

Expression analytique dans le cas d'un modèle de réacteur simplifié

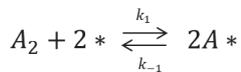
La première méthodologie consiste à déterminer une expression analytique du gain et du décalage de phase. Comme énoncé dans l'état de l'art, c'est une méthode développée par Nievergeld dans le cas d'un modèle de réacteur simple utilisant peu de variables [24]. Dans son cas, seule l'expression correspondant à une adsorption moléculaire sans limitation a été recherchée. Cette technique est ici développée pour une adsorption dissociative avec et sans limitation de transfert interne et externe, ainsi que dans le cas d'une adsorption moléculaire avec limitations.

Nievergeld [24] a démontré dans ses travaux que l'étude dans un réacteur piston apportait une meilleure sensibilité des paramètres cinétiques par rapport au réacteur continu parfaitement agité. Par conséquent, un réacteur piston sera considéré pour illustrer l'étude correspondant au cas de l'adsorption dissociative sans limitation.

III.3.1.1 Méthodologie développée

Le cas d'une adsorption dissociative sans limitation de transfert interne et externe est expliqué ici.

La réaction suivante est considérée :



Les bilans matières correspondant à la phase gaz et la surface du catalyseur sont donnés par les Équation III-11 et Équation III-12 .

$$-\frac{\partial \theta_*}{\partial t} = 2k_1 C_{A_2} \theta_*^2 - 2k_{-1} (1 - \theta_*)^2 \quad \text{Équation III-11}$$

$$(\varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p) \frac{\partial C_{A_2}}{\partial t} = -v_{sg} \frac{\partial C_{A_2}}{\partial x} + C_{nm} (-k_1 C_{A_2} \theta_*^2 + k_{-1} (1 - \theta_*)^2) \quad \text{Équation III-12}$$

avec $\theta_* + \theta_A = 1$

Le système est alors perturbé par des petites oscillations autour de la solution stationnaire. Ainsi, le taux de recouvrement en sites actifs ainsi que l'expression de la concentration en A_2 peuvent être écrits comme la somme entre leurs valeurs à l'état stationnaire ainsi qu'un terme de perturbation.

Soit :

$$\theta_* = \theta_*^{ss} + \Delta\theta_*(t)$$

$$C_{A_2} = C_{A_2}^{ss} + \Delta C_{A_2}(t)$$

En remplaçant ces deux termes en Équation III-11 et Équation III-12, on obtient :

$$-\frac{\partial \theta_*}{\partial t} = 2k_1 C_A^{SS} \theta_*^{SS^2} + 2k_1 \theta_*^{SS^2} \Delta C_A + 4k_1 C_A^{SS} \theta_*^{SS} \Delta \theta_* + 4k_{-1} (1 - \theta_*^{SS}) \Delta \theta_*$$

$$(\varepsilon + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p) \frac{\partial C_{A_2}}{\partial t} = -v_{sg} \frac{\partial \Delta C_{A_2}}{\partial x} - C_{nm} (1 - \varepsilon) \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \theta_*}{\partial t} \right)$$

Les amplitudes des oscillations sont supposées faibles, ce qui permet de négliger les termes non linéaires en Δ^2 .

Une transformée de Laplace des Équation III-11 et Équation III-12 est effectuée :

$$-s \Delta \theta_* = 2k_1 C_A^{SS} \theta_*^{SS^2} + 2k_1 \theta_*^{SS^2} \Delta C_A + 4k_1 C_A^{SS} \theta_*^{SS} \Delta \theta_* + 4k_{-1} (1 - \theta_*^{SS}) \Delta \theta_*$$

$$\text{Soit : } \Delta \theta_* = -\frac{2k_1 \theta_*^{SS^2} T_1 \Delta C_A}{s T_1 + 1} \text{ avec } T_1 = \frac{1}{4k_1 C_A^{SS} \theta_*^{SS} + 4k_{-1} (1 - \theta_*^{SS})} \text{ et } \theta_*^{SS} = \frac{1}{1 + \sqrt{K C_A^{SS}}}$$

$$(\varepsilon + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p) s \Delta C_A = -v_{sg} \frac{\partial \Delta C_{A_2}}{\partial x} - C_{nm} (1 - \varepsilon) \left(-\frac{s \Delta \theta_*}{2} \right)$$

