions opératoires (avec y, les fractions molaires)

Variables	Valeurs
T (°C)	51, 61,5 et 70°C
$y_{C_2H_2}$	0,005 - 0,02
y_{H_2}	0,01 – 0,065
$y_{C_2H_4}$	0,2 - 0,7
y_{Argon}	0,23 – 0,75
P (bar)	≈ 1,26
W_{cat} (g)	0,1
$W_{Al_2O_3}$ (g)	0,5
F_{tot} (mL.min ⁻¹)	200

Afin de calculer les conversions en acétylène, la manipulation est réalisée dans le by-pass puis dans le réacteur. Il est ainsi possible de connaître précisément la concentration des réactifs en entrée et en sortie. L'analyse infra-rouge est utilisée pour connaître les proportions d'acétylène, éthylène et éthane. La conversion en acétylène est exprimée dans l'Équation V-1.

$$X_{C_2H_2} = \frac{F_{C_2H_2}^{entrée} - F_{C_2H_2}^{sortie}}{F_{C_2H_2}^{entrée}} = \frac{F_{C_2H_2}^{by-pass} - F_{C_2H_2}^{réacteur}}{F_{C_2H_2}^{by-pass}} \quad \text{Équation V-1}$$

Des tests ont été réalisés afin de vérifier la répétabilité des expériences à chaque température. Les résultats sont montrés dans le Tableau V-2. Ils permettent aussi de vérifier que les manipulations sont réalisées sans que le catalyseur ne se désactive au cours du temps. Les tests de répétabilité ont été réalisés sur deux lots de catalyseurs afin de vérifier la répétabilité des manipulations mais aussi la qualité de l'échantillonnage. Deux conditions opératoires ont été testées sur deux lots de catalyseur. Trois tests ont été réalisés à des moments différents sur ces deux lots de catalyseur et à deux conditions opératoires qui sont les suivantes :

- Conditions opératoires 1 : 50°C, $y_{C_2H_2} = 1\%$; $y_{H_2} = 4,3\%$; $y_{C_2H_4} = 70\%$ et $y_{Argon} = 24,7\%$
- Conditions opératoires 2 : 50°C, $y_{C_2H_2} = 0,8\%$; $y_{H_2} = 4,3\%$; $y_{C_2H_4} = 70\%$ et $y_{Argon} = 24,9\%$

La masse de catalyseur est toujours de 0,1g dilué dans 0,5g d'alumine. Les tests sont effectués à 50°C.

Tableau V-2 : Déviation standard relative (rsd) sur la conversion (X) et la production d'éthane sur 6 expériences (3 pour chaque chargement de catalyseur, 2 chargements sont effectués)

T (°C)	Conditions opératoires 1		Conditions opératoires 2		Conditions opératoires 1		Conditions opératoires 2	
	$X_{C_2H_2}$	rsd (%)	$X_{C_2H_2}$	rsd (%)	$F_{C_2H_6}$	rsd (%)	$F_{C_2H_6}$	rsd (%)
51	0,131	10,1	0,357	6,8	0,0142	12,0	0,0082	21,7
61,5	0,233	8,6	0,369	9,4	0,167	15,9	0,0121	17,9
70	0,100	5,8	0,407	2,5	0,020	9,3	0,0092	27,1
moyenne		8,2		6,2		12,4		22,2

On constate que les écarts sur les conversions en acétylène sont acceptables. L'analyseur utilisé a été sélectionné pour prioriser la rapidité de mesure. L'analyse reste moins précise que sur d'autres appareils. Les écarts sur la production d'éthane sont plus nets. Cependant, la formation d'éthane est faible et il est donc difficile d'être précis avec la résolution choisie.

Dans les tests d'hydrogénation sélective de l'acétylène, la formation de C₄ est possible. Cependant, lors de nos tests, ces produits n'ont pas été détectés. Les quantités formées doivent être dans des proportions non détectables par l'infrarouge. On ne les prendra donc pas en compte lors de l'étude.

V.1.1 Phénomènes de limitations

La réalisation d'une étude cinétique passe par une bonne connaissance des phénomènes de transport de matière et chaleur limitants qu'il peut y avoir sur le système étudié. En effet, une cinétique intrinsèque, donc indépendante des phénomènes de transfert et de transport (de matière et chaleur), est recherchée. Il est important que les constantes cinétiques obtenues ne soient pas entravées de paramètres limitants.

Pour évaluer l'importance des phénomènes de résistances diffusionnelles, des critères sont calculés afin d'estimer l'influence du transport sur la réaction chimique. Ces critères sont basés sur une déviation de 5% de la vitesse de la réaction. Les calculs ont été effectués en utilisant la feuille de calcul d'Eurokin [54] pour un réacteur lit fixe en G/S.

Dans un premier temps, on étudie les phénomènes de limitations sur la première partie de la réaction, à savoir la conversion de l'acétylène en éthylène. On considère donc ici la réaction :

$C_2H_2 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4$. On prend 70°C comme température pour effectuer les calculs et la vitesse globale de consommation d'acétylène est prise égale à $9 \text{ mmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. C'est la vitesse la plus élevée obtenue dans les manipulations à 70°C. C'est par conséquent celle pour laquelle les limitations seront le plus présentes.

Phénomène de diffusion interne de matière

Dans ce cas, on cherche à savoir si la vitesse de réaction est limitée par les phénomènes de diffusion au sein du catalyseur. Le critère de Weisz [45] ou module de Wagner [55] est utilisé afin de comparer la diffusion effective avec la cinétique apparente. Cela permettra de déterminer si des limitations diffusionnelles internes sont présentes.

La formule du critère de Weisz est en Équation V-2.

$$\varphi'_{su} = \eta\varphi_{su} = \frac{\bar{r}_p L^2}{D_{effj} C_j} \quad \text{Équation V-2}$$

$$\text{Avec } D_{effj} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_j .$$

La diffusivité de Knudsen est prise en compte : $\frac{1}{D_j} = \frac{1}{Dm_j} + \frac{1}{D_{Kj}}$

Avec Dm_j la diffusivité moléculaire et D_{Kj} la diffusivité de Knudsen.

Lorsque le module de Weisz est très inférieur à 1, les phénomènes de limitation diffusionnelle sont supposés négligeables [45]. Dans notre cas, on obtient $\varphi'_{su} = 0,017$.

Limitation de transport externe

Afin de connaître les phénomènes de limitation externe de matière, la fraction de résistance externe est calculée.

$$f_{Aex} = \frac{C_{Aex} - C_{Asu}}{C_{Aex}} = \frac{\bar{r}_p L}{k_{DA} C_{Aex}} \quad \text{Équation V-3}$$

Le coefficient de transfert est calculé via le nombre adimensionnel de Sherwood (la corrélation de Wakao est utilisée [56]). La cinétique apparente est estimée de la même manière que pour les limitations de transport interne.

La fraction de résistance externe est égale $3,3 \cdot 10^{-4}$ pour un critère devant être en dessous de 0,05.

Les limitations de transfert de matière externe peuvent donc être négligées ici.

Effet thermique externe

Afin d'obtenir la cinétique intrinsèque, il convient de vérifier qu'il n'y a pas de gradient thermique dans le réacteur. Le bilan thermique résolu en Équation V-4 est utilisé. Il permet d'évaluer l'ordre de grandeur de l'écart de température entre le grain et la phase fluide.

$$T_{su} - T_{ex} = \frac{\bar{r}_p L_c (-\Delta_r H)}{h} \quad \text{Équation V-4}$$

La corrélation de Wakao et al. [56] est utilisée afin de déterminer le Nusselt puis le coefficient de transfert h . Le terme $\Delta_r H$ désigne l'enthalpie de réaction d'hydrogénation de l'acétylène en éthylène. On prendra $\Delta_r H = -172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [32]. Un écart de température de 0,14K est obtenu pour un critère devant être inférieur à 1,1K. Par conséquent, les phénomènes de limitation thermique externe sont négligés.

Effet thermique interne axial

L'Équation V-5 est utilisée.

$$\Delta T = \frac{\Delta_r H \times \bar{r}_p \times d_p^2}{60 \lambda_{cat}} \quad \text{Équation V-5}$$

Un écart de température de 10^{-4} K est obtenu pour un critère de 1,1K. Par conséquent, les phénomènes de limitation thermique interne axiale sont négligés.

Effet thermique radial

L'Équation V-6 est utilisée. Elle prend en compte le fait que le lit catalytique est dilué.

$$\Delta T = \frac{(-\Delta_r H) \times \bar{r}_p \times d_p^2 (1 - \varepsilon_B)(1 - f_d)}{32 \lambda_{er}} \quad \text{avec } f_d \text{ le facteur de dilution} \quad \text{Équation V-6}$$

Un écart de température de 0,17K est obtenu pour un critère de 1,1K. Par conséquent, les phénomènes de limitation thermique interne radiale sont négligés.

Résumé des phénomènes de limitations

Le Tableau V-3 présente un récapitulatif des phénomènes de limitations étudiés précédemment.

Tableau V-3 : Récapitulatif des phénomènes de limitation dans le cas de l'étude de l'hydrogénation de l'acétylène en régime transitoire.

Phénomène	Critère	Valeur obtenue	Respect du critère
Piston (axial)	$h/d_p > 6$	193,2	OUI
Piston (radial)	$d_R/d_p > 10$	40	OUI
Degrés de dilution (vol./vol.)	$< 0,97$	0,89	OUI
Transfert externe <i>Nombre de Carberry</i>	$< 0,05$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	OUI
Diffusion interne <i>Critère de Wheeler-Weisz</i>	$< 0,33$	0,017	OUI
Effet thermique externe	$< 1,1\text{K}$	0,14 K	OUI
Effet thermique interne (axial)	$< 1,1\text{K}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ K	OUI
Effet thermique interne (radial)	$< 1,1\text{K}$	0,17	OUI

Ainsi, pour la réaction de transformation de l'acétylène en éthylène, aucun phénomène de limitation interne/externe n'est observé. On remarque cependant que les effets thermiques interne en radial et externe sont assez élevés même si les valeurs restent en dessous du critère.

La réaction d'hydrogénation de l'acétylène conduit aussi à la formation d'éthane. Cette réaction est assez exothermique. Par conséquent, les phénomènes de limitations au niveau thermique ont été étudiés (Tableau V-4). On a ici la réaction $C_2H_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$. L'enthalpie de réaction est prise telle que $\Delta_r H = -309 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [32].

Tableau V-4 : Effet thermique interne et externe sur la production d'éthane.

Phénomène	Critère	Valeur obtenue	Respect du critère
Effet thermique externe	< 1,1K	0,53K	en limite de validité
Effet thermique interne (axial)	< 1,1K	$4,74 \cdot 10^{-4} \text{ K}$	OUI
Effet thermique interne (radial)	< 1,1K	0,54 K	en limite de validité

De même que pour le cas de la conversion d'acétylène en éthylène, on remarque que les effets thermiques externes et internes (radial) sont assez élevés même si ils restent en dessous des critères. Expérimentalement, on remarque aussi que dans certaines conditions à 70°C et dans le cas d'une conversion élevée avec production d'éthane, la température du réacteur peut augmenter rapidement. Ainsi les manipulations à 70°C ne seront pas prises en compte pour l'estimation des paramètres du modèle cinétique en régime stationnaire. Descendre la température à 60°C permet de diminuer de presque moitié les valeurs des effets thermiques externe et interne (radial). Dans ce cas, expérimentalement, la température dans le lit catalytique reste constante.

V.1.2 Cinétique globale

V.1.2.1 Loi puissance

Dans un premier temps, on cherche à obtenir une cinétique globale en utilisant les ordres partiels de la réaction. Les lois de puissance ainsi obtenues sur la consommation de l'acétylène et production de l'éthane sont en Équation V-7 et Équation V-8.

$$-r_{C_2H_2} = k P_A^{\alpha_1} P_{H_2}^{\beta_1} P_E^{\gamma_1} \quad \text{Équation V-7}$$

$$r_{C_2H_6} = k P_A^{\alpha_2} P_{H_2}^{\beta_2} P_E^{\gamma_2} \quad \text{Équation V-8}$$

Dans un premier temps, une **approximation** a été réalisée pour calculer ces vitesses. Cette approximation est uniquement utilisée afin d'estimer les ordres de réactions. L'expression de la vitesse de réaction utilisée est en Équation V-9.

$$r_{C_2H_2} = \frac{X_{C_2H_2} F_{C_2H_2, mol}^{entrée}}{m_{cat}}$$

Cette vitesse de réaction est celle correspondant au bilan matière sur un réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent. On l'applique ici à un réacteur piston. Cette formule n'est valable que dans le cas où la conversion est faible et où il est possible de considérer que la vitesse ne varie pas le long du réacteur.

Les ordres de réactions relatifs à l'acétylène, éthylène et hydrogène ont été obtenus en faisant varier respectivement les pressions partielles en acétylène, éthylène, hydrogène et argon. Le taux de conversion en acétylène a été calculé pour deux températures (51 et 61,5°C) pour des faibles conversions. Les Figure V-3, Figure V-4 et Figure V-5 montrent les figures permettant de remonter aux ordres partiels de réactions. Lors de ces manipulations, la pression partielle d'entrée d'un réactif est variée tandis que les autres pressions partielles des réactifs sont constantes. L'impact de ce changement de pression sur la conversion en acétylène est ensuite tracé de manière à estimer l'ordre partiel sur le réactif dont la pression a été modifiée. Comme expliqué précédemment, les manipulations réalisées à 70°C ne seront pas exploitées ici.

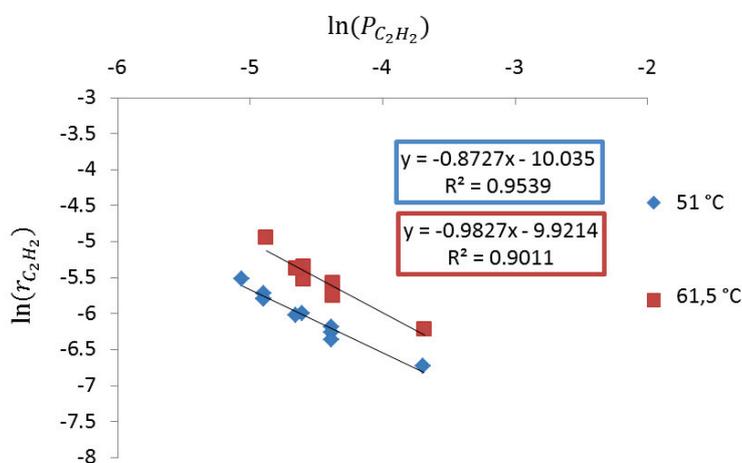


Figure V-3 : évolution du logarithme de la vitesse de consommation en C₂H₂ en fonction du logarithme de la pression partielle en C₂H₂ (masse de catalyseur : 0,1g dilué dans 0,5g de support ; Débit molaire en éthylène : 1,04.10⁻⁴ mol/s; Débit molaire en hydrogène : 6,4.10⁻⁶ mol/s ; Débit de C₂H₂ variable ; débit molaire d'argon : variable de façon à ce que le débit molaire total soit constant et égal à 1,49.10⁻⁴mol/s)

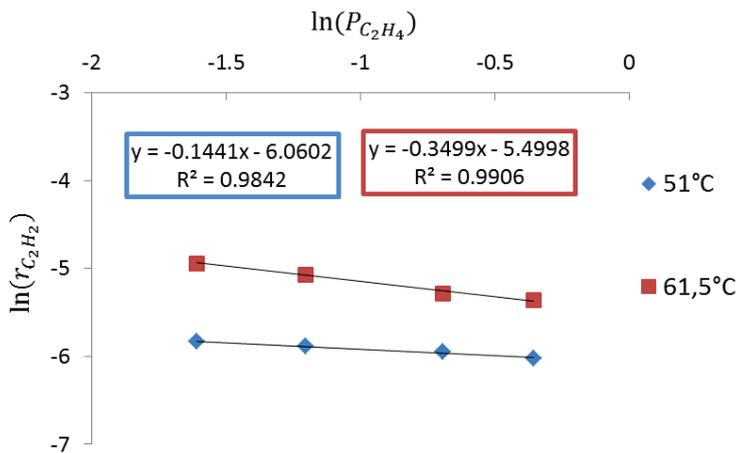


Figure V-4 : évolution du logarithme de la vitesse de consommation en C_2H_2 en fonction du logarithme de la pression partielle en C_2H_4 (masse de catalyseur : 0,1g dilué dans 0,5g de support ; Débit molaire en acétylène : $1,11 \cdot 10^{-6}$ mol/s ; Débit molaire en hydrogène : $6,4 \cdot 10^{-6}$ mol/s ; débit de C_2H_4 variable ; débit molaire d'argon : variable de façon à ce que le débit molaire total soit constant et égal à $1,49 \cdot 10^{-4}$ mol/s)

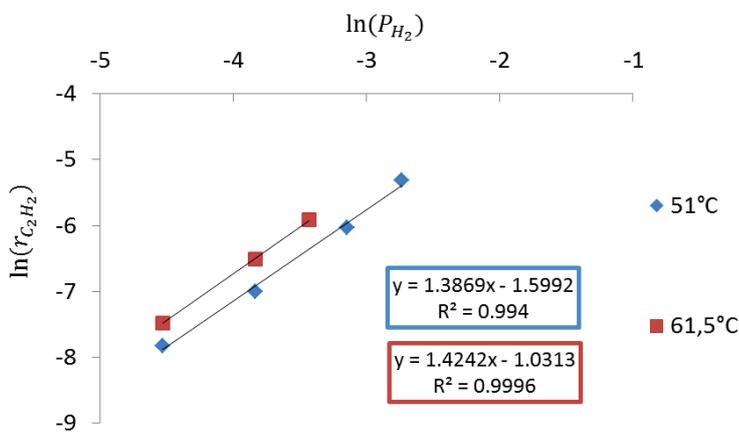


Figure V-5 : évolution du logarithme de la vitesse de consommation en C_2H_2 en fonction du logarithme de la pression partielle en H_2 (masse de catalyseur : 0,1g dilué dans 0,5g de support ; Débit molaire en acétylène : $1,11 \cdot 10^{-6}$ mol/s ; Débit molaire en éthylène : $1,04 \cdot 10^{-4}$ mol/s ; débit de H_2 variable ; débit molaire d'argon : variable de façon à ce que le débit molaire total soit constant et égal à $1,49 \cdot 10^{-4}$ mol/s)

Le même travail a été réalisé sur la vitesse de production de l'éthane. Le Tableau V-5 résume les différents ordres de réaction correspondant aux températures étudiées.