En utilisant l'expression de $\Delta \theta_*$ on obtient donc : $\Delta C_A = \Delta C_A^{in} e^{(-T_{RS} - T_{R_2} C_{nm} \frac{k_1 \theta_*^{SS^2} T_1}{s T_1 + 1})}$

Avec $T_R = (\varepsilon + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p) \frac{L_R}{v}$ et $T_{R_2} = (1 - \varepsilon) \frac{L_R}{v}$

$$H(jw) = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_A^{in}} = e^{(-T_{RS} - T_{R_2} C_{nm} \frac{k_1 \theta_*^{SS^2} T_1}{s T_1 + 1})}$$

On utilise ensuite les expressions suivantes pour estimer le gain et le déphasage [25] :

$$|\tilde{H}(w)| = \sqrt{X_R^2(w) + \tilde{X}_I^2(w)} \text{ avec } X_R \text{ la partie réelle de } H(jw) \text{ et } X_I \text{ la partie imaginaire de } H(jw).$$

$$\phi = \arctan \left\{ \frac{\tilde{X}_I(w)}{\tilde{X}_R(w)} \right\}$$

$$\phi = -w \left(T_R + \frac{4T_{R_2} C_{nm} k_1 k_{-1} \theta_*^{SS^2} \sqrt{K C_{A_2}^{SS}}}{16k_{-1}^2 \sqrt{K C_{A_2}^{SS} + w^2}} \right) \quad \left| \quad |H(w)| = e^{\left(-T_{R_2} w^2 \frac{k_1 C_{nm} \theta_*^{SS^2}}{4k_{-1}^2 K C_{A_2}^{SS} + w^2} \right)} \right.$$

On obtient ainsi le déphasage sur un constituant entre l'entrée du réacteur et la sortie ainsi que le gain correspondant à l'amplitude de l'oscillation en sortie de réacteur par rapport à celle en entrée.

III.3.1.2 Application de la méthode à d'autres cas

Les expressions analytiques des décalages de phase et des gains dans le cas d'adsorptions dissociative et moléculaire, avec et sans limitations de transfert interne et externe sont regroupées dans le Tableau III-5. Dans le cas d'une adsorption moléculaire sans limitation, la porosité du lit catalytique ainsi que celle du catalyseur sont prises en compte. Par conséquent, l'expression obtenue ici est différente de celle obtenue par Nievergeld [24]. Comme expliqué précédemment, les développements des équations pour les systèmes autres que l'adsorption dissociative sans limitations sont donnés en Annexe 1.

Tableau III-5 : Expressions du gain et du décalage de phase dans les cas d'adsorption dissociative/moléculaire avec et sans limitations

<p>Adsorption moléculaire sans limitations de transfert interne et externe</p> $\phi = w(-T_R - T_{R_2} \frac{C_{NM}k_1k_{-1}T_1^2}{1+w^2T_1^2}) \text{ et } H(w) = e^{\left(-T_{R_2} \frac{C_{NM}k_1k_{-1}T_1^3w^2}{1+w^2T_1^2}\right)}$ <p>Avec $T_R = (\varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p) \frac{L_R}{v}$; $T_{R_2} = (1 - \varepsilon) \frac{L_R}{v}$; $T_1 = \frac{1}{k_1C_A^{SS} + k_{-1}}$</p>
<p>Adsorption moléculaire avec limitations de transfert interne et externe</p> $\phi = -T_R w - \frac{3k_{gs}}{r_p} (1 - \varepsilon) T_{R_2} \beta \text{ et } H(w) = e^{\left(-\frac{3k_{gs}}{r_p} (1 - \varepsilon) T_{R_2} \alpha\right)}$ <p>Les termes α et β sont développés en Annexe 1.</p> <p>Avec $T_R = \varepsilon \frac{L_R}{v}$ et $T_{R_2} = \frac{L_R}{v}$</p>
<p>Adsorption dissociative sans limitations de transfert interne et externe</p> $\phi = -w \left(T_R + \frac{4T_{R_2} C_{NM} k_1 k_{-1} (\theta^{*SS})^2 \sqrt{K C_{A_2}^{SS}}}{16k_{-1}^2 \sqrt{K C_{A_2}^{SS} + w^2}} \right) \quad H(w) = e^{\left(-T_{R_2} w^2 \frac{2k_1 C_{NM} (\theta^{*SS})^2}{4k_{-1}^2 K C_{A_2}^{SS} + w^2}\right)}$ <p>Avec $\theta^{*SS} = \frac{1}{1 + \sqrt{K C_{A_2}^{SS}}}$; $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$; $T_R = (\varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p) \frac{L_R}{v}$ et $T_{R_2} = (1 - \varepsilon) \frac{L_R}{v}$</p>
<p>Adsorption dissociative avec limitations de transfert interne et externe</p> $\phi = -T_R w - \frac{3k_{gs}}{r_p} (1 - \varepsilon) T_{R_2} \beta \text{ et } H(w) = e^{\left(-\frac{3k_{gs}}{r_p} (1 - \varepsilon) T_{R_2} \alpha\right)}$ <p>Les termes α et β sont développés en Annexe 1.</p> <p>Avec $T_R = \varepsilon \frac{L_R}{v}$ et $T_{R_2} = \frac{L_R}{v}$</p>

Dans les cas avec limitations de transfert interne et externe, les termes de diffusion effective et de transfert gaz/solide sont inclus dans les termes α et β .

Avantages et inconvénients de cette méthodologie

Dans le cas présenté ici, les expressions analytiques sont obtenues pour une seule espèce entre l'entrée et la sortie du réacteur. Or, dans notre cas, le décalage de phase et le gain sont observés entre un traceur et un (ou plusieurs) réactif(s). Par conséquent, pour le décalage de phase, il convient de retrancher le décalage de phase du traceur. De plus, dans notre cas, le traceur est en opposition de phase avec le(s) réactif(s). Il faudra donc aussi retrancher π .

$$\text{C'est-à-dire } \phi = \phi_{\text{traceur}} - \phi_{\text{réactif}} - \pi$$

Pour connaître le décalage de phase du traceur, la même méthodologie expliquée précédemment est utilisée mais sans tenir compte de la cinétique.

Dans un cas sans limitation, on obtient $\phi_{\text{traceur}} = -wT_R$

Dans notre cas, il a été choisi de travailler avec un traceur pour faciliter le calcul du gain et du décalage de phase. En effet, sur notre système expérimental, pour déterminer un décalage de phase entre l'entrée et la sortie du réacteur, il faudrait avoir deux systèmes analytiques (un en entrée de réacteur et un en sortie) avec des lignes entre les systèmes analytiques de longueurs et d'influence négligeable sur le décalage de phase et le gain. Une autre solution serait d'avoir un lit catalytique de très petite dimension afin que l'hydrodynamique dans le réacteur n'ait pas d'influence sur le décalage de phase ainsi que sur le gain. C'est la méthodologie adoptée par Nievergeld [24]. Dans notre cas, les réacteurs utilisés font quelques centimètres de longueur. De plus, les gaz ne sont pas introduits directement dans le réacteur. Ils passent d'abord à travers des lignes. Ces facteurs rendent compliquée une comparaison entre l'entrée et la sortie du réacteur d'un point de vue expérimental. Cette méthodologie n'est donc pas applicable ici.

Une autre méthodologie consiste à comparer la sortie gaz du réacteur avec les espèces adsorbés. Dans ce cas, il faut un autre dispositif analytique pour observer les espèces adsorbées. Ce système doit être très rapide. N'ayant pas la possibilité de faire des mesures en phase adsorbée, ce dernier cas ne sera pas étudié.