Tableau V-5 : Ordres réactionnels expérimentaux à 51 et 61,5°C ($-r_{C_2H_2} = kP_A^{\alpha_1}P_{H_2}^{\beta_1}P_E^{\gamma_1}$ et $r_{C_2H_6} = kP_A^{\alpha_2}P_{H_2}^{\beta_2}P_E^{\gamma_2}$)

Réactif	$-r_{C_2H_2}$			$r_{C_2H_6}$		
	α_1 (C_2H_2)	β_1 (H_2)	γ_1 (C_2H_4)	α_2 (C_2H_2)	β_2 (H_2)	γ_2 (C_2H_4)
51°C	-0,86	1,41	-0,19	-0,67	1,47	0,95
61,5°C	-0,97	1,51	-0,31	-1,47	1,84	0,24

On a donc un ordre de réaction par rapport à l'acétylène compris entre -0,86 et -0,97 ; un ordre par rapport à l'hydrogène de 1,41 à 1,51 et un ordre en éthylène relativement faible. Pour l'acétylène, les ordres obtenus sont relativement proches. En revanche, des écarts importants sont observés pour l'éthane. Dans l'établissement des lois puissances, on considère que les taux de couverture des

différentes espèces sont constants. Les résultats obtenus ici sur le C_2H_6 tendent à montrer que cette hypothèse n'est pas valable ici. Par conséquent, une autre approche cinétique devra être développée. Dans un premier temps on cherchera cependant à comparer nos résultats avec la littérature. Sur la production de C_2H_2 , l'ordre partiel sur le C_2H_4 est compris entre -0,19 et -0,31. L'impact de l'éthylène sur la réaction est assez faible. Cela est validé dans certaines études où l'éthylène n'est pas pris en compte dans la cinétique de la réaction [57].

Comparaison avec la littérature

Dans la littérature, de nombreuses informations sont obtenues sur les ordres partiels en acétylène et en hydrogène. D'une étude à l'autre, ces ordres peuvent varier. Un résumé non exhaustif de ces ordres de réaction est donné dans le Tableau V-6.

Tableau V-6 : Littérature sur la cinétique globale de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène.

Auteur	Ordre par rapport à l'acétylène	Ordre par rapport à l'hydrogène	Conditions opératoires
Aduriz et al. [58]	0 pour des catalyseurs avec des grosses particules -0,5 pour des catalyseurs avec de petites particules (58% de dispersion)	1,3-1,6 pour les conditions opératoires testées	Condition FRONT-END Pd/ α -Al ₂ O ₃ (0,058%-0.09%mol)
Borodzinski and Cybulski [36]	Ordre par rapport à l'acétylène : 0	/	Condition TAIL-END Pd/ α -Al ₂ O ₃ (0,038%)
Bos and al. [59]	/	Réaction d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène Adsorption dissociative de l'hydrogène	Conditions TAIL-END Utilisation de CO Pd/ γ -Al ₂ O ₃ 0,08% (catalyseur en croute)
Mei et al. [33]	Ordre par rapport à l'acétylène : -0,52 ± 0,03	Ordre par rapport à l'hydrogène : 1,16 ± 0,03 Adsorption dissociative de l'hydrogène	/
Molero et al. [60]	Ordre de la réaction par rapport à l'acétylène : - 0,66 à 300K avec une pression partielle en H ₂ de 100 Torr.	Ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène : 1,04 ± 0,02 avec une pression partielle en C ₂ H ₂ de 100 Torr.	Feuille de palladium
Moses et al. [61]	Ordre de la réaction par rapport à l'acétylène : 0	Ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène : 1	Palladium supporté sur alumine (0,04%poids Pd)
Vincent et al. [57]	Ordre de la réaction par rapport à l'acétylène : de 0 à -0,5 (pour des températures inférieures à 150°C)	Ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène : de 1 à 0,5	Pd/ γ -Al ₂ O ₃
McGown et al. [62]	Ordre de la réaction par rapport à l'acétylène : 0	Ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène : 0,87 ± 0,05	Utilisation de CO. Fort excès de H ₂ Palladium supporté sur alumine

De ces études, on observe que l'ordre de la réaction sur l'acétylène serait compris entre 0 et -0,66. L'ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène serait en revanche compris entre 0,87 et 1,6.

Par rapport aux ordres de la littérature, les ordres obtenus par nos expériences sont faibles pour l'acétylène et élevés pour l'hydrogène. Pour l'acétylène, l'ordre le plus bas trouvé dans la littérature est de -0,66 pour Molero et al. [60] (à une température de 25°C) alors que nos manipulations prévoient un ordre de -1. Pour l'hydrogène l'ordre est compris entre 1,41 et 1,51 ce qui correspond à l'étude d'Aduriz et al. [58] ainsi que Molero et al. [60] mais reste une valeur élevée par rapport aux autres études ([59] [33] [60] [61] [57] [62]). Le modèle développé par Molero et al. [60] prédit un ordre partiel sur l'hydrogène compris entre 0,5 et 1,5 (pour des températures entre 25 et 110°C). Dans leur étude, en augmentant la pression en hydrogène, le taux de recouvrement en acétylène augmente aussi. Cela est expliqué par les trois hypothèses suivantes :

- L'hydrogène adsorbé est susceptible de modifier la surface du catalyseur de telle sorte que cela augmente la réactivité de l'acétylène adsorbé. Par conséquent, une augmentation de la pression partielle en H₂ changerait juste l'activité de l'acétylène mais pas son recouvrement.
- Une autre hypothèse est la formation de nouvelles espèces adsorbées à la surface du catalyseur via la réaction entre l'acétylène adsorbé sous forme vinylidene et l'hydrogène adsorbé. Cette réaction conduirait à la formation d'espèces de type vinyles ou ethylidene qui bloqueraient moins efficacement la surface du catalyseur.
- Une dernière hypothèse est qu'une augmentation de pression partielle en hydrogène conduit à décrocher les espèces sous forme vinylidene laissant des sites actifs libres pour la réaction d'hydrogénation.

Ainsi, on remarque que dans cette étude, l'ordre partiel de la réaction de consommation de l'acétylène dépend du taux de recouvrement des espèces adsorbées. Ainsi un modèle empirique n'est pas suffisant. Il serait donc plus adapté de développer un modèle de type Langmuir-Hinshelwood qui prend en compte la variation du taux de recouvrement en fonction des conditions opératoires.

V.1.2.2 Formalisme de Langmuir-Hinshelwood

V.1.2.2.1 Schéma réactionnel

Dans un premier temps, il convient de définir un schéma d'étapes élémentaires. Le Tableau V-7 montre deux schémas proposés dans notre étude, correspondant à certaines études de la littérature. Deux schémas réactionnels ont été définis ici (A et B). Les nombres stœchiométriques utilisés pour écrire les schémas réactionnels correspondent au nombre de fois où l'étape élémentaires doit se produire pour que le schéma complet soit équilibré. Dans le tableau le symbole « * » seul correspond à un site actif libre alors qu'une espèce suivi du symbole « * » signifie que l'espèce est adsorbée à la surface du catalyseur.

Tableau V-7 : Etapes élémentaires pour la réaction $C_2H_2 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4$ puis $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ (avec σ les nombres stœchiométriques)

Etape élémentaire	σ_A	σ_B	n°
$H_2 + * \rightarrow H_2^*$	0	2	1a
$H_2^* + * \rightleftharpoons 2H^*$	0	2	1b
$H_2 + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	2	0	1
$C_2H_2 + * \rightleftharpoons C_2H_2^*$	1	1	2
$C_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_3^* + *$	1	1	3
$C_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + *$	1	1	4
$C_2H_4^* \rightleftharpoons C_2H_4 + *$	1	1	5
$C_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_5^* + *$	1	1	6
$C_2H_5^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_6 + 2*$	1	1	7

Les mécanismes réactionnels proposés ici sont relativement simples. Un mécanisme de Horiuti-Polanyi a été ici utilisé [63]. C'est-à-dire que les réactions d'hydrogénation se déroulent en deux étapes. Dans un premier temps un atome d'hydrogène adsorbé réagit avec l'acétylène adsorbé ou l'éthylène adsorbé (réaction n°3 et n°6 dans le tableau). Puis l'espèce ainsi formée et adsorbée réagit avec un second hydrogène adsorbé pour conduire à la formation d'éthylène (sous forme adsorbé) et d'éthane (réaction n°4 et n°7 dans le tableau). C'est un mécanisme souvent utilisé dans les réactions d'hydrogénation comme par exemple dans les études de Mei et al. [33] [64], Seth et al. [65], Saeys et al. [66].

Pour l'adsorption de l'hydrogène à la surface du catalyseur, deux mécanismes sont proposés. Premièrement, une adsorption moléculaire de l'hydrogène suivie d'une autre adsorption conduisant à la dissociation de l'hydrogène adsorbé en deux espèces H^* (étapes n°1a et 1b dans le Tableau V-7). Deuxièmement, l'adsorption dissociative directe de l'hydrogène à la surface du catalyseur (étape n°2

dans le Tableau V-7). Le premier mécanisme (moléculaire) est proposé ici car il permet d'obtenir un ordre partiel par rapport à l'hydrogène plus élevé que pour une adsorption dissociative. Dans la littérature, l'adsorption de l'hydrogène est généralement dissociative.

Dans un premier temps, un seul type de site actif a été considéré, comme dans les travaux de Margitfalvi et al. [67]. Certaines études, expliquées dans le chapitre II, utilisent un modèle avec deux, voire trois types différents de sites actifs ([36] [33]). Les manipulations réalisées ici en régime stationnaire ne permettent pas de mettre en évidence l'existence de plusieurs sites actifs. Par conséquent, un premier modèle considérant un seul type de site actif sera utilisé. Des ajustements seront ensuite réalisés si nécessaire.

V.1.2.2.2 Modélisation

Pour les manipulations en régime stationnaire, un réacteur intégral a été utilisé. Par conséquent, les équations de vitesse doivent être intégrées de manière à calculer les débits molaires de sortie. Un modèle de réacteur homogène (1-D) a été utilisé. Les équations de premier ordre ont été numériquement intégrées grâce à la librairie ODEPACK [68]. Une analyse de régression des données a été effectuée en minimisant la somme des moindres carrés sur la conversion en acétylène et sur le débit molaire en éthane ($\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) en sortie de réacteur.

L'analyse de la régression non linéaire multi-réponse a été réalisée par un algorithme de minimisation de Levenberg-Marquardt [73] [74]. Aucun facteur de pondération n'a été appliqué.

Après avoir effectué cette régression, des tests statistiques ont été réalisés. Un test F nécessite des manipulations répétables. Une alternative, moins rigoureuse, est d'appliquer l'approche décrite par Froment [69] (Équation V-10).

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i^2 / p)}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - p)} \quad \text{Équation V-10}$$

Si F_c est plus grand que la valeur de distribution F affichée dans les tableaux, $F(p, n-p; \alpha)$, la régression est considérée comme significative. Un test statistique peut aussi être appliqué aux paramètres estimés. Lorsque le modèle est adéquat, une estimation non biaisée de l'erreur expérimentale est donnée par l'Équation V-11.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p} \quad \text{Équation V-11}$$

Une estimation de la matrice de variance – covariance est donnée par l'Équation V-12.

$$\bar{V}(b) = (J^T J)^{-1} s^2 \quad \text{Équation V-12}$$

Les intervalles de confiance limite sont donnés par l'Équation V-13.

$$b_i - t(n-p, 1-\alpha/2) \sqrt{V(b)_{ii}} \leq \beta_i \leq b_i + t(n-p, 1-\alpha/2) \sqrt{V(b)_{ii}} \quad \text{Équation V-13}$$

Cet intervalle limite la région de valeurs de β_i qui ne sont pas significativement différentes de la valeur optimale de b_i avec une probabilité sélectionnée $1-\alpha$.

A noter qu'une forte corrélation entre deux paramètres rend les intervalles de confiances invalides. Les coefficients de corrélation binaires entre les paramètres i et j sont calculés au moyen de la matrice de variance-covariance :

$$\rho_{ij} = \frac{[V(b)]_{ij}}{\sqrt{[V(b)]_{ii} [V(b)]_{jj}}} \quad \text{Équation V-14}$$

Les paramètres sont considérés comme corrélés $|\rho_{ij}| > 0,9$.

V.1.2.2.3 Cinétique

Deux schémas d'étapes élémentaires ont précédemment été définis (Tableau V-7). Afin de calculer les vitesses de consommation en C_2H_2 et de production en C_2H_6 , on passe par une simplification de chaque schéma qui passe par l'hypothèse d'une étape cinétiquement déterminante. On supposera ici que les étapes d'adsorption de l'acétylène et de l'éthylène ne sont pas limitantes.

La réaction d'hydrogénation de l'acétylène peut être séparée en deux parties : la réaction d'hydrogénation de l'acétylène en éthylène ($-r_{C_2H_2}$) et la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en éthane ($r_{C_2H_6}$). En supposant que les deux réactions se déroulent simultanément, les deux équations ont un dénominateur commun dû aux intermédiaires de réaction qui sont identiques. Dans les équations suivantes, le bilan des sites actifs est en Équation V-15.

$$\theta_* + \theta_{H^*} + \theta_{C_2H_2^*} + \theta_{C_2H_3^*} + \theta_{C_2H_4^*} + \theta_{C_2H_5^*} = 1 \quad \text{Équation V-15}$$

L'adsorption d'éthane à la surface du catalyseur est négligée par rapport aux autres intermédiaires carbonés [61]. La concentration des intermédiaires H_2^* est négligée à cause de la haute réactivité de

cette espèce lors de la réaction d'hydrogénation. Par conséquent, cinq intermédiaires de surfaces sont à prendre en compte dans le bilan de site.

En utilisant les schémas d'étapes élémentaires possibles présentés dans le Tableau V-7, il est possible de déterminer une expression algébrique des vitesses de réactions en C₂H₂ et C₂H₆. Pour cela, il est nécessaire de sélectionner dans le schéma réactionnel une étape cinétiquement déterminante et de supposer les autres étapes à l'équilibre. Plusieurs équations sont donc possibles en fonction de l'étape cinétiquement déterminante qui a été choisie. Le Tableau V-8 regroupe certaines expressions possibles pour la vitesse de consommation de l'acétylène. Les réactions sont ici supposées irréversibles.

Tableau V-8 : Vitesse de consommation possible pour l'acétylène en fonction de l'étape cinétiquement déterminante choisie

Etape cinétiquement déterminante : Adsorption moléculaire de l'hydrogène		
Utilisation du schéma B :		
Etape élémentaire	n°	
$H_2 + * \rightarrow H_2^*$	1a	Etape cinétiquement déterminante
$H_2^* + * \rightleftharpoons 2H^*$	1b	
$C_2H_2 + * \rightleftharpoons C_2H_2^*$	2	
$C_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_3^* + *$	3	
$C_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + *$	4	
$C_2H_4^* \rightleftharpoons C_2H_4 + *$	5	
$C_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_5^* + *$	6	
$C_2H_5^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_6 + 2^*$	7	

Équation V-16 :

$$-r_{C_2H_2} = \frac{C_T k_{1a} P_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{\frac{P_{C_2H_4}}{K_2 K_3 K_4 K_5 P_{C_2H_2}}} + K_2 P_{C_2H_2} + \sqrt{\frac{K_2 K_3}{K_4 K_5}} \sqrt{P_{C_2H_2} P_{C_2H_4}} + \frac{P_{C_2H_4}}{K_5} + \frac{K_6 P_{C_2H_4}}{K_5} \sqrt{\frac{P_{C_2H_4}}{K_2 K_3 K_4 K_5 P_{C_2H_2}}} \right)}$$

Etape cinétiquement déterminante : adsorption dissociative de l'hydrogène

Utilisation du schéma A

Etape élémentaire	n°	
$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	1	Etape cinétiquement déterminante
$C_2H_2 + ^* \rightleftharpoons C_2H_2^*$	2	
$C_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_3^* + ^*$	3	
$C_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + ^*$	4	
$C_2H_4^* \rightleftharpoons C_2H_4 + ^*$	5	
$C_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_5^* + ^*$	6	
$C_2H_5^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_6 + 2^*$	7	

Équation V-17 :

$$-r_{C_2H_2} = \frac{C_T k_1 P_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{\frac{P_{C_2H_4}}{K_2 K_3 K_4 K_5 P_{C_2H_2}}} + K_2 P_{C_2H_2} + \sqrt{\frac{K_2 K_3}{K_4 K_5}} \sqrt{P_{C_2H_2} P_{C_2H_4}} + \frac{P_{C_2H_4}}{K_5} + \frac{K_6 P_{C_2H_4}}{K_5} \sqrt{\frac{P_{C_2H_4}}{K_2 K_3 K_4 K_5 P_{C_2H_2}}} \right)^2}$$

Etape cinétiquement déterminante : première hydrogénation de surface sur l'espèce carbonée

C_2H_x

Utilisation du schéma A

Etape élémentaire	n°	
$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	1	
$C_2H_2 + ^* \rightleftharpoons C_2H_2^*$	2	
$C_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_3^* + ^*$	3	Etape cinétiquement déterminante
$C_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + ^*$	4	
$C_2H_4^* \rightleftharpoons C_2H_4 + ^*$	5	
$C_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_5^* + ^*$	6	Etape cinétiquement déterminante
$C_2H_5^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_6 + 2^*$	7	

Équation V-18 :

$$-r_{C_2H_2} = \frac{C_T k_3 K_2 \sqrt{K_1} P_{C_2H_2} \sqrt{P_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}} + K_2 P_{C_2H_2} + P_{C_2H_4} / (K_4 K_5 \sqrt{K_1 P_{H_2}}) + \frac{P_{C_2H_4}}{K_5} \right)^2}$$

Etape cinétiquement déterminante : deuxième hydrogénation de surface sur l'espèce carbonée

C₂H_x

Utilisation du schéma A

Etape élémentaire	n°	
H ₂ + 2* ⇌ 2H*	1	
C ₂ H ₂ + * ⇌ C ₂ H ₂ *	2	
C ₂ H ₂ * + H* ⇌ C ₂ H ₃ * + *	3	
C ₂ H ₃ * + H* ⇌ C ₂ H ₄ * + *	4	Etape cinétiquement déterminante
C ₂ H ₄ * ⇌ C ₂ H ₄ + *	5	
C ₂ H ₄ * + H* ⇌ C ₂ H ₅ * + *	6	
C ₂ H ₅ * + H* ⇌ C ₂ H ₆ + 2*	7	Etape cinétiquement déterminante

Équation V-19 :

$$-r_{C_2H_2} = k_4 \frac{C_T (K_3 K_2 K_1 P_{C_2H_2} P_{H_2})}{\left(\left(1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}} + K_2 P_{C_2H_2} + K_2 K_3 P_{C_2H_2} \sqrt{K_1 P_{H_2}} + \frac{P_{C_2H_4}}{K_5} + \frac{K_6 P_{C_2H_4} \sqrt{K_1 P_{H_2}}}{K_5} \right) \right)^2}$$

Pour l'Équation V-18, l'ordre partiel en hydrogène maximal est de 0,5. On écarte donc la possibilité que la première hydrogénation de surface sur l'espèce carbonée (C₂H₂* ou C₂H₄*) soit l'étape limitante, car expérimentalement un ordre compris entre 1,41 et 1,51 a été trouvé. Concernant l'ordre partiel en acétylène, toutes les équations précédentes peuvent convenir.