La méthode employée ici permet d'obtenir une relation analytique relativement simple du décalage de phase et du gain pour le cas d'une adsorption dissociative d'un unique composé.

Cependant, dans des cas de réactions avec plus d'étapes, il sera beaucoup plus compliqué d'obtenir une expression analytique. La résolution numérique dans le domaine des fréquences sera alors nécessaire pour accéder au déphasage et au gain et par conséquent, aux paramètres cinétiques.

Du plus, l'utilisation de cette méthode nécessite certaines hypothèses simplificatrices pour l'obtention de solutions analytiques. Les deux parties suivantes décrivent les méthodologies

numériques utilisées pour estimer le déphasage et le gain dans des cas plus complexes que l'adsorption dissociative ou moléculaire d'un seul composé.

III.3.2 Analyse temporelle

Dans un premier temps, le déphasage ainsi que le gain sont déterminés par une analyse temporelle. Dans ce cas, les oscillations réalisées sur le banc de manipulations sont simulées pour chaque fréquence. On cherche ensuite à estimer le gain et le décalage de phase en fonction des courbes simulées en sortie de réacteur.

Plusieurs méthodes ont été mises en place dans l'estimation du déphasage et du gain afin de les comparer en termes de précision et convergence.

Dans un premier temps, les transformées de Fourier discrètes ont été utilisées. Elles permettent d'obtenir directement le gain et le décalage de phase.

Une autre méthode pour obtenir le gain et le déphasage serait par exemple de calculer les amplitudes maximales des signaux obtenus pour le traceur et le réactif et de calculer l'écart entre ces deux maxima. Pour cela des solveurs ont été également utilisés. Dans un premier temps des méthodes déterministes ont été intégrées au code (Generalized Reduced Gradient (GRG) et Levenberg-Marquart (LM)). Une méthode stochastique a aussi été intégrée : recuit simulé (SA : minimum d'énergie obtenu en refroidissement).

Les solveurs LM et SA semblent robustes pour l'estimation du décalage de phase et du gain à condition que le signal ait une amplitude suffisante. Il est souvent nécessaire de multiplier le signal par une puissance de 10 afin de pouvoir faire converger les solveurs. GRG semble cependant moins robuste (problème de convergence).

Un réel avantage de cette méthode est qu'elle peut être appliquée à des systèmes linéaires aussi bien que non-linéaires. Par conséquent, si les amplitudes des oscillations sont importantes, cette méthodologie peut toujours être utilisée.

L'analyse temporelle permet d'estimer par un modèle de réacteur le gain et le déphasage pour une fréquence donnée. Cependant, afin de voir l'influence de la fréquence sur le gain et sur le décalage de phase, il faut faire un grand nombre de simulations en faisant varier la fréquence à chaque simulation. Ce processus est coûteux en temps de simulation. Par conséquent, une seconde approche a été considérée. Elle consiste à réaliser une analyse fréquentielle du système.

III.3.3 Analyse fréquentielle

L'analyse fréquentielle permet de déterminer la réponse du système à une excitation sous la forme d'oscillations sinusoïdales et cela pour différentes fréquences. Cette analyse repose sur l'introduction d'une perturbation sous forme d'un nombre complexe.

Dans un premier temps, le modèle simulant le banc de manipulations est utilisé jusqu'à l'obtention de l'état stationnaire.

L'analyse fréquentielle consiste à perturber les variables du modèle ainsi que certains paramètres d'entrée (comme le débit par exemple) autour du point stationnaire. En considérant des petites perturbations, le modèle peut être linéarisé. On obtient ainsi un modèle linéaire de perturbation. Cette étape est détaillée ci-dessous :

On pose y les variables, qui sont dans notre cas les concentrations des espèces dans le réacteur (par exemple), y_E les paramètres d'entrée, x les perturbations des variables et x_E les perturbations des paramètres d'entrée.