L'analyse de régression réalisée montre une somme des moindres carrés plus faible pour le schéma réactionnel correspondant à l'Équation V-19 que pour les autres. C'est donc ce schéma réactionnel qui a été sélectionné. L'étape cinétiquement déterminante serait donc la deuxième hydrogénation de surface sur l'espèce carbonée C₂H_x. L'annexe 2 montre le développement conduisant à l'Équation V-19. On définit donc le schéma réactionnel présenté dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 : Etapes élémentaires proposées.

Etapes élémentaires	N°
$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	1
$C_2H_2 + ^* \rightleftharpoons C_2H_2^*$	2
$C_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_3^* + ^*$	3
$C_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + ^*$	4
$C_2H_4^* \rightleftharpoons C_2H_4 + ^*$	5
$C_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_5^* + ^*$	6
$C_2H_5^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_6 + 2^*$	7

Certaines simplifications sur l'écriture de la loi cinétique sont ensuite possibles en utilisant l'approche de l'intermédiaire de réaction le plus abondant : MARI (« most abundant reaction intermediate »). Ainsi on considère que le taux de recouvrement en $C_2H_2^*$ est plus important que celui en $C_2H_3^*$. On négligera donc dans un premier temps $\theta_{C_2H_3^*}$. Il en est de même pour $C_2H_4^*$ and $C_2H_5^*$. On considère que le taux de recouvrement en $C_2H_4^*$ est plus important que celui en $C_2H_5^*$. On négligera donc dans un premier temps $\theta_{C_2H_5^*}$.

L'Équation V-20 et l'Équation V-21 ont été utilisées.

$$-r_{C_2H_2} = \frac{k_4^0 K_1 K_2 C_T \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) P_{C_2H_2} P_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}} + K_2 P_{C_2H_2} + \frac{P_{C_2H_4}}{K_5}\right)^2} \quad \text{Équation V-20}$$

$$r_{C_2H_6} = \frac{k_7^0 C_T \exp\left(-\frac{E_7}{RT}\right) P_{C_2H_4} P_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}} + K_2 P_{C_2H_2} + \frac{P_{C_2H_4}}{K_5}\right)^2} \quad \text{Équation V-21}$$

Dans ces équations, de nombreux paramètres sont à estimer. On travaille sur un intervalle de température faible. Par conséquent, on considèrera que les constantes d'adsorption ne dépendent pas de la température et que les effets de la température sont compris dans un terme d'énergie d'activation apparente. Après ces simplifications, il reste 5 constantes (K_1 , K_2 , K_5 , k_4 , k_7) et 2 énergies d'activation (E_4 , E_7) à estimer. Des régressions initiales ont montré que l'hydrogène est fortement corrélé avec tous les autres paramètres. Il a donc été décidé de fixer la valeur de la constante d'adsorption de H_2 à $12,9 \text{ Pa}^{-1}$. Cette valeur est comprise dans le domaine des constantes d'adsorption en H_2 trouvées dans la littérature sur cette réaction. Chou el al. [70] ont trouvé que la chaleur d'adsorption intégrale d'hydrogène sur des catalyseurs supportés de Pd dépend de la taille de particule de palladium. Ils ont mesuré pour des particules de Pd de 2,4 nm supporté sur Al_2O_3 une chaleur d'adsorption de H_2 de 69 kJ/mol. Les valeurs de coefficient de collage pour l'adsorption

d'hydrogène sont rapportées dans la littérature entre 0,1-0,2 pour Pd(111) [71] et 0,17 pour Pd(100) [72]. En utilisant la valeur moyenne de 0,16 pour le coefficient de collage, une aire de surface de Pd de $1,26 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$ et un facteur pré-exponentiel de désorption de 10^{13} s^{-1} , on calcule K_{H_2} à 55°C égale à 13 Pa^{-1} .

Les paramètres cinétiques obtenus ainsi que leurs déviations standards sont regroupés dans le Tableau V-10.

Tableau V-10 : Paramètres cinétiques de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène obtenus avec les expériences en stationnaire.

Paramètre	Valeur estimée + déviation standard
$K_1 (\text{Pa}^{-1})$	12,9 (fixé)
$K_2 (\text{Pa}^{-1})$	$21,7 \pm 73$
$k_4^0 (\text{s}^{-1})$	$(1,6 \pm 6) \times 10^7$
$K_5 (\text{Pa})$	$44,8 \pm 200$
$k_7^0 (\text{s}^{-1})$	$(3,0 \pm 9) \times 10^8$
$E_4 (\text{kJ.mol}^{-1})$	$48,8 \pm 4$
$E_7 (\text{kJ.mol}^{-1})$	$53,7 \pm 11$
$N_s (\text{mol.kg}^{-1})$	$4,0 \times 10^{-3}$ (fixé)

Une bonne adéquation entre le modèle et les expériences est obtenue comme le montre la Figure V-6 jusqu'à la Figure V-11. On remarque cependant que le modèle est plus précis à 50°C qu'à 60°C .

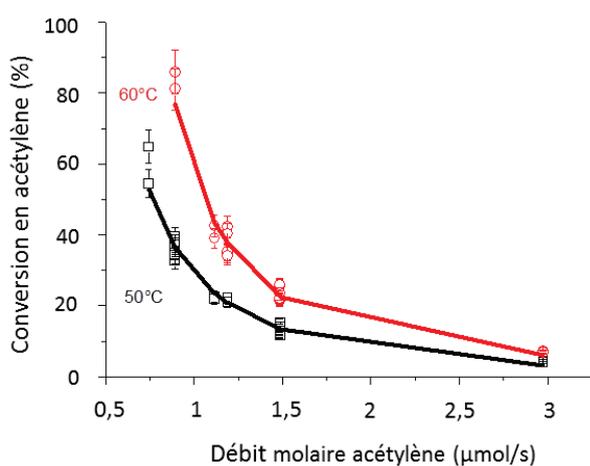


Figure V-6 : Evolution de la conversion en acétylène en fonction du débit molaire en acétylène à 51°C et $61,5^\circ\text{C}$.

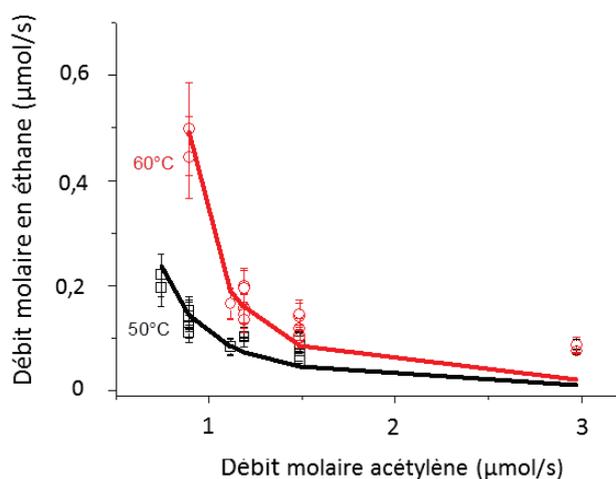


Figure V-7 : Evolution débit molaire en éthane en fonction du débit molaire en acétylène à 51°C et $61,5^\circ\text{C}$.

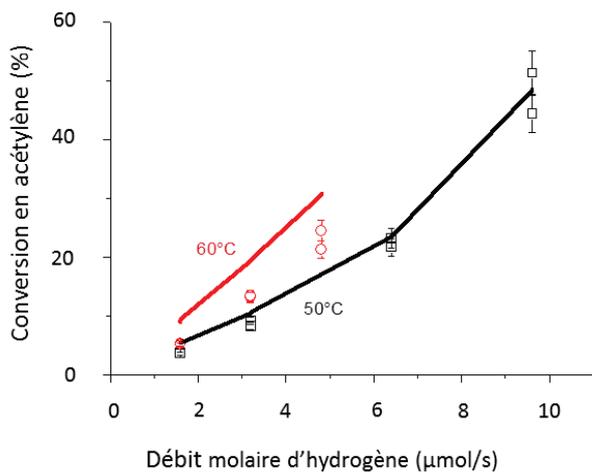


Figure V-8 : Evolution de la conversion en acétylène en fonction du débit molaire en hydrogène à 51°C et 61,5°C.

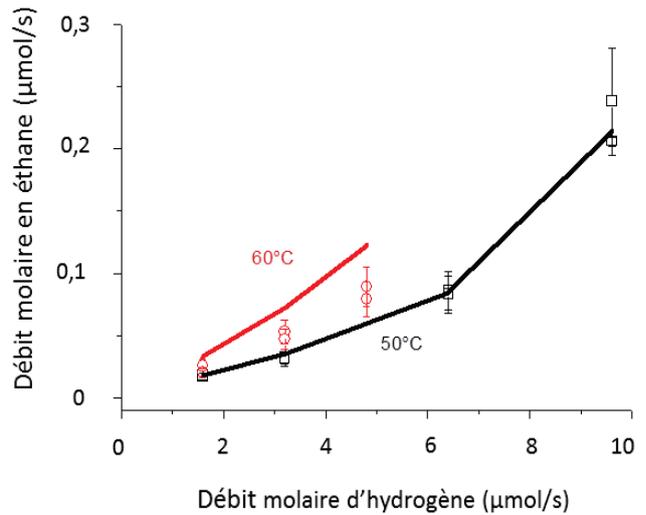


Figure V-9 : Evolution débit molaire en éthane en fonction du débit molaire en hydrogène à 51°C et 61,5°C.

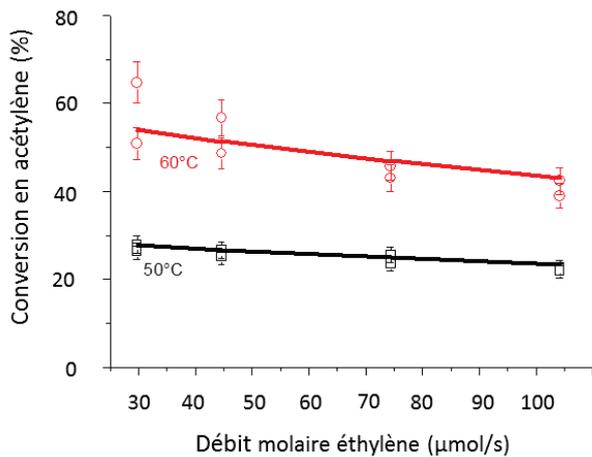


Figure V-10 : Evolution de la conversion en acétylène en fonction du débit molaire en éthylène à 51°C et 61,5°C.

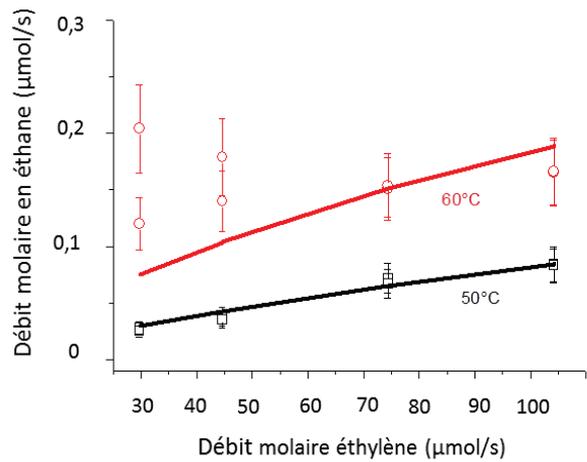


Figure V-11 : Evolution débit molaire en éthane en fonction du débit molaire en éthylène à 51°C et 61,5°C.

Un diagramme de parité a aussi été tracé et donne des résultats très corrects entre le modèle et les manipulations (Figure V-12).

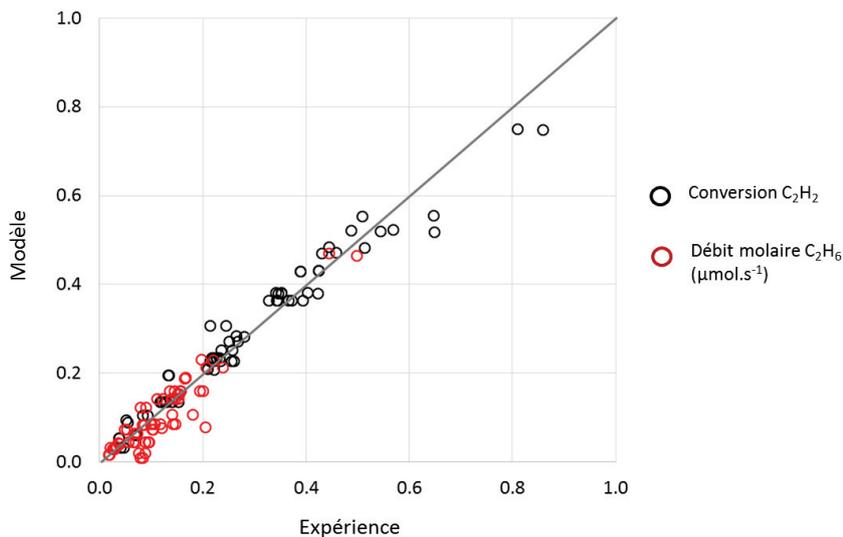


Figure V-12 : Diagramme de parité

Une analyse statistique a été réalisée afin d'évaluer le degré de corrélation entre les paramètres. Les coefficients de corrélations binaires sont reportés dans le Tableau V-11.

Tableau V-11 : coefficients de corrélation binaire

	k^0_4	K_2	K_5	k^0_7	E_4	E_7
k^0_4	1,000	1,000	-0,999	0,997	-0,163	-0,066
K_2	1,000	1,000	-0,998	0,998	-0,155	-0,066
K_5	-0,999	-0,998	1,000	-0,994	0,150	0,054
k^0_7	0,997	0,998	-0,994	1,000	-0,166	-0,105
E_4	-0,163	-0,155	0,150	-0,166	1,000	0,163
E_7	-0,066	-0,066	0,054	-0,105	0,163	1,000

Une valeur de coefficient F égale à 1177 a été obtenue après régression. Les coefficients de corrélations binaires montrent une forte corrélation entre les paramètres. Ainsi k^0_4 est très fortement corrélé avec K_2 et K_5 . Cependant, seulement deux paramètres (les énergies d'activation) ont pu être obtenus avec un intervalle de confiance de 95%. L'addition d'un terme sur l'adsorption d'hydrogène conduirait à une meilleure estimation des paramètres mais dans ce cas, tous les paramètres, sauf E_4 , sont très fortement corrélés avec un coefficient de corrélation égal à 1. Comme expliqué précédemment, la valeur de K_1 a été fixée de manière à pouvoir estimer les valeurs des autres paramètres. Il serait préférable de réaliser des tests d'adsorption d'hydrogène pour estimer ces paramètres indépendamment. Des manipulations ont été réalisées mais il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs répétables et cohérentes.

V.2 Etude de la réaction en régime transitoire (catalyseur broyé)

Dans cette partie, la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène sera étudiée en utilisant la méthodologie transitoire développée précédemment. Des oscillations périodiques de concentration sont réalisées en entrée de réacteur comme lors des tests d'adsorption réalisés au chapitre précédent. L'analyse fréquentielle a ensuite permis d'étudier l'influence de la fréquence sur le décalage de phase et le gain.

V.2.1 Mode opératoire

Dans le premier cas d'étude en régime transitoire, le catalyseur sous forme broyé est utilisé. Un réacteur tubulaire de diamètre 2,8mm pour un lit catalytique de longueur 3cm a été utilisé. Ce réacteur permet de réduire les volumes morts, ce qui favorise les réponses dynamiques rapides. De même que pour les manipulations en régime stationnaire, le catalyseur est réduit à 150°C sous un flux d'argon et d'hydrogène (50mL.min⁻¹ respectivement) pendant 2h. Le réacteur est ensuite stabilisé sous conditions opératoires pendant 4h. La procédure est ici identique aux manipulations stationnaires.

Comme expliqué dans l'état de l'art, les manipulations en régime transitoire doivent permettre de réaliser une analyse fréquentielle. Le réacteur est donc soumis à des oscillations dont les fréquences sont variées à chaque test. On cherche donc à observer une variation du décalage de phase et du gain avec la fréquence. De même que pour les tests d'adsorption, le by-pass sera aussi étudié afin de vérifier que les décalages observés ne sont pas présents initialement. Cela permettra aussi de connaître avec précision la composition en entrée de réacteur. De même que pour les manipulations d'adsorption, le CF₄ est utilisé comme traceur.

Trois températures sont étudiées. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau V-12.

Tableau V-12 : Conditions opératoires de l'hydrogénation de l'acétylène en régime transitoire (avec x, les fractions molaires)

Variables	Valeurs
T (°C)	25-45-50°C
$x_{C_2H_2}$ (%)	0,6
x_{H_2} (%)	3,3
$x_{C_2H_4}$ (%)	70
$x_{Azote+Argon}$ (%)	14,1
x_{CF_4} (%)	12
P (bar)	1,2
W_{cat} (g)	0,2
Q_{tot} (mL.min ⁻¹)	100

Pour les études en régime transitoire, une simplification du réacteur a été réalisée par rapport au régime stationnaire. En effet, diluer le catalyseur risquerait ici de diminuer trop rapidement le gain ce qui conduirait à une perte d'information. De plus, l'utilisation du thermocouple interne pourrait également gêner les oscillations. Il a donc été choisi de travailler dans un premier temps avec le catalyseur broyé uniquement et sans thermocouple interne. On se place aussi dans des conditions où la formation d'éthane est limitée et stable. Un bain thermostaté a été choisi afin de favoriser les échanges thermiques et de mieux maîtriser la température du réacteur.

Un schéma du banc de manipulation est en Figure V-13.

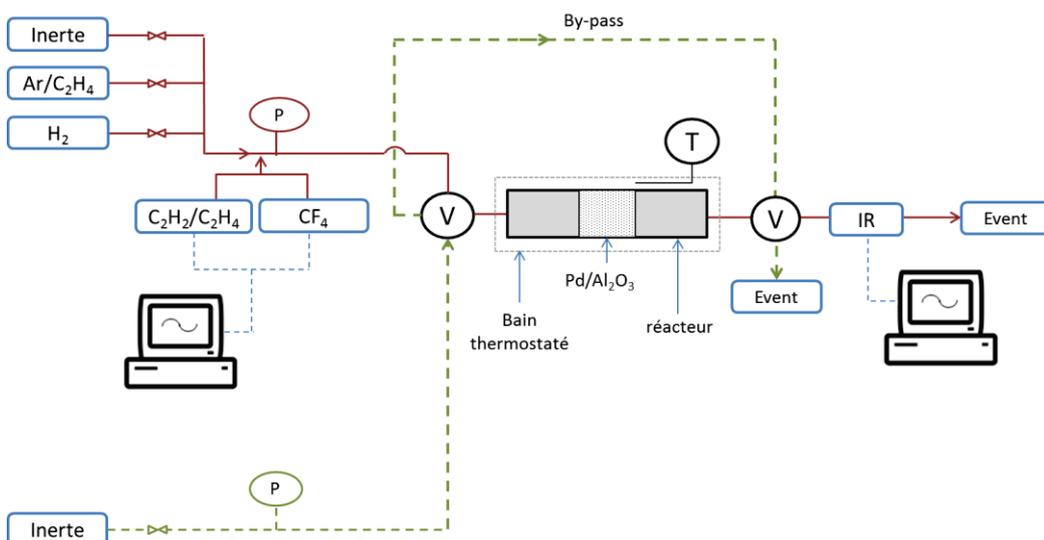


Figure V-13 : Schéma du banc de manipulation utilisé lors de l'étude en régime transitoire.

Les manipulations sont réalisées en deux temps. Dans un premier temps un régime stationnaire est établi jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (phase stationnaire d'au moins 30 secondes). Puis une trentaine d'oscillations sont réalisées. Cette manipulation, en deux étapes, est réalisée trois fois pour chacune des fréquences afin de vérifier la répétabilité des mesures. Les flux introduits sous forme

d'oscillations sont d'une part le CF₄ et d'autre part un mélange de C₂H₂/C₂H₄ (5%/95%). L'ajout de ces composés se fait en contre phase afin de garder un débit le plus constant possible dans le réacteur. Des flux stationnaires d'argon (ou azote), d'hydrogène et d'un mélange Argon/C₂H₄ (5%/95%) sont également ajoutés dans le réacteur. De l'éthylène est également introduit dans le réacteur de manière stationnaire afin d'obtenir une fraction molaire de 70% en éthylène. Cela permet de satisfaire les conditions Tail-End. Les débitmètres faisant des oscillations ne permettent pas d'atteindre une telle fraction molaire dans les conditions choisies. Lors de l'exploitation des résultats, comme lors des tests d'adsorption, les décalages du C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ seront calculés par rapport à un traceur qui est ici le CF₄. L'analyse est uniquement réalisée via l'analyse infrarouge. La fréquence de l'acquisition de l'analyseur est de 23 Hz (soit un intervalle de temps de 0,043 seconde entre deux acquisitions).

De même que pour l'étude de la réaction en régime stationnaire, une étude des phénomènes de limitation est effectuée. Les résultats obtenus sont dans le Tableau V-13 et dans le Tableau V-14. On prend 50°C comme température pour effectuer les calculs et la vitesse globale de consommation d'acétylène est prise égale à $2,2 \text{ mmol. kg}_{\text{cat}}^{-1}. \text{s}^{-1}$.

Tableau V-13 : Récapitulatif des phénomènes de limitation dans le cas de l'étude de l'hydrogénation de l'acétylène en régime transitoire.

Phénomène	Critère	Valeur obtenue	Respect du critère
Piston (axial)	$h/d_p > 6$	177,5	OUI
Piston (radial)	$d_R/d_p > 10$	18,6	OUI
Degrés de dilution (vol./vol.)	$< 0,97$	/	/
Diffusion massique externe <i>Nombre de Carberry</i>	$< 0,05$	0,001	OUI
Diffusion massique interne <i>Critère de Wheeler-Weisz</i>	$< 0,33$	0,006	OUI
Effet thermique externe	$< 1,1\text{K}$	0,028 K	OUI
Effet thermique interne (axial)	$< 1,1\text{K}$	$2,810^{-5}$ K	OUI
Effet thermique interne (radial)	$< 1,1\text{K}$	0,14 K	OUI

La même étude sur les limitations thermiques est effectuée sur la production d'éthane.

Tableau V-14 : Effet thermique interne et externe sur la production d'éthane.

Phénomène	Critère	Valeur obtenue	Respect du critère
Effet thermique externe	$< 1,1\text{K}$	0,047 K	OUI
Effet thermique interne (axial)	$< 1,1\text{K}$	$5,9.10^{-5}$ K	OUI
Effet thermique interne (radial)	$< 1,1\text{K}$	0,3 K	OUI

De même que pour les études en régime stationnaire, les effets thermiques radiaux sont assez élevés. Cependant ils restent en dessous des critères souhaités. On négligera donc ces effets. On vérifiera cependant dans les manipulations que le profil de formation en éthane est stable afin de s'assurer au moins que la température est stable dans le réacteur.

V.2.2 Modèle micro-cinétique

A partir du modèle cinétique global précédemment obtenu, un modèle micro-cinétique a été construit. Pour toutes les étapes élémentaires qui étaient proches de l'équilibre dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood, les constantes aller et retour de l'étape ont été déterminées afin que ces étapes soient rapides tout en gardant le rapport des constantes aller/retour égal à la constante d'équilibre estimée dans le modèle stationnaire. Les données des paramètres micro-cinétiques sont dans le Tableau V-15. L'obtention de ce modèle permet d'avoir un premier schéma pour la modélisation en régime transitoire. Cela permet d'initier les valeurs du modèle.

Tableau V-15 : Modèle micro-cinétique pour la réaction $C_2H_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$

Etape élémentaire	Réaction aller		Réaction retour		N°
	k(50°C) (Pa ⁻¹ .s ⁻¹ ou s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	k(50°C) (Pa ⁻¹ .s ⁻¹ ou s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	
H ₂ + 2* ⇌ 2H*	1,29.10 ⁵	0	1,0.10 ⁴	0	1
C ₂ H ₂ + * ⇌ C ₂ H ₂ *	2,17.10 ⁴	0	1,0. 10 ³	0	2
C ₂ H ₂ * + H* ⇌ C ₂ H ₃ * + *	5,0. 10 ⁴	0	5,0.10 ⁸	0	3
C ₂ H ₃ * + H* ⇌ C ₂ H ₄ * + *	1,6 10 ³	48,8	1,0. 10 ⁻⁵	0	4
C ₂ H ₄ * ⇌ C ₂ H ₄ + *	2,2. 10 ³	0	1,0.10 ⁵	0	-5
C ₂ H ₄ * + H* ⇌ C ₂ H ₅ * + *	5,0. 10 ⁴	0	5,0.10 ⁸	0	6
C ₂ H ₅ * + H* ⇌ C ₂ H ₆ + 2*	3,0 10 ⁴	53,7	1,0.10 ⁻⁵	0	7

Le nombre de sites actifs a été fixé tel que $N_{sites} = 4.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$.

Le modèle micro cinétique ainsi défini, servira de base pour l'analyse des résultats en transitoire. On recherchera par les manipulations en dynamique à préciser ce modèle si possible.

Pour la modélisation en régime dynamique, deux modèles ont été employés. En effet, le modèle décrit dans la partie III.2 n'est pas couplé avec un estimateur de paramètres. Par conséquent, un autre code a été utilisé pour optimiser le modèle cinétique. Ce code est un modèle piston + dispersion. Les phénomènes d'accumulation dans le film sont négligés et la diffusion interne n'est

pas prise en compte. Ce premier code permet d'estimer les paramètres cinétiques et d'obtenir leur intervalle de confiance (procédure décrite en V.1.2.2.2).

Afin de déterminer les courbes de décalages de phase en fonction de la fréquence, le code décrit dans la partie III.2 est utilisé.

V.2.3 Résultats

Plusieurs conditions opératoires ont été étudiées. Dans un premier temps, des oscillations de faible amplitude sur le mélange C₂H₂/C₂H₄ en contre phase avec le CF₄ ont été étudiées (voir mode opératoire en V.2.1). Puis, une plus grande amplitude, toujours avec les mêmes conditions opératoires, a été testée. Des tests avec C₂H₄ en contre phase avec CF₄ ont aussi été réalisés. Dans ce dernier cas le C₂H₂ est introduit en mode stationnaire.

Dans le cas des adsorptions, on retranchait π au décalage du C₂H₂ et C₂H₄ pour ne pas prendre en compte le fait que les gaz étaient initialement en opposition de phase. Dans le cas en réaction, de l'éthane est produit. Par conséquent, les décalages de phase seront calculés tels que :

$$\Phi = \varphi_{\text{réactif}/\text{produit}} - \varphi_{\text{CF}_4} \quad \text{Équation V-22}$$

Ainsi quand un décalage de $-\pi$ est obtenu entre le C₂H₂ ou C₂H₄ et le CF₄, cela signifie qu'aucun décalage de phase n'est observé. Le décalage est le même qu'à l'entrée. Pour l'éthane, un décalage de phase proche de zéro indique qu'aucun décalage n'est observé.

V.2.3.1 Oscillation de $\pm 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Dans un premier temps, des oscillations de faibles amplitudes ont été réalisées afin de rester dans un domaine supposé linéaire. L'amplitude des oscillations est variée de $\pm 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit une amplitude de 8,3%) sur les débitmètres fonctionnant en régime transitoire.

Des premiers tests ont été réalisés à 25°C, soit dans des conditions où la conversion en acétylène est faible (15%). Cependant dans ce cas, il est difficile d'observer un décalage de phase entre l'acétylène et l'éthylène. La réaction d'hydrogénation de l'acétylène est en effet une réaction très rapide. De plus, il n'y a pas de formation d'éthane dans ces conditions. Il est donc impossible de suivre un décalage de phase sur ce composant. Les évolutions des fractions molaires en C₂H₂, C₂H₄ et CF₄ sont tracées en Figure V-14 et en Figure V-15 pour une fréquence de 0,5 Hz.

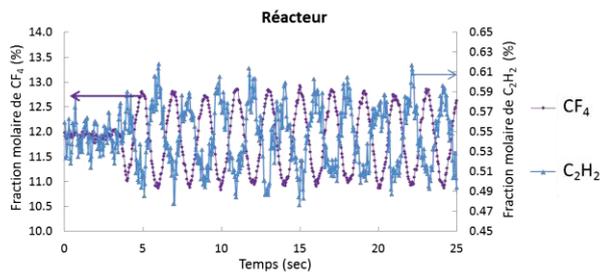


Figure V-14 : Evolution des fractions molaires en CF_4 et C_2H_2 en sortie de réacteur dans les conditions du Tableau V-12 à $25^\circ C$ et pour une fréquence de $0,5 Hz$ (amplitude d'entrée de $\pm 1 mL/min$).

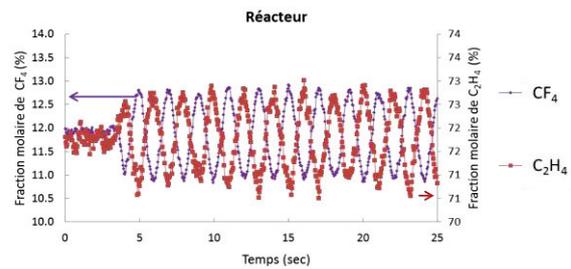


Figure V-15 : Evolution des fractions molaires en CF_4 et C_2H_4 en sortie de réacteur dans les conditions du Tableau V-12 à $25^\circ C$ et pour une fréquence de $0,5 Hz$ (amplitude d'entrée de $\pm 1 mL/min$).

Pour rappel, le mélange C_2H_2/C_2H_4 et le CF_4 sont introduits en oppositions de phase dans le réacteur. La Figure V-14 décrit les évolutions des fractions molaires en C_2H_2 et CF_4 en sortie de réacteur. On peut constater que les deux composants restent en opposition de phase parfaite. Aucun déphasage n'est observé. Il en est de même pour le C_2H_4 . Les manipulations sont réalisées à plusieurs fréquences. L'évolution du décalage de phase en fonction de la fréquence est ensuite tracée et est présentée en Figure V-16. Aucune tendance nette ne se dégage de cette figure. Le décalage reste très proche de $-\pi$ pour toutes les fréquences étudiées.

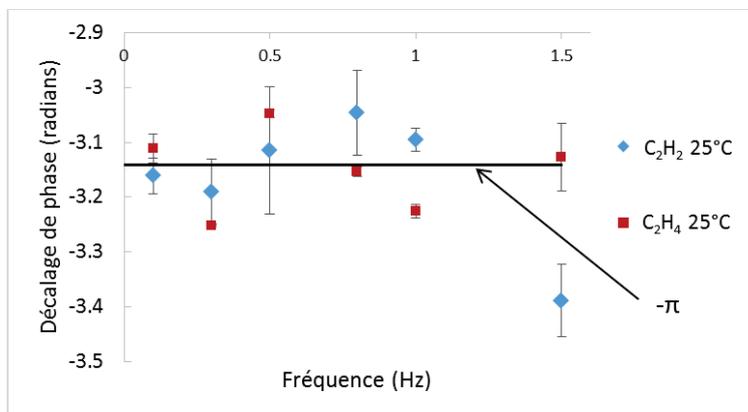


Figure V-16 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence. Manipulation à $25^\circ C$ dans les conditions du Tableau V-12.

Aucun décalage de phase n'étant visible à $25^\circ C$, il a été choisi de se placer dans des conditions où l'acétylène est plus fortement converti et où il y a formation d'éthane, puis de faire varier la température en gardant les autres conditions constantes.

Les manipulations ont été réalisées à 45 et $50^\circ C$. Le choix de ces températures permet d'avoir une conversion élevée mais inférieure à 100% . Dans ce cas, on s'attend à pouvoir suivre à la fois l'acétylène et l'éthane. On pourra ainsi observer des décalages de phase entre le C_2H_2 , le C_2H_4 et le C_2H_6 avec le CF_4 .

La Figure V-20 montre l'évolution du C_2H_6 par rapport au CF_4 à 0,1Hz. A faible fréquence, le C_2H_6 tend à osciller en phase avec le CF_4 et est donc en opposition de phase avec le C_2H_2 et C_2H_4 .

La Figure V-17, la Figure V-18 et la Figure V-19 montrent les évolutions respectives du C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 par rapport au CF_4 à 50°C et à 1Hz. A 1 Hz, on remarque que le C_2H_2 et le C_2H_6 sont décalés en phase avec le CF_4 . Ce n'est pas le cas pour le C_2H_4 qui reste en opposition de phase parfaite avec le CF_4 .

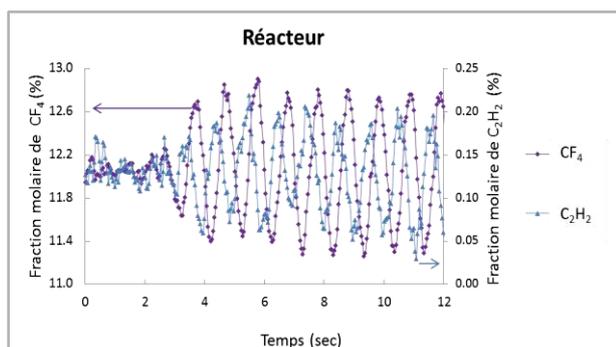


Figure V-17 : Evolution de la fraction molaire en C_2H_2 et CF_4 en sortie de réacteur, à 50°C et avec une fréquence de 1Hz. (conditions initiales du Tableau V-12)

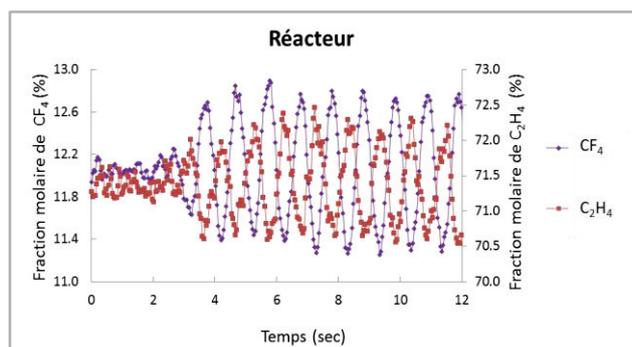


Figure V-18 : Evolution de la fraction molaire en C_2H_4 et CF_4 en sortie de réacteur, à 50°C et avec une fréquence de 1Hz. (conditions initiales du Tableau V-12)

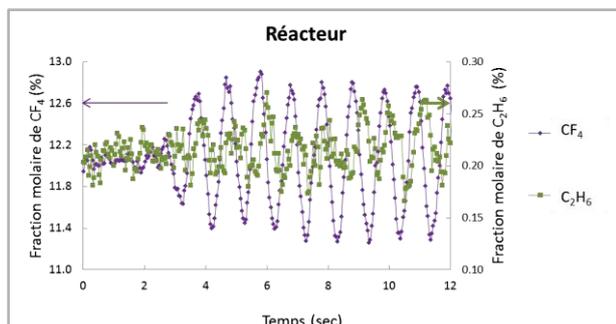


Figure V-19: Evolution des fractions molaires en C_2H_6 et CF_4 en sortie de réacteur, à 50°C et avec une fréquence de 1Hz. (conditions initiales du Tableau V-12)

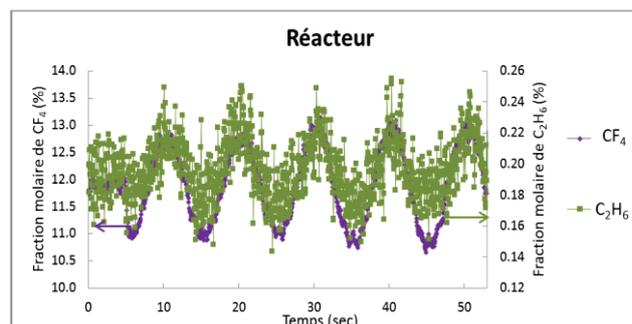


Figure V-20 : Evolution des fractions molaires en C_2H_6 et CF_4 en sortie de réacteur, à 50°C et avec une fréquence de 0,1Hz. (conditions initiales du Tableau V-12)

La Figure V-20 montre qu'à faible fréquence, le C_2H_6 oscille en phase avec le CF_4 et donc en contre phase avec l'acétylène / éthylène. Ceci est dû à l'oscillation en opposition de phase entre la réaction de surface et l'acétylène, dû à l'ordre de réaction négatif sur ce réactif. Nievergeld avait aussi fait cette observation pour des simulations de l'oxydation du CO sur platine. Dans ce cas le CO_2 était aussi formé en opposition de phase par rapport au CO dû à l'ordre négatif de la réaction sur le CO [24].