Le modèle sous forme dynamique s'écrit sous la forme : $\frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{f}(\vec{y}, \vec{y}_E)$

En posant : $\vec{y} = \vec{y}^{ss} + \vec{x}$ et $\vec{y}_E = \vec{y}_E^{ss} + \vec{x}_E$ (avec « ss » pour stationnaire) et en introduisant ces variables et paramètres perturbés dans le modèle, il est possible d'obtenir un modèle linéaire de perturbation si les perturbations appliquées sont petites.

$$\frac{d(y_1 + x_1)}{dt} = f_1(y_1, y_2, \dots, y_n, y_E^1, y_E^2, \dots, y_E^k) + \frac{\partial f_1}{\partial y_1} x_1 + \frac{\partial f_1}{\partial y_2} x_2 + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial y_n} x_n + \frac{\partial f_1}{\partial y_E^1} x_E^1 + \frac{\partial f_1}{\partial y_E^2} x_E^2 + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial y_E^k} x_E^k$$

⋮
⋮
⋮

$$\frac{d(y_n + x_n)}{dt} = f_n(y_1, y_2, \dots, y_n, y_E^1, y_E^2, \dots, y_E^k) + \frac{\partial f_n}{\partial y_1} x_1 + \frac{\partial f_n}{\partial y_2} x_2 + \dots + \frac{\partial f_n}{\partial y_n} x_n + \frac{\partial f_n}{\partial y_E^1} x_E^1 + \frac{\partial f_n}{\partial y_E^2} x_E^2 + \dots + \frac{\partial f_n}{\partial y_E^k} x_E^k$$

La linéarisation est obtenue par un développement de Taylor multivariables et multiparamètres au 1^{er} ordre. Elle fait apparaître deux matrices jacobiniennes J (par rapport aux variables) et B (par rapport aux paramètres).

En écriture matricielle, le système linéaire perturbé devient :

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \vdots \\ \dot{x}_n \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} + B \begin{pmatrix} x_E^1 \\ \vdots \\ x_E^k \end{pmatrix}$$

Avec :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial y_n} \end{pmatrix} \text{ et } B = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_E^1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_E^k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_E^1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial y_E^k} \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'oscillations sinusoïdales, le système peut être résolu dans le domaine complexe. Les perturbations sont des oscillations qui peuvent être écrite sous la forme $X = X_0 e^{i\omega t}$

On obtient alors dans le domaine complexe le système linéaire suivant :

$$\dot{X} = J \cdot X + B \cdot X_E$$

$$\text{or } \dot{X} = i\omega X$$

Il en découle:

$$(inv(I) + J) \cdot X = B \cdot X_E$$

$$\text{Soit } X = (inv(I) + J)^{-1} \cdot B \cdot X_E$$

A partir du vecteur X on peut obtenir les expressions du gain et du déphasage.

La fonction de transfert est :

$$H_{ij}(\omega) = \frac{x_i}{x_e^j} = a_i + i \cdot b_i$$

et

$$|H_{ij}(\omega)| = \sqrt{a_i^2 + b_i^2}$$

$$\tan(\varphi) = \frac{b_i}{a_i}$$

Cette méthode est beaucoup plus rapide à utiliser que l'analyse temporelle mais elle fait l'hypothèse que les perturbations sont suffisamment petites pour considérer un système linéaire de perturbation. Par conséquent, pour utiliser cette méthode, les oscillations expérimentales doivent être de faible amplitude.

Les matrices jacobiennes ainsi obtenues sont de tailles très importantes. En effet, tous les paramètres d'entrée ont été perturbés. On a ainsi des matrices de grandes tailles mais dont la plupart des valeurs sont nulles. Résoudre un tel système serait coûteux en temps. Par conséquent, le solveur SuperLu [48] a été utilisé pour réduire le temps de calcul. Ce solveur ne s'intéresse qu'aux valeurs non nulles des matrices.