Les évolutions des décalages de phase en fonction de la fréquence ont ensuite été déterminées (Figure V-21, Figure V-22 et Figure V-23).

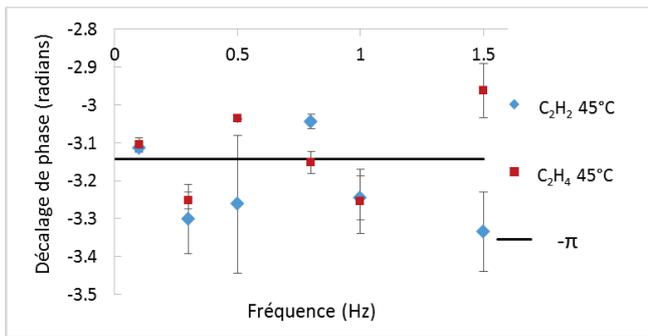


Figure V-21 : Evolution du décalage de phase, en sortie de réacteur, en fonction de la fréquence pour le C₂H₂ et C₂H₄ à 45°C dans les conditions du Tableau V-12.

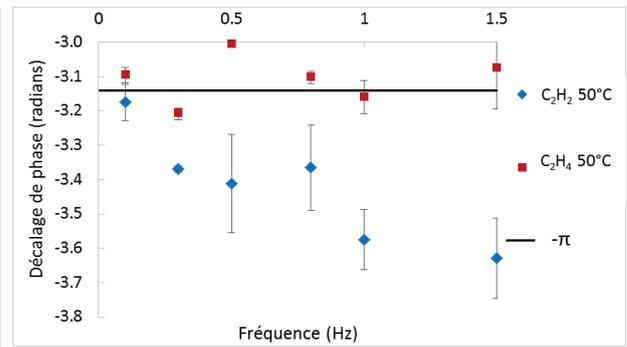


Figure V-22 : Evolution du décalage de phase, en sortie de réacteur, en fonction de la fréquence pour le C₂H₂ et C₂H₄ à 50°C dans les conditions du Tableau V-12.

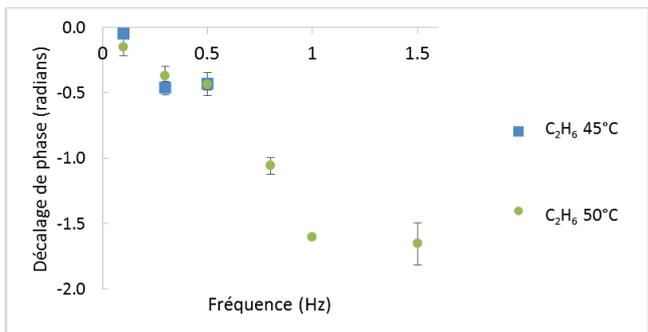


Figure V-23 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le C₂H₆ dans les conditions du Tableau V-12 à 45 et 50°C.

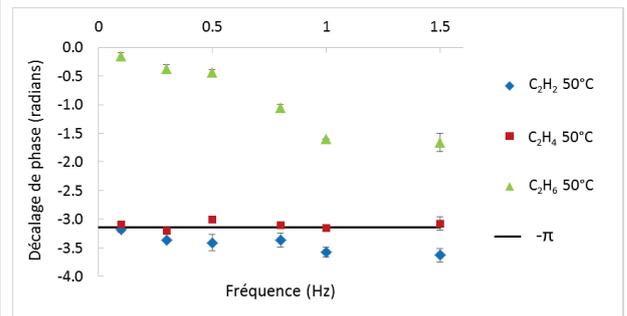


Figure V-24 : (résumé à 50°C) Evolution des décalages de phase pour le C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ à 50°C dans les conditions du Tableau V-12.

De même que dans le cas des manipulations à 25°C, à 45°C il n'y a pas de tendance nette se dégageant des évolutions du décalage de phase en fonction de la fréquence. Les conversions en acétylène sont respectivement de 15% et 57%. Les décalages restent très proches de zéro. En revanche, pour une température de 50°C, avec une conversion en acétylène plus importante (78%), on remarque un effet de la fréquence sur le décalage de phase du C₂H₂. Ce décalage n'est pas observé sur le C₂H₄ qui reste presque nul pour des fréquences comprises entre 0 et 1,5Hz. Cela rejoint les manipulations d'adsorption réalisées dans le chapitre précédent, dans lesquelles le C₂H₄ ne se décalait pas par rapport au CF₄. L'évolution du décalage de phase du C₂H₆ a aussi été étudiée (Figure V-23).

Dans le cas du C₂H₆, un décalage de phase est observé à 45 et 50°C. A 45°C, peu de points sont présents, cela est dû à la difficulté de traiter les signaux obtenus. Le signal en sortie était trop bruité pour pouvoir estimer un décalage de phase et le gain trop faible. On observe aussi que le décalage de phase de l'éthane est plus important que celui du C₂H₂ ou C₂H₄ (Figure V-24). L'évolution du décalage de phase de l'éthane en fonction de la fréquence est intéressante. En effet, ce décalage n'est pas linéaire en fonction de la fréquence, une rupture de pente est présente vers 1 Hz. Une évolution du décalage de phase linéaire montre un effet prédominant du temps de séjour dans le

réacteur [24]. Une estimation paramétrique dans ces conditions n'est pas judicieuse. On cherchera donc à se placer à des fréquences où la cinétique est prédominante par rapport à l'hydrodynamique.

D'autres manipulations complémentaires ont été réalisées mais en augmentant l'amplitude des oscillations. On passe de $\pm 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à $\pm 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit respectivement de 8,3 % à 25 %). Dans ce cas l'amplitude des oscillations est importante et on s'attend à sortir du domaine de linéarité.

V.2.3.2 Oscillation de $\pm 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

La Figure V-25 et la Figure V-26 montrent les évolutions des fractions molaires en C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 par rapport au CF_4 en fonction du temps pour une fréquence de 0,1 Hz. On voit ici clairement que le C_2H_6 oscille en phase avec le traceur pour cette fréquence. De plus, le C_2H_2 et le C_2H_4 semblent être en phase. On remarque de plus une augmentation importante du C_2H_6 quand la fraction molaire en C_2H_2 est faible voire nulle. Cela est dû à conversion totale du C_2H_2 dans ces conditions de fortes amplitudes.

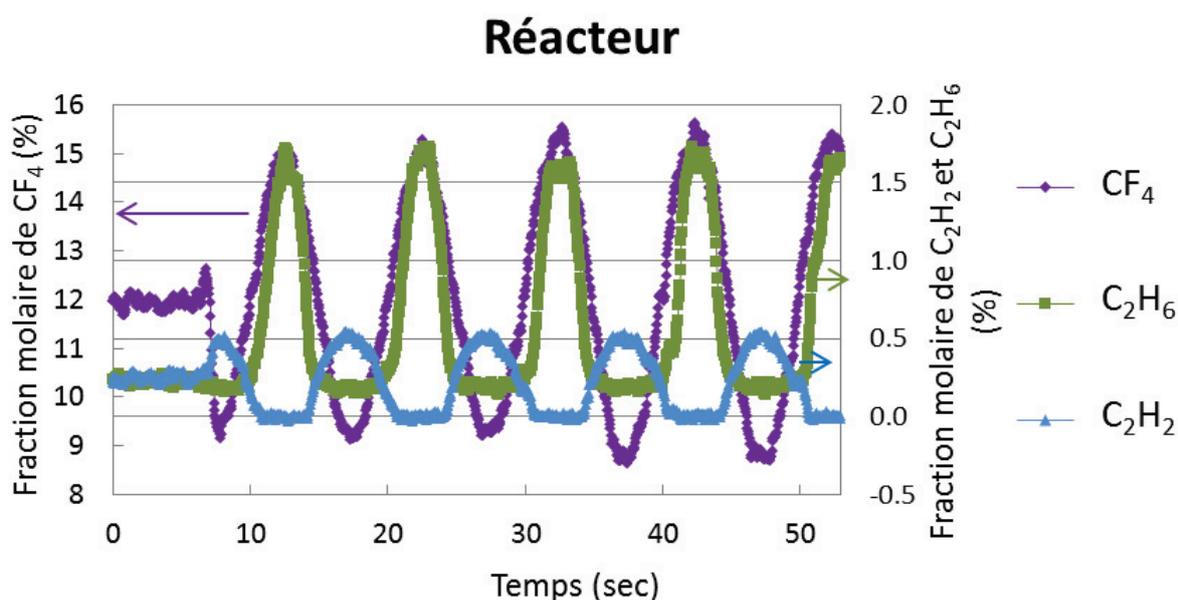


Figure V-25 : Evolution des fractions molaires en C_2H_2 , C_2H_4 et CF_4 dans les conditions du Tableau V-12 à 45°C et 0,1 Hz

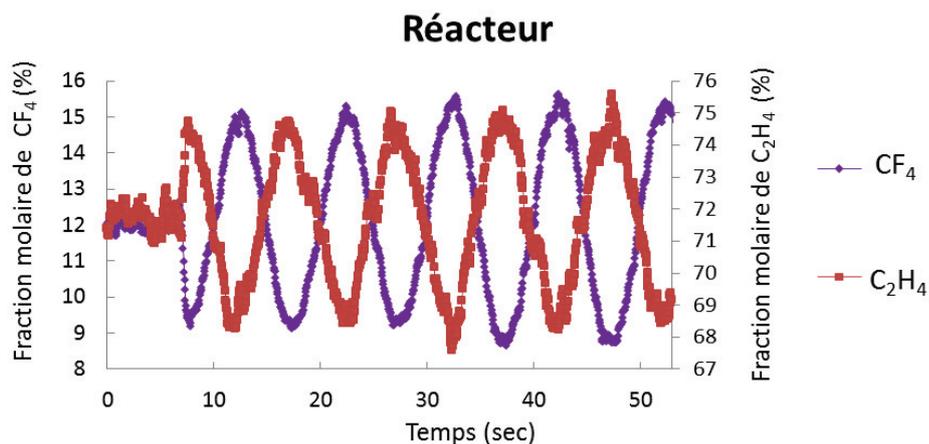


Figure V-26 : Evolution des fractions molaires en C_2H_4 et CF_4 dans les conditions du Tableau V-12 à $45^\circ C$ et $0,1 Hz$

Les évolutions des décalages de phase en fonction de la fréquence pour les deux températures étudiées sont en Figure V-27 et en Figure V-28.

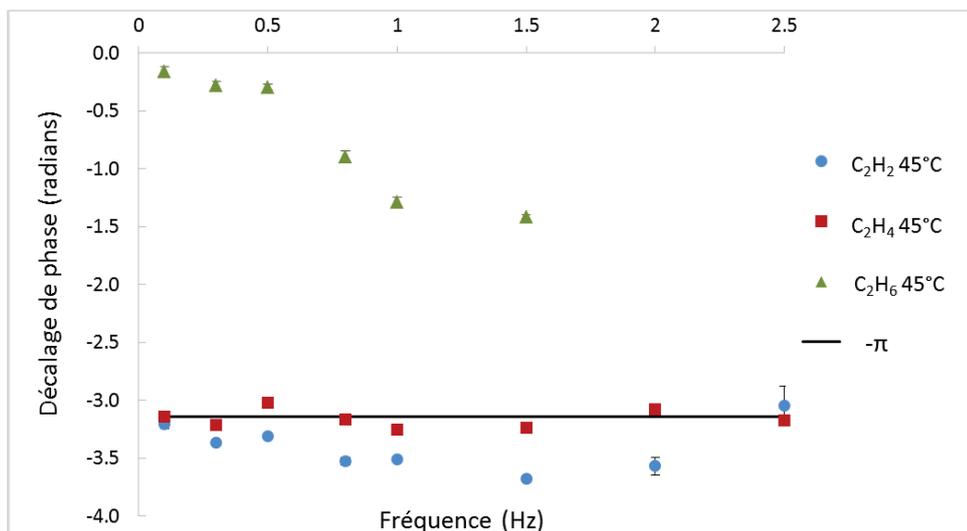


Figure V-27 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 à $45^\circ C$ dans les conditions du Tableau V-12 avec une amplitude d'oscillation de $\pm 3 mL \cdot min^{-1}$

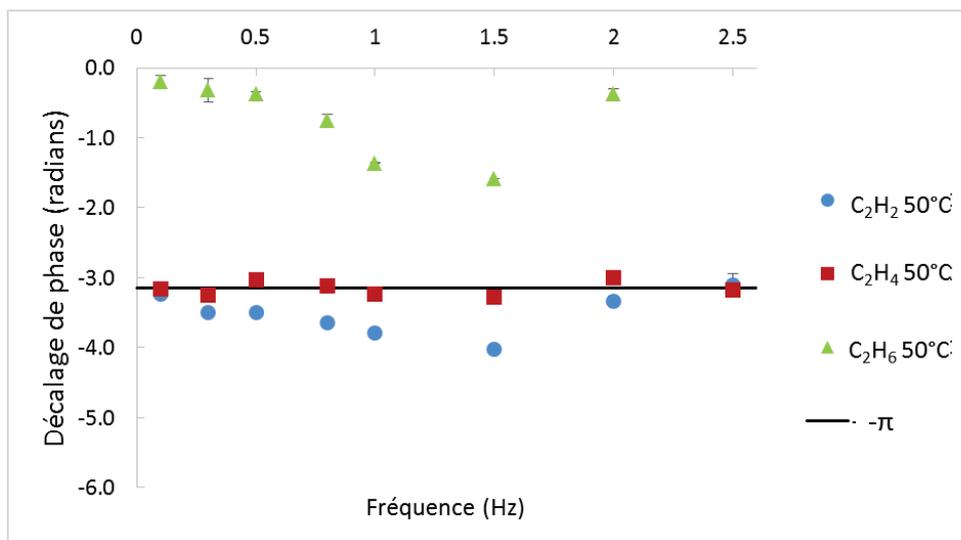


Figure V-28 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ à 50°C dans les conditions du Tableau V-12 avec une amplitude d'oscillation de $\pm 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Sur les manipulations à 45 et 50°C, les décalages de phase concernant le C₂H₄ et le C₂H₆ sont semblables. Le décalage de phase du C₂H₄ est très proche de $-\pi$ pour ces deux températures. Le décalage du C₂H₆ est assez important mais peu sensible au changement de température entre les deux manipulations. Le décalage de phase du C₂H₂ est plus important à 50°C. Cependant pour des fréquences de 2 et 2,5Hz, le décalage n'est plus linéaire et s'approche de $-\pi$. De même pour l'éthane à une fréquence de 2Hz et à 50°C, le décalage de phase se rapproche de zéro. Ces profils sont semblables à ceux obtenus avec une amplitude plus faible. Cependant, il a été possible de travailler à plus haute fréquence dans le cas d'une amplitude de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Un profil arrondi du déphasage de l'acétylène est observé. A 1,5Hz une rupture de pente est observée pour l'acétylène et l'éthane. Les deux courbes augmentent à partir de cette fréquence jusque zéro pour l'éthane et $-\pi$ pour l'acétylène.

Un autre phénomène est obtenu par changement d'amplitude. Un exemple est montré en Figure V-29.

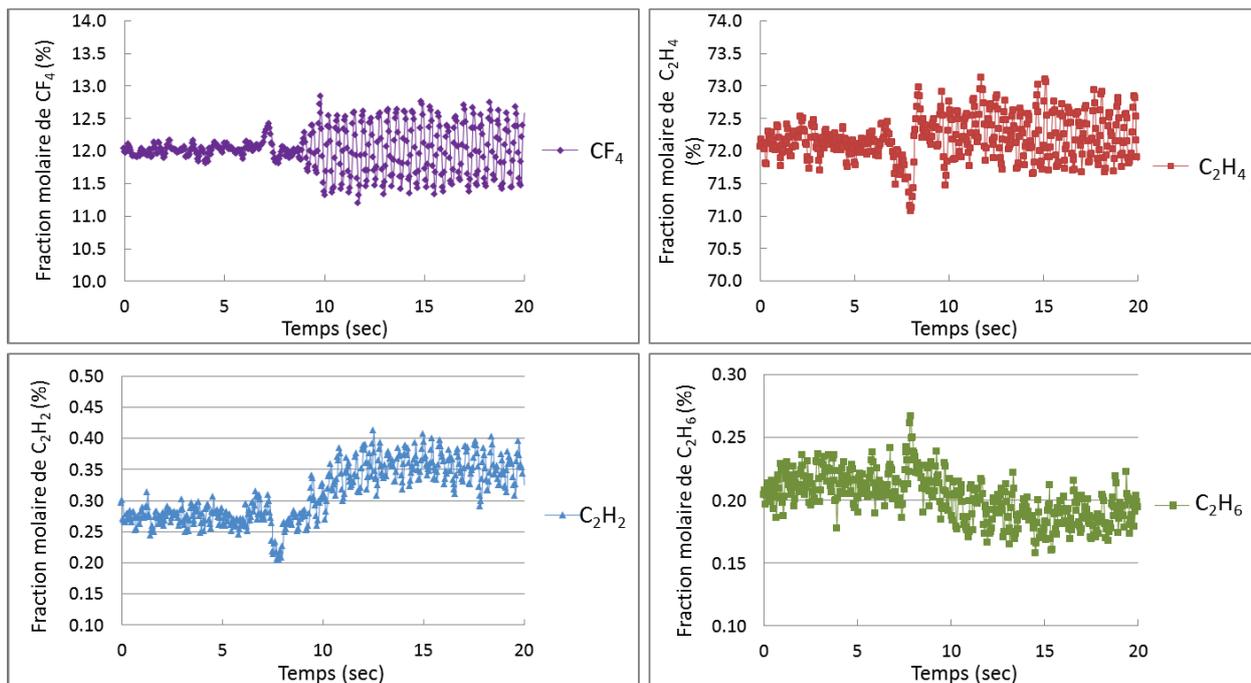
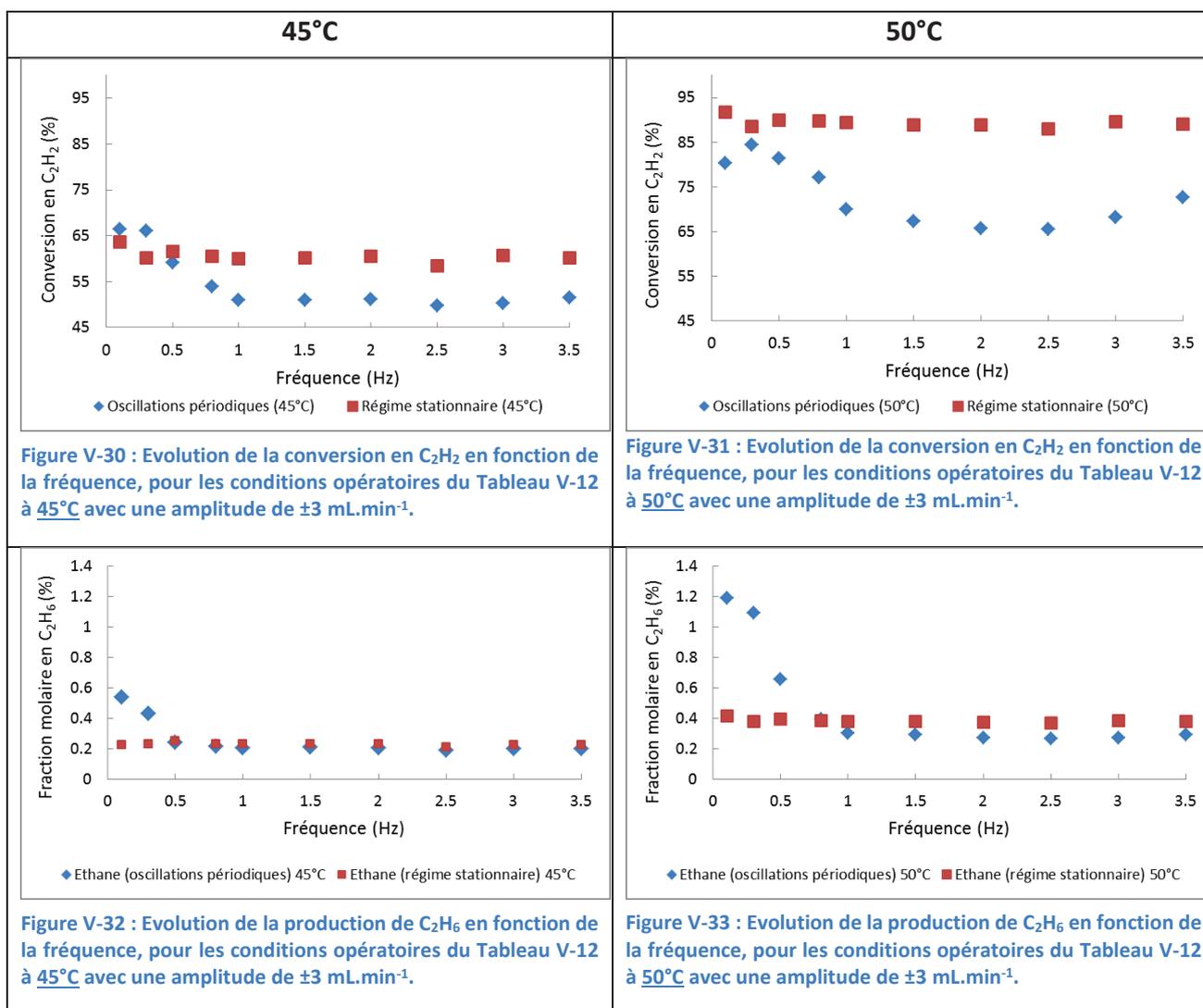


Figure V-29 : Evolution de la fraction molaire en C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et CF_4 en fonction du temps, dans les conditions du Tableau V-12, à 2,5 Hz et 45°C.

Les courbes précédentes (Figure V-29) montrent un changement de la fraction molaire en C_2H_2 et C_2H_6 au moment où sont démarrées les oscillations. Dans le cas présenté ici, la conversion en C_2H_2 ainsi que la fraction d'éthane diminuent. Les fractions de CF_4 et de C_2H_4 restent en revanche stables entre le moment stationnaire et les oscillations. Les évolutions de la conversion en C_2H_2 et de la production d'éthane en fonction de la fréquence, en régime stationnaire et avec les oscillations périodiques sont tracées en Figure V-30, Figure V-31, Figure V-32 et en Figure V-33.



On observe ici que les conversions en C₂H₂ sont sensiblement identiques pour des fréquences inférieures à 0,3 Hz-0,5 Hz entre le régime stationnaire et le régime avec oscillations forcées. Pour des fréquences supérieures (jusqu'à 3,5 Hz) la conversion en C₂H₂ est plus faible dans le cas des oscillations forcées que dans le cas du régime stationnaire. Les oscillations engendrent donc une baisse de conversion. Ces phénomènes de modification de la conversion et de formation des produits étaient déjà obtenus notamment par Lie et al. [73], Cho [74] ou encore Silveston [21] sur d'autres réactions catalytiques. Lie et al. justifient ce changement de conversion par un changement important du recouvrement du catalyseur pendant les oscillations. Dans leurs études, une augmentation de 10% sur la conversion est observée entre le régime stationnaire et le régime transitoire. Dans leur cas les amplitudes des oscillations sont de 15% (dans les manipulations réalisées lors de cette thèse, les amplitudes de 3 mL.min⁻¹ correspondent à une augmentation de 25%).

Dans le cas de l'éthane, pour une fréquence inférieure à 0,5 Hz (à 45°C) et 0,8 Hz (à 50°C) la production d'éthane est supérieure dans le cas des oscillations forcées comparativement au régime

stationnaire. Pour des fréquences supérieures, la production d'éthane est très légèrement inférieure dans le cas des oscillations forcées. Un résumé de ces résultats est dans le Tableau V-16.

Tableau V-16 : Résumé des modifications de conversion et de production d'éthane en comparant les résultats obtenus par les oscillations forcée par rapport au régime stationnaire.

	Basse fréquence (<0,5Hz)	Haute fréquence (>0,5Hz)
Conversion	identique	Diminution de 10% à 45°C et -20% à 50°C
Fraction molaire d'éthane	Augmentation de 0,2-0,35 %mol	Légèrement inférieure

Les études portant sur les oscillations périodiques ont souvent pour but de déterminer si une augmentation des performances de la réaction peut être observée par le biais de cette perturbation. Dans le cas de Lie et al., une augmentation de 10% sur la conversion est observée. Dans notre cas, l'inverse est obtenu. De plus, à basse fréquence, une augmentation de la fraction molaire en éthane est observée.

V.2.3.3 Oscillation sur le C₂H₄ uniquement

Dans les parties présentées précédemment, il avait été choisi de se focaliser sur les oscillations d'un mélange C₂H₂/C₂H₄ en contre phase avec du CF₄. Il a été choisi dans un deuxième temps de se focaliser sur les oscillations d'un mélange Argon/C₂H₄ (5/95%) en contre phase avec le CF₄. On espère ainsi savoir si les oscillations du C₂H₄ ont une influence sur les oscillations forcées du C₂H₆ que l'on a précédemment observées en sortie de réacteur. Les conditions opératoires utilisées sont dans le Tableau V-17. L'acétylène est utilisé dans les mêmes proportions que pour les autres manipulations mais cette fois en stationnaire. Une seule température a été étudiée.

Tableau V-17 : Conditions opératoires de l'hydrogénation de l'acétylène en régime transitoire (avec x, les fractions molaires) dans le cas d'oscillations du mélange Argon/C₂H₄ en contre phase avec le CF₄.

Variables	Valeurs
T (°C)	45°C
$x_{C_2H_2}$ (%)	0,6
x_{H_2} (%)	3,3
$x_{C_2H_4}$ (%)	70
$x_{Azote+Argon}$ (%)	14,1
x_{CF_4} (%)	12
P (bar)	1,2
W _{cat} (g)	0,2
F _{tot} (mL.min ⁻¹)	100

Des amplitudes de 1 et 3 mL.min⁻¹ ont été appliquées au système (Figure V-34). On constate que les oscillations de C₂H₄ ne font pas osciller le C₂H₂ ou C₂H₆ ou sinon dans des proportions non détectables par l'analyseur FTIR. La conversion en C₂H₂ dans ce cas est de 42 %.

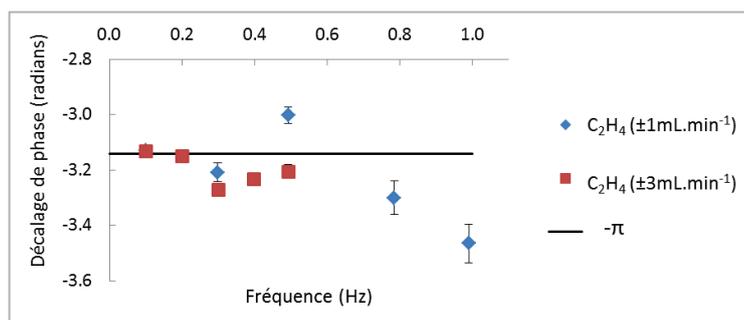


Figure V-34 : Evolution du décalage de phase entre le CF₄ et le C₂H₄ dans les conditions du Tableau V-17 pour des amplitudes de ±1 et 3 mL.min⁻¹.

V.2.3.4 Optimisation du modèle micro-cinétique

Avec les manipulations réalisées en régime transitoire, le modèle précédemment développé a été réétudié. Les manipulations à 0,1Hz ont été sélectionnées pour les trois températures. Pour certaines fréquences, une optimisation des paramètres du modèle micro cinétique a été effectuée. Les comparaisons modèle-manipulation ainsi obtenues sont dans le Tableau V-18. Le modèle piston + dispersion est utilisé dans ce cas (V.2.2.).

Tableau V-18 : Comparaison entre le modèle micro-cinétique ré-optimisé et les manipulations pour une fréquence de 0,1Hz pour les trois températures étudiées.

25°C

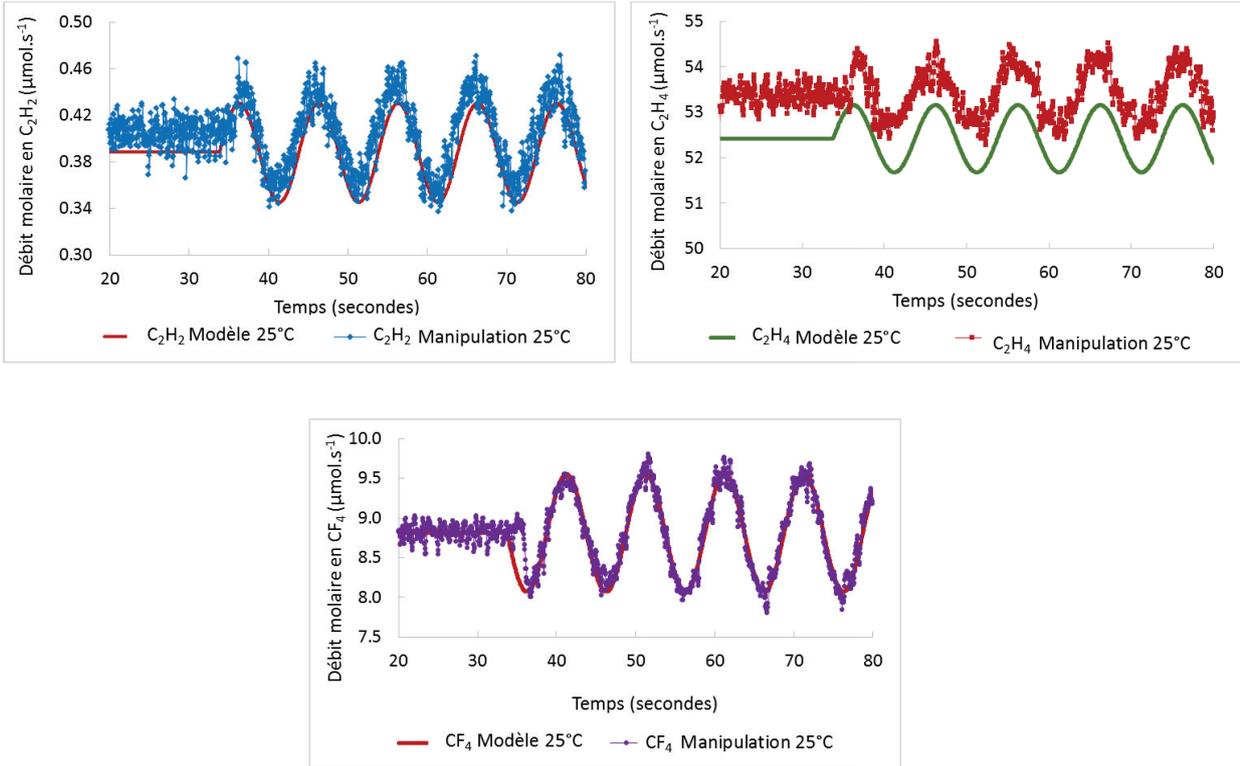


Figure V-35: Evolution des débits molaires en C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et CF₄ en fonction du temps. Amplitude d'entrée de 1 mL.min⁻¹ et température de 25°C. Fréquence d'entrée 0,1Hz.

45°C

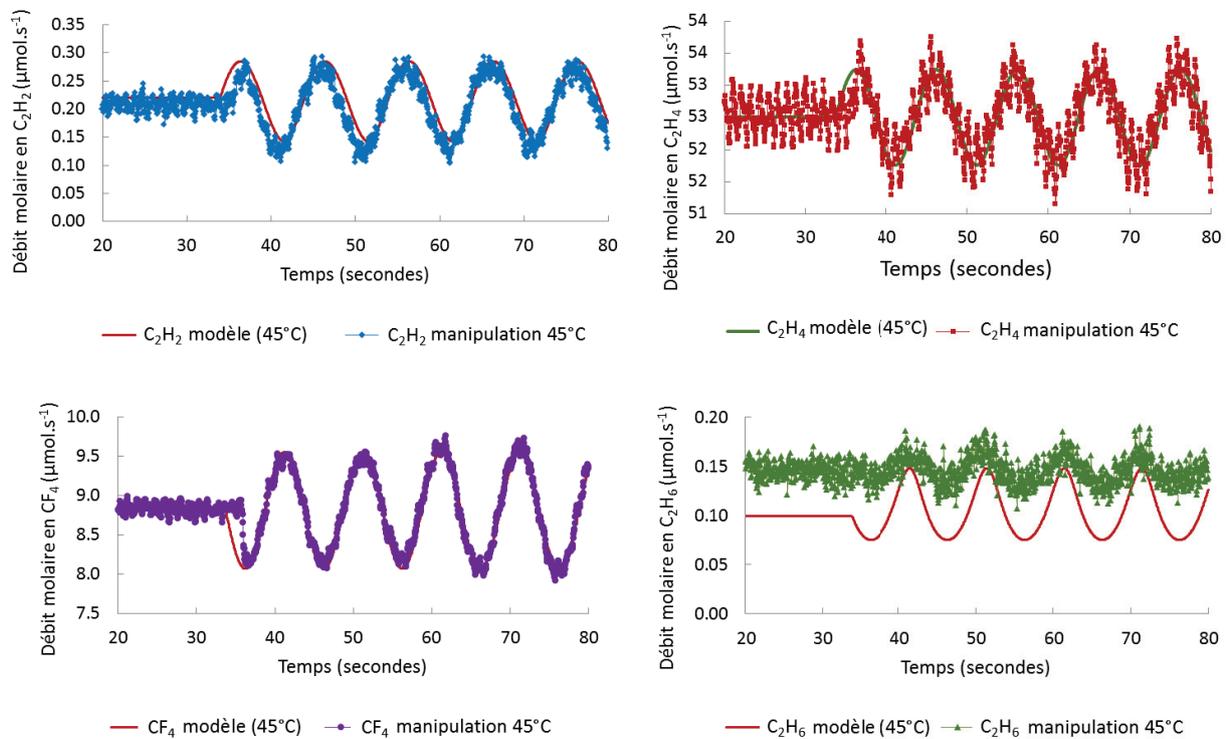
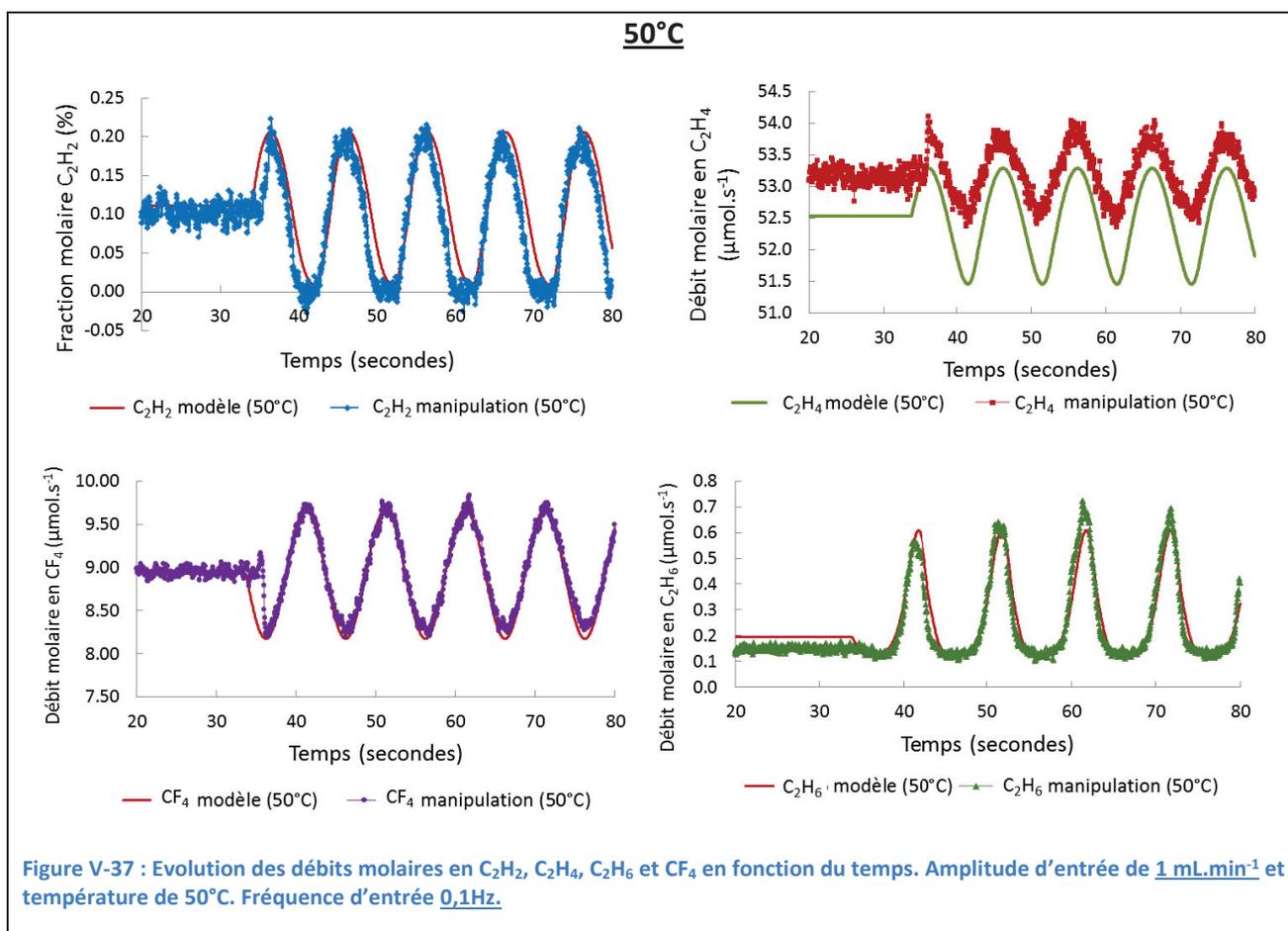


Figure V-36 : Evolution des débits molaires en C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et CF₄ en fonction du temps. Amplitude d'entrée de 1 mL.min⁻¹ et température de 45°C. Fréquence d'entrée 0,1Hz.