III.4 Comparaison entre les méthodes pour une adsorption moléculaire

Certaines préconisations d'utilisation de la méthode se trouvent dans la littérature. Nievergeld [20] préconise que lorsque la fréquence des oscillations est du même ordre de grandeur que le temps de séjour dans le réacteur, alors un décalage et un changement de gain, non causé par la réaction est observé lorsque l'on compare l'entrée et la sortie du réacteur. Dans cet article Nievergeld étudie aussi l'influence de la diffusion interne sur l'obtention d'une cinétique intrinsèque. Il montre que quand le temps de diffusion et la période des oscillations sont du même ordre de grandeurs, alors la diffusion impacte la cinétique obtenue. La période des oscillations doit donc être beaucoup plus grande que le temps de diffusion.

Le temps de diffusion et le temps de séjour sont donc deux paramètres pour lesquels il faut faire attention lors de l'étude cinétique.

Une étude prenant en compte la diffusion interne dans le grain et le transfert externe a été réalisée dans cette partie. Le gain et le déphasage sont alors comparés en utilisant les trois méthodes précédemment décrites (expression analytique, analyse temporelle, analyse fréquentielle).

Pour la méthode analytique, certaines hypothèses ont été nécessaires (comme la vitesse constante dans le réacteur, le taux de recouvrement des réactifs constant). Pour permettre la comparaison entre les 3 méthodes, un code simplifié a été utilisé intégrant ces hypothèses. Le modèle simplifié est décrit ci-dessous :

$$\text{Phase gaz : } \varepsilon_g \frac{\partial C_A^g}{\partial t} = -v_{sg} \frac{\partial C_A^g}{\partial z} - k_{gs} a_s (C_A^g - C_A|_{r=r_p})$$

$$\text{Particule sphérique : } \varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_{eA}}{r_p^2} \frac{\partial (r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r})}{\partial r} - C_{nm} (k_1 C_A \theta^* - k_{-1} (1 - \theta^*))$$

$$\text{Surface du catalyseur : } \frac{\partial \theta^*}{\partial t} = -k_1 C_A \theta^* - k_{-1} (1 - \theta^*)$$

Le film n'est pas modélisé dans ce cas. La vitesse ne varie pas en fonction des oscillations.

Aucune corrélation n'est utilisée pour la diffusion effective et le coefficient de transfert gaz-solide.

Ces termes sont fixés.

III.4.1 Conditions initiales

Le cas d'une adsorption moléculaire sans limitation de transfert interne et externe est étudié ici. Dans un premier temps, une comparaison entre les trois méthodes de calcul du gain et du déphasage est réalisée suivie d'une analyse de sensibilité.

Les paramètres de l'étude sont regroupés dans le Tableau III-6. Ces valeurs ont été choisies en fonction d'un test expérimental réalisé et présenté dans le chapitre suivant.

Tableau III-6 : Paramètres utilisés

Paramètre	Valeur
ε_B	0,6
ε_p	0,56
k_1	24,84 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{-1}	10 (s^{-1})
v_{sg}	0,46 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
C_{NM}	1090 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_A^{SS}	4,62 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
L_R	3,75 (cm)

III.4.2 Adsorption moléculaire sans limitation de transfert interne et externe

Dans cette partie, une comparaison entre les trois méthodologies expliquées précédemment est réalisée. Pour le cas d'une adsorption moléculaire sans limitation de transfert interne et externe, les courbes obtenues sont reportées en Figure III-15 et en Figure III-16.