De manière générale, le modèle correspond assez bien aux données expérimentales. Cependant, en régime stationnaire, le modèle est souvent décalé par rapport aux manipulations. On remarque aussi une tendance asymétrique du modèle dans les cas du C_2H_2 . La moitié de l'oscillation est bien simulée par le modèle mais pas la deuxième montrant une période plus grande dans la manipulation que dans la simulation. Pour l'éthane, même si les données stationnaires sont mal estimées, les décalages de phase en régime transitoire correspondent. De même pour l'éthylène, les valeurs en régime stationnaire sont sous-estimées.

Avec le modèle micro-cinétique dont les paramètres ont été ré-optimisés afin de correspondre aux manipulations à $0,1 Hz$, d'autres fréquences ont été testées. Les résultats sont présentés en Figure V-38 et Figure V-39.

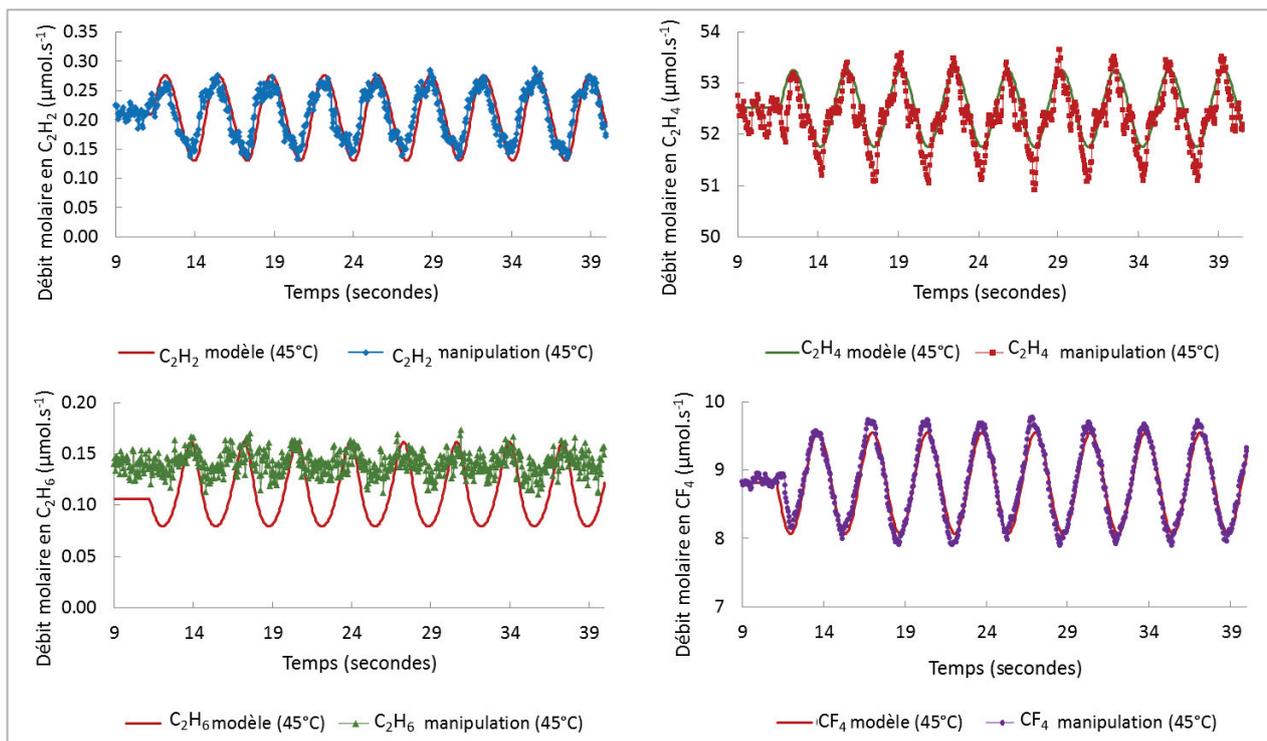


Figure V-38 : Evolution des débits molaires en C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et CF_4 en fonction du temps. Amplitude d'entrée de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et température de 45°C . Fréquence d'entrée $0,3 \text{ Hz}$.

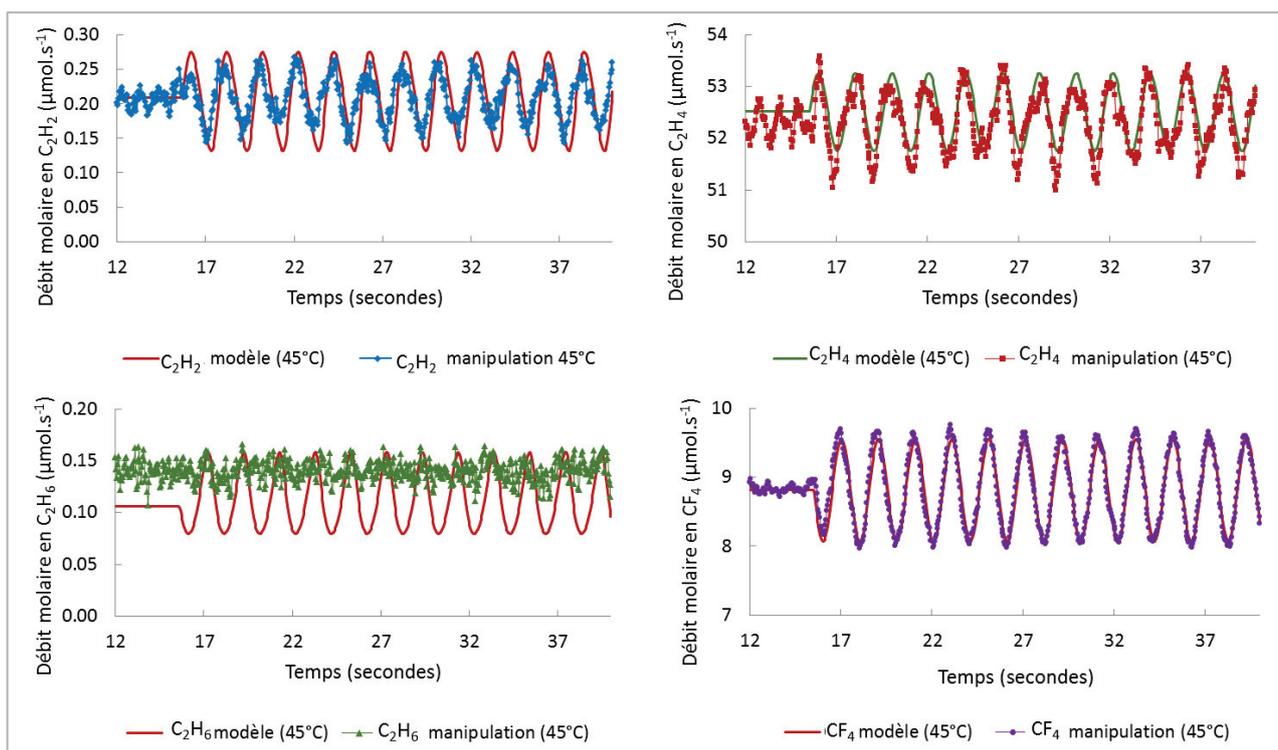


Figure V-39: Evolution des débits molaires en C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et CF_4 en fonction du temps. Amplitude d'entrée de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et température de 45°C . Fréquence d'entrée $0,5 \text{ Hz}$.

Le modèle a aussi été testé sur une amplitude de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 50°C (Figure V-40).

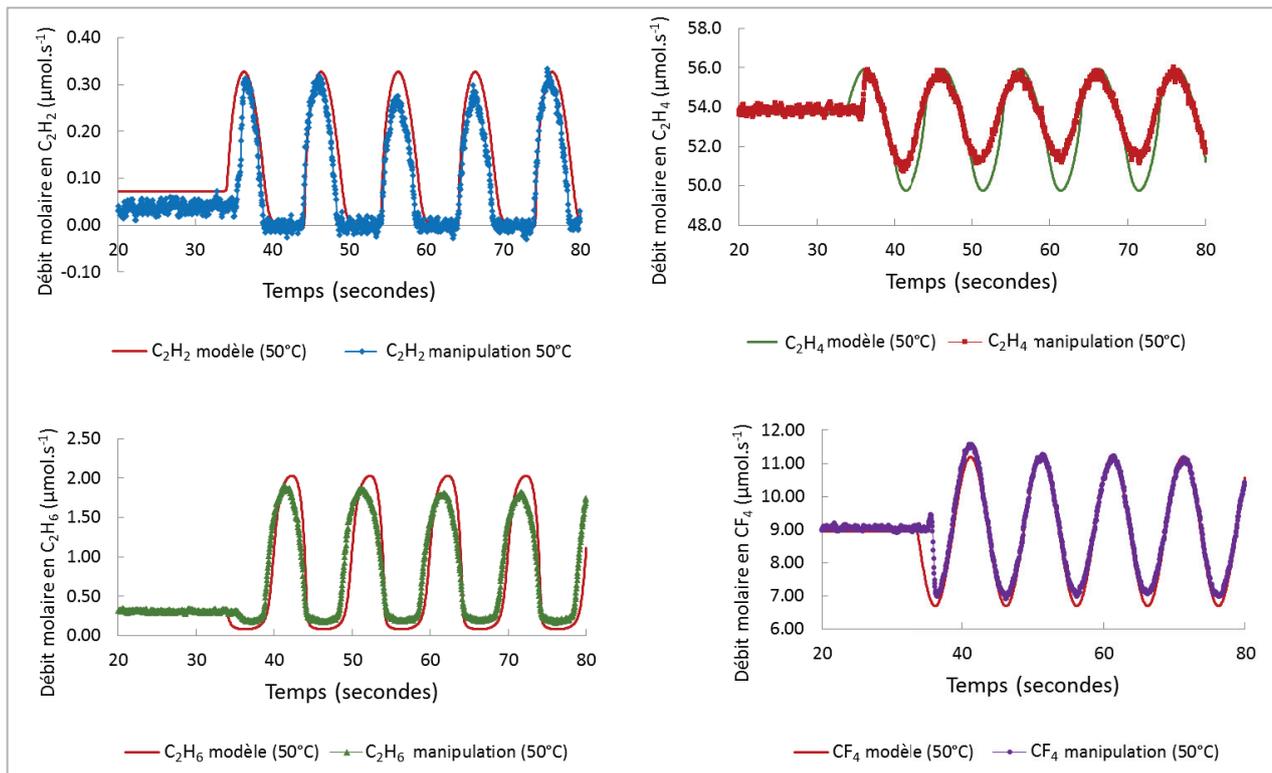


Figure V-40 : Evolution des débits molaires en C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et CF_4 en fonction du temps. Amplitude d'entrée de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et température de 50°C . Fréquence d'entrée $0,1 \text{ Hz}$.

Ainsi pour les cas présentés ici, le modèle coïncide bien avec les manipulations. Les décalages de phases sont généralement bien représentés. Les paramètres du modèle cinétique ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau V-19.

Tableau V-19 : Modèle micro-cinétique pour la réaction $C_2H_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$

Etape élémentaire	Réaction allée		Réaction retour		N°
	$k(50^\circ\text{C}) (\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ or } \text{s}^{-1})$	E_a (kJ/mol)	$k(50^\circ\text{C}) (\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ or } \text{s}^{-1})$	E_a (kJ/mol)	
$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	$1,29 \cdot 10^5$	0	$1,0 \cdot 10^4$	0	1
$C_2H_2 + ^* \rightleftharpoons C_2H_2^*$	$2,36 \cdot 10^3$	0	$1,0 \cdot 10^3$	0	2
$C_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_3^* + ^*$	$5,00 \cdot 10^4$	0	$5,0 \cdot 10^8$	0	3
$C_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + ^*$	$2,03 \cdot 10^3$	53,56	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0	4
$C_2H_4 + ^* \rightleftharpoons C_2H_4^*$	$2,68 \cdot 10^3$	0	$1,0 \cdot 10^5$	0	5
$C_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_5^* + ^*$	$5,00 \cdot 10^4$	0	$5,0 \cdot 10^8$	0	6
$C_2H_5^* + H^* \rightleftharpoons C_2H_6 + 2^*$	$8,73 \cdot 10^3$	45,59	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0	7

Le nombre de sites actifs a été fixé tel que $N_{\text{sites}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$.

La matrice de coefficient binaire de corrélation entre les paramètres est présentée dans le Tableau V-20.

Tableau V-20 : coefficients de corrélation binaire

	k^0_4	K_2	K_5	k^0_7	E_4	E_7
k^0_4	1.000	0.608	0.970	0.775	0.048	-0.276
K_2	0.608	1.000	0.777	0.126	0.302	-0.153
K_5	0.970	0.777	1.000	0.654	0.159	-0.249
k^0_7	0.775	0.126	0.654	1.000	-0.071	0.021
E_4	0.048	0.302	0.159	-0.071	1.000	0.462
E_7	-0.276	-0.153	-0.249	0.021	0.462	1.000

Par rapport à la matrice obtenue en régime stationnaire, une plus faible corrélation entre les paramètres est obtenue. Seuls deux paramètres (k_4 , K_5) restent très corrélés dans ce cas alors que tous les paramètres étaient corrélés dans le cas du régime stationnaire. Le modèle avec un seul site actif a été conservé dans ce cas. On voit ici clairement une amélioration du régime transitoire par rapport au régime stationnaire. L'étude d'une seule fréquence permet de dé-corréler la plupart des paramètres alors que toutes les manipulations réalisées en stationnaire ne l'avaient pas permis.

La méthode fréquentielle a été utilisée afin de calculer les décalages de phase. Les manipulations à faibles amplitudes et à 50°C ont été sélectionnées. Les résultats obtenus sont en Figure V-41.

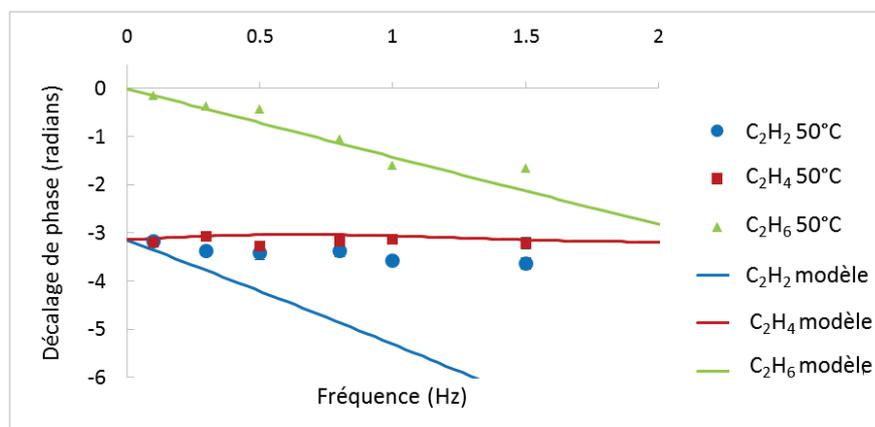


Figure V-41 : Utilisation du modèle micro-cinétique avec la méthode fréquentielle

Les résultats obtenus par la méthode fréquentielle correspondent aux manipulations pour le C_2H_4 et le C_2H_6 . En revanche, le décalage de phase obtenu pour le C_2H_2 est surestimé largement par le modèle. Cela pourrait s'expliquer par une mauvaise estimation de la constante d'adsorption de l'acétylène. Pour vérifier cette hypothèse, l'effet de la constante d'adsorption de l'acétylène à la surface du catalyseur a été étudié (Figure V-42).

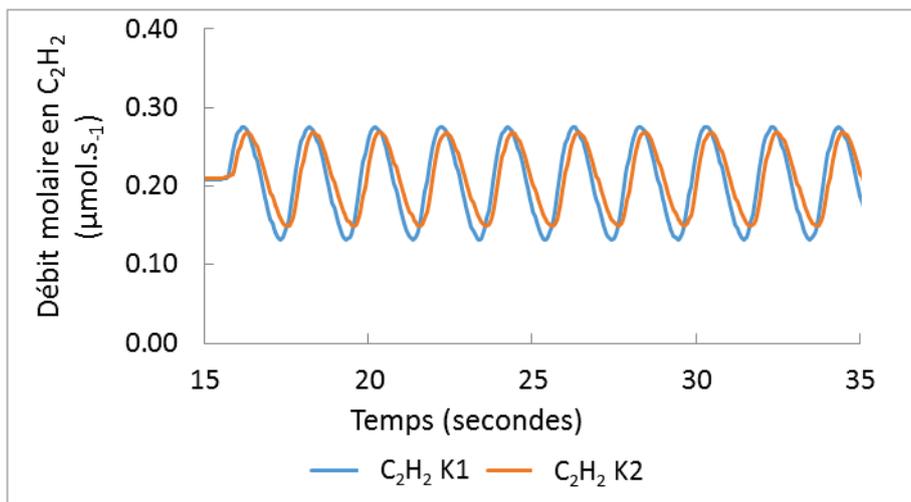


Figure V-42 : Evolution de la fraction molaire en C_2H_2 pour deux constantes d'adsorption de l'acétylène (K1 est la constante obtenue dans le Tableau V-19, K2 est le produit de K1 par 2).

La figure ainsi obtenue montre un effet non négligeable de la constante d'adsorption du C_2H_2 sur le décalage de phase de ce dernier. De plus, la modification de cette constante n'a pas d'influence sur le décalage de phase du C_2H_6 et du C_2H_4 . Ainsi, cette hypothèse semble être une explication probable. Une piste serait donc d'optimiser cette constante pour mieux prédire le décalage de phase de l'acétylène.

V.3 Etude de la réaction sur un catalyseur sous forme de billes en régime transitoire

Le catalyseur sous forme de billes a aussi été utilisé afin de comparer des résultats obtenus et les différences entre le catalyseur sous forme de billes et celui en poudre. Pour cela une masse de catalyseur identique à celle utilisée dans le cadre du réacteur avec poudre est utilisée. Un réacteur tubulaire, possédant un rapport diamètre de bille sur un diamètre de réacteur égal à 1,2 a été utilisé. En effet, il a été démontré [75] qu'un réacteur contenant un nombre suffisant de billes alignées se comporte comme un réacteur piston. C'est donc ce type de réacteur qui a été utilisé. Le mode opératoire est le même que précédemment. Comme lors des études précédentes, deux amplitudes ont été testées.

V.3.1 Amplitude de 1 mL.min⁻¹

Les conditions opératoires utilisés lors de ces manipulations sont les mêmes que celle utilisées pour le catalyseur broyé et décrites dans le Tableau V-12.

Pour une température de 25°C, de même que pour le cas sur de la poudre, aucune tendance sur le décalage de phase n'est observable. Les décalages de phase pour le C₂H₂ et C₂H₄ sont proches de - π dans les deux cas. Pour le C₂H₂ et le C₂H₄, très peu de décalage sont observés à 45°C et 50°C. Pour le C₂H₆, le décalage de phase est semblable au cas sur poudre. Un profil plat est observé entre 0 et 0,5 Hz puis une pente plus prononcée est présente entre 0,5 et 1,5 Hz (Figure V-43). De même que pour les manipulations avec le catalyseur broyé, le C₂H₆ tend à osciller avec le CF₄ plutôt qu'avec le C₂H₂ et le C₂H₄.

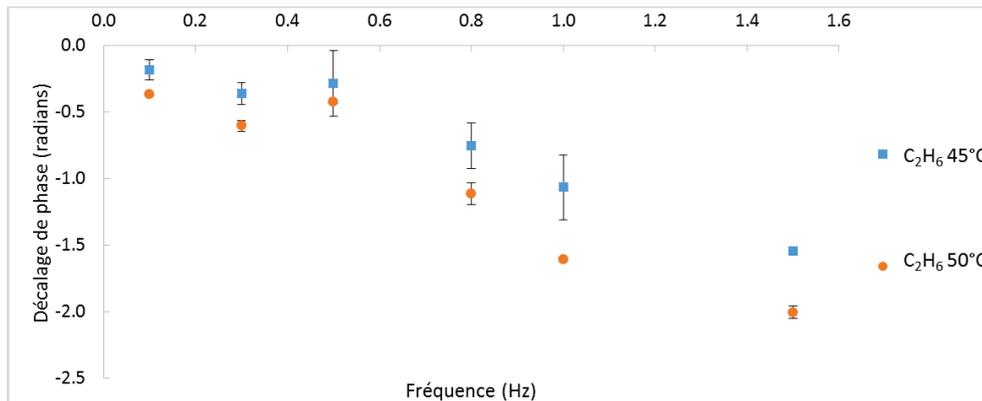


Figure V-43 : Evolution du décalage de phase entre le C₂H₆ et le CF₄ dans le cas du catalyseur Pd/Al₂O₃ sous forme de billes à 45°C et 50°C pour une amplitude d'entrée de 1 mL.min⁻¹.

Une comparaison a été réalisée entre les manipulations réalisées dans cette partie (avec un catalyseur sous forme de billes) et celles réalisées avec le catalyseur broyé. Les résultats sont présentés en Figure V-44.

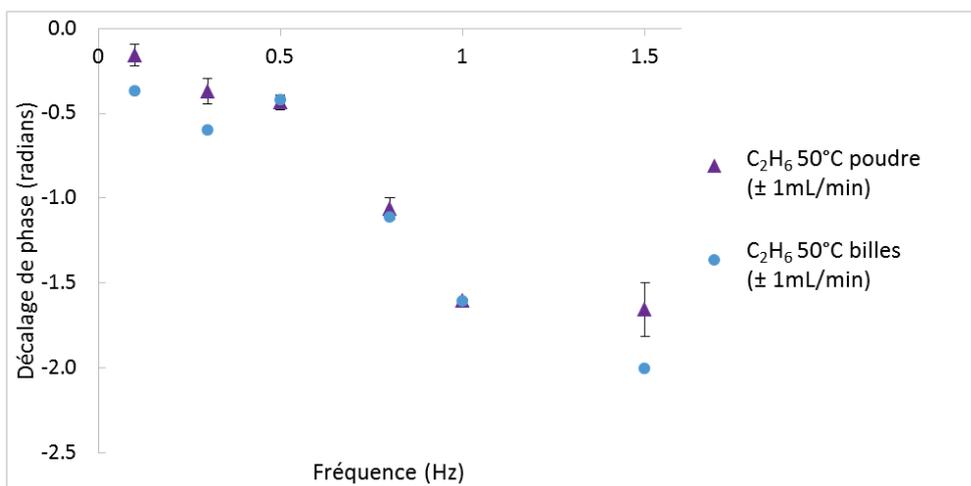


Figure V-44 : Comparaison entre les évolutions des décalages de phase entre le C₂H₆ et le CF₄ dans le cas du catalyseur Pd/Al₂O₃ sous forme de billes et sous forme de poudre à 50°C pour une amplitude d'entrée de 1 mL.min⁻¹.

Il est remarqué que les résultats sous forme de billes et ceux sous forme broyées sont similaires. Les décalages de phase du C₂H₆ sont superposés. L'amplitude, de même que pour les manipulations sur poudre, a été augmentée à 3 mL.min⁻¹ afin de voir si les résultats sont ici aussi comparables.

V.3.2 Amplitude de 3mL.min⁻¹

Le mode opératoire est le même que pour les manipulations précédentes. Le catalyseur est sous forme de billes mais les amplitudes des oscillations sont de $\pm 3 \text{ mL.min}^{-1}$. Dans un premier temps, l'évolution du décalage de phase en fonction de la fréquence est étudiée. De même que pour les manipulations sous forme de poudre, à 25°C aucun décalage de phase n'est notable. Les manipulations ont ensuite été réalisées à 45°C et 50°C. Les résultats sont présentés en Figure V-45 et Figure V-46.

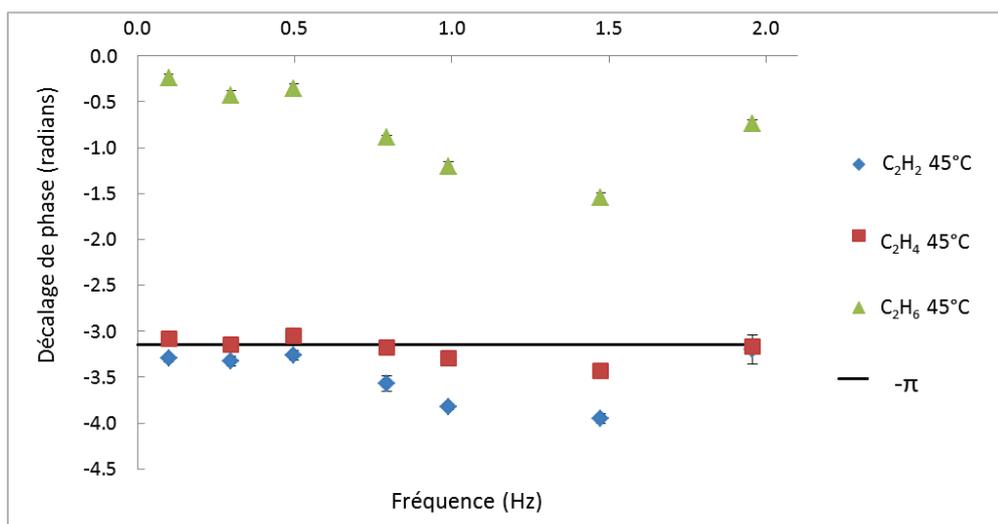


Figure V-45: Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le C₂H₂, C₂H₄ et le C₂H₆ à 45°C.

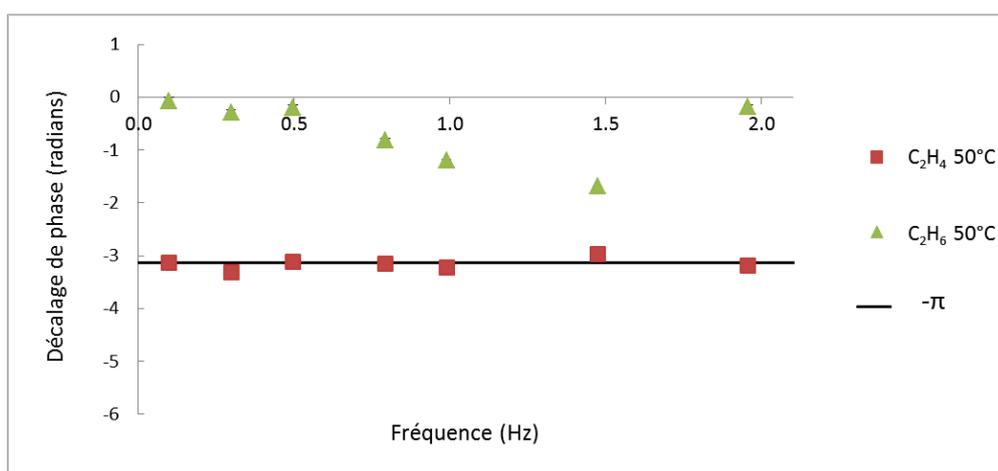


Figure V-46 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le C₂H₄ et le C₂H₆ à 50°C.

De même que pour le cas d'une amplitude de 3 mL.min⁻¹, les résultats entre le catalyseur broyé et la poudre sont proches. Les conversions observées entre les deux tests (poudres et billes) sont cependant différentes. A 50°C dans le cas présenté en Figure V-46, la conversion est totale alors que

ce n'était pas le cas pour la poudre. Un léger décalage de la température pourrait expliquer ces changements de conversion.

Une comparaison entre les décalages de phase obtenus avec le catalyseur sous forme de poudre et sous forme de billes été réalisée et est présentée en Figure V-47

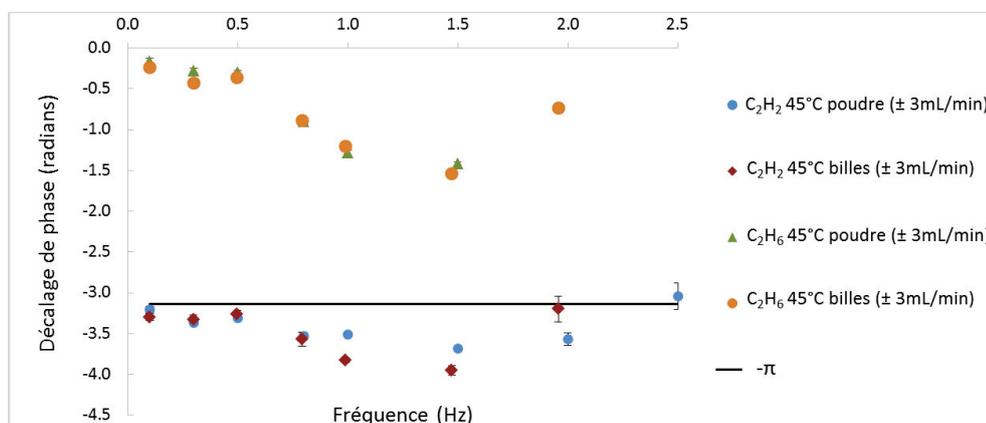
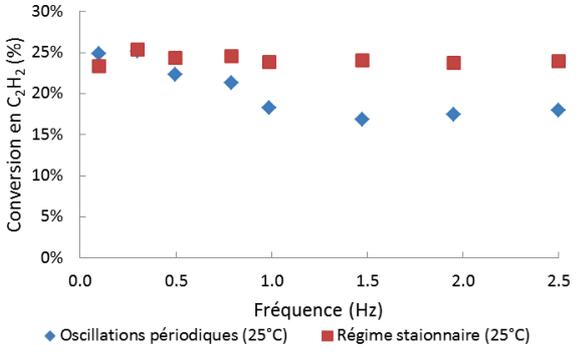
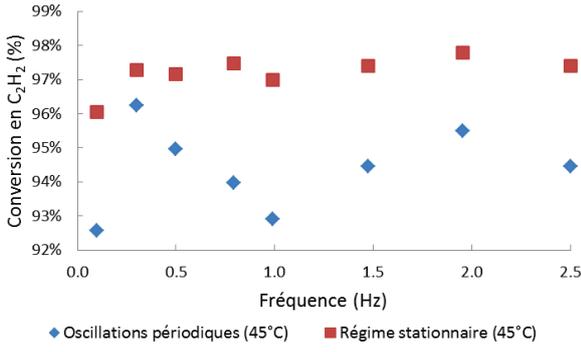
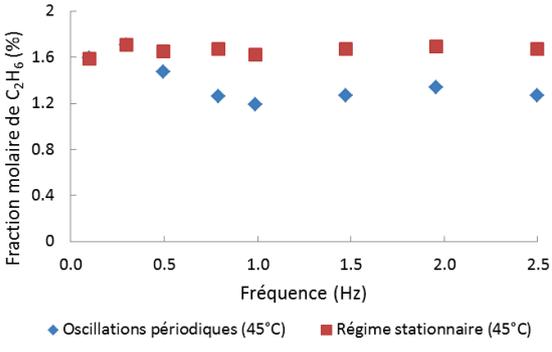
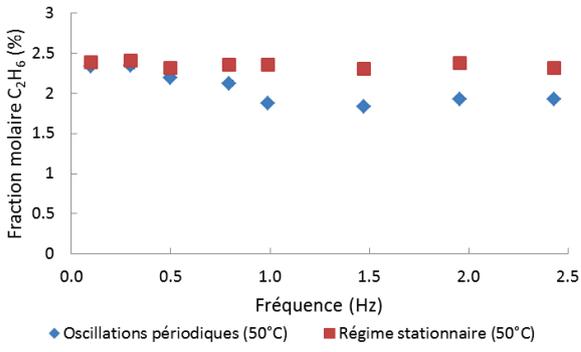


Figure V-47 : Comparaison entre les évolutions des décalages de phase entre le C₂H₆ - CF₄ et C₂H₂ - CF₄ dans le cas du catalyseur Pd/Al₂O₃ sous forme de billes et sous forme de poudre à 45°C pour une amplitude d'entrée de 3 mL.min⁻¹.

Ici aussi les courbes de décalages aussi bien pour le C₂H₆ et C₂H₂ sont superposables. Il semble donc que faire une étude cinétique sur les billes en utilisant des oscillations périodiques ainsi qu'un traceur serait donc possible. Les résultats entre les deux études sont identiques. Dans notre cas, le décalage de phase est calculé entre un traceur et un réactif. Le transport dans les pores internes du catalyseur est le même pour le traceur que pour le réactif. Pour les deux systèmes aucune limitation interne n'était présente (validé par le critère de *Wheeler-Weisz*).

De même que pour le cas du catalyseur broyé, un changement de la conversion et de la production d'éthane en fonction de la fréquence est observé. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-21.

Tableau V-21 : Evolution de la conversion et de la fraction molaire en éthane dans le cas des oscillations périodiques de concentration et dans le cas du régime stationnaire dans les conditions du Tableau V-12 à 25, 45 et 50°C avec une amplitude de mL.min⁻¹.

Conversion en C ₂ H ₂	Fraction molaire d'éthane
25°C	
 <p>Figure V-48 : Evolution de la conversion en C₂H₂ en fonction de la fréquence, pour les conditions opératoires du Tableau V-12 à 25°C avec une amplitude de ±3 mL.min⁻¹.</p>	<p>Pas de production d'éthane à cette température</p>
45°C	
 <p>Figure V-49 : Evolution de la conversion en C₂H₂ en fonction de la fréquence, pour les conditions opératoires du Tableau V-12 à 45°C avec une amplitude de ±3 mL.min⁻¹.</p>	 <p>Figure V-50 : Evolution de la fraction molaire en C₂H₆ en fonction de la fréquence, pour les conditions opératoires du Tableau V-12 à 45°C avec une amplitude de ±3 mL.min⁻¹.</p>
50°C	
<p>Conversion de l'acétylène à 100% à 50°C dans les deux cas.</p>	 <p>Figure V-51 : Evolution de la fraction molaire en C₂H₆ en fonction de la fréquence, pour les conditions opératoires du Tableau V-12 à 50°C avec une amplitude de ±3 mL.min⁻¹.</p>

De même que sur le cas sur poudre, la conversion dans le cadre des oscillations est inférieure au cas en régime permanent. La fraction produite en éthane est aussi inférieure dans le cas des oscillations périodiques. Cependant, la conversion dans le cas des billes est plus élevée que sur le cas de la poudre.

V.4 Conclusion

L'étude en régime stationnaire a permis d'obtenir un modèle cinétique. Ce modèle est basé sur un mécanisme de Horiuti-Polanyi pour lequel la deuxième adsorption de l'hydrogène sur les C_2 adsorbée est limitante. Le modèle ainsi développé ne prend en compte qu'un seul site actif malgré certaines études de la littérature considérant deux types de site. En effet, il n'a pas été possible lors de nos manipulations de mettre en évidence l'existence de deux sites actifs. Le modèle obtenu en stationnaire correspond bien aux données expérimentales mais tous les paramètres cinétiques obtenus sont corrélés.

Lors des manipulations en régime transitoire, un décalage de phase est observable entre le CF_4 et le C_2H_2/C_2H_6 . Le C_2H_4 ne se décale pas en fonction de la fréquence. Certaines manipulations ont été utilisées afin de ré-optimiser les paramètres micro-cinétiques. Le modèle, dont les paramètres ont été réajustés par rapport au régime stationnaire, permet désormais d'obtenir des paramètres décorrélés. Cela montre un avantage non négligeable du régime transitoire par rapport au régime permanent. Cependant, d'autres simulations devront être refaites afin de mieux estimer le modèle. Le décalage de phase du C_2H_2 reste en effet surestimé.

Pour finir, les manipulations sous forme de billes et de poudres donnent des résultats superposables sur le décalage de phase. Par conséquent, une étude cinétique réalisée directement sur les billes semble possible.