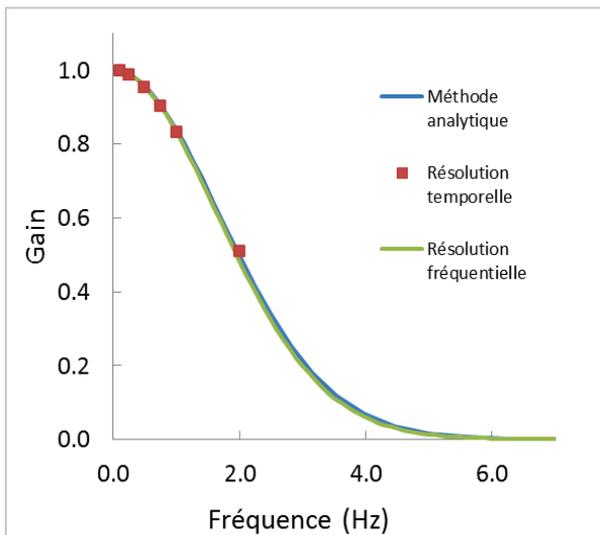


Figure III-15 : Evolution du gain en fonction de la fréquence pour le cas présenté dans le Tableau III-6 avec les trois méthodes de résolution.

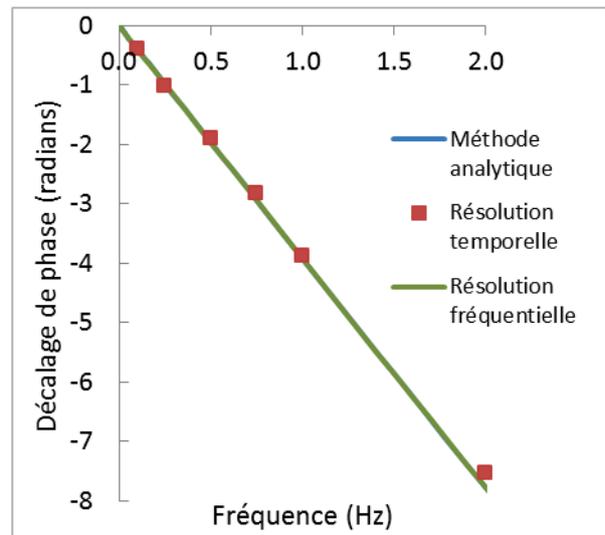


Figure III-16 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le cas présenté dans le Tableau III-6 avec les trois méthodes de résolution.

Les courbes obtenues montrent que les résultats obtenus par les trois méthodes employées sont identiques. Pour les méthodes numériques (analyse temporelle et analyse fréquentielle), il est difficile d'utiliser des fréquences importantes. En effet, cette méthode est sensible à la discrétisation spatiale. De plus, au-delà d'une certaine fréquence, les oscillations générées sont filtrées par la diffusion numérique. Il n'est donc pas possible d'évaluer le gain et le décalage de phase pour toutes les fréquences. Dans notre cas, il est difficile d'imposer expérimentalement des fréquences supérieures à 2Hz. Par conséquent, cette limitation n'est pas problématique.

III.4.3 Sensibilité

Des tests de sensibilité ont été réalisés pour ce cas. Dans un premier temps, la constante d'équilibre d'adsorption est gardée constante mais les constantes d'adsorption et de désorption sont variées de 5, 10 et 20%. Très peu de variation sont observées sur le gain et sur le décalage de phase. En revanche, d'autres tests ont été réalisés en faisant varier la constante d'équilibre d'adsorption K . Une sensibilité non négligeable est observée sur le gain et sur le déphasage comme l'attestent la Figure III-17 et la Figure III-18.

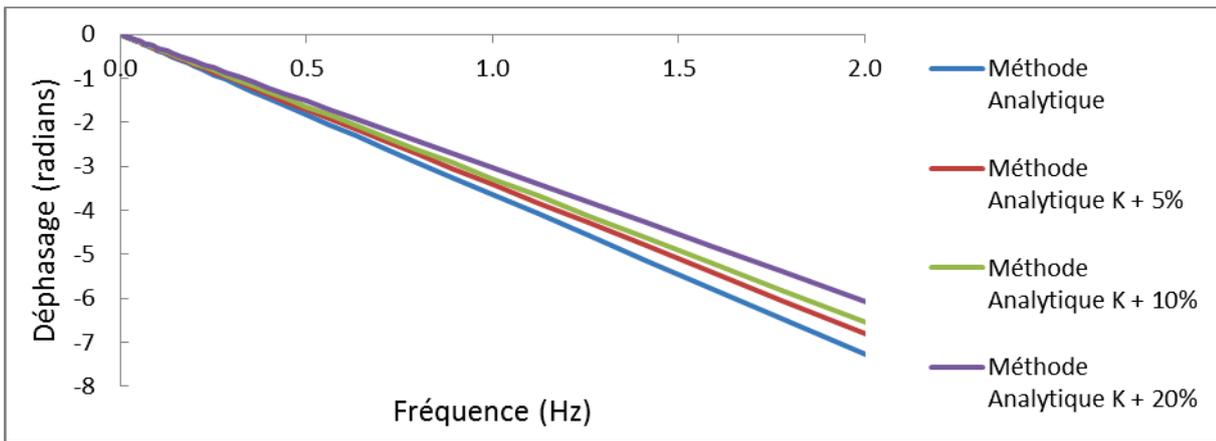


Figure III-17 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption (K)

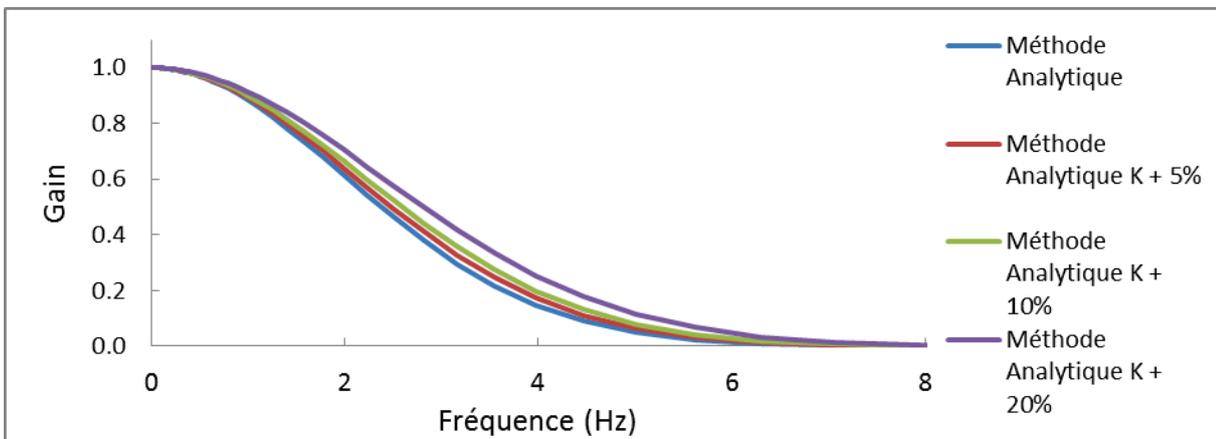


Figure III-18 : Evolution du gain en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption (K)

On peut conclure que les tests d'adsorption sont sensibles à la constante d'équilibre d'adsorption mais pas aux constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

III.4.4 Adsorption moléculaire avec limitations de transfert interne et externe

Des comparaisons ont été réalisées sur ce même cas d'étude mais avec des limitations de transfert interne et externe. Dans un premier temps, la diffusion effective est considérée à $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$. Dans ce cas, les limitations de transfert interne sont faibles. Le coefficient de transfert gaz/solide est ensuite modifié en conservant un rayon de particule identique mais en changeant la vitesse dans le réacteur. La corrélation de Yoshida est utilisée afin d'estimer le coefficient de transfert gaz/solide. Afin de conserver un temps de séjour constant entre les différents cas, la longueur du réacteur est variée de façon à ce que $T_R = 0,05 \text{s}$.

La méthode analytique et la méthode fréquentielle ont été utilisées afin de simuler ces cas d'études. Les évolutions du gain et du décalage de phase en fonction de la fréquence pour différents k_{gs} sont tracées en Figure III-19 et Figure III-20.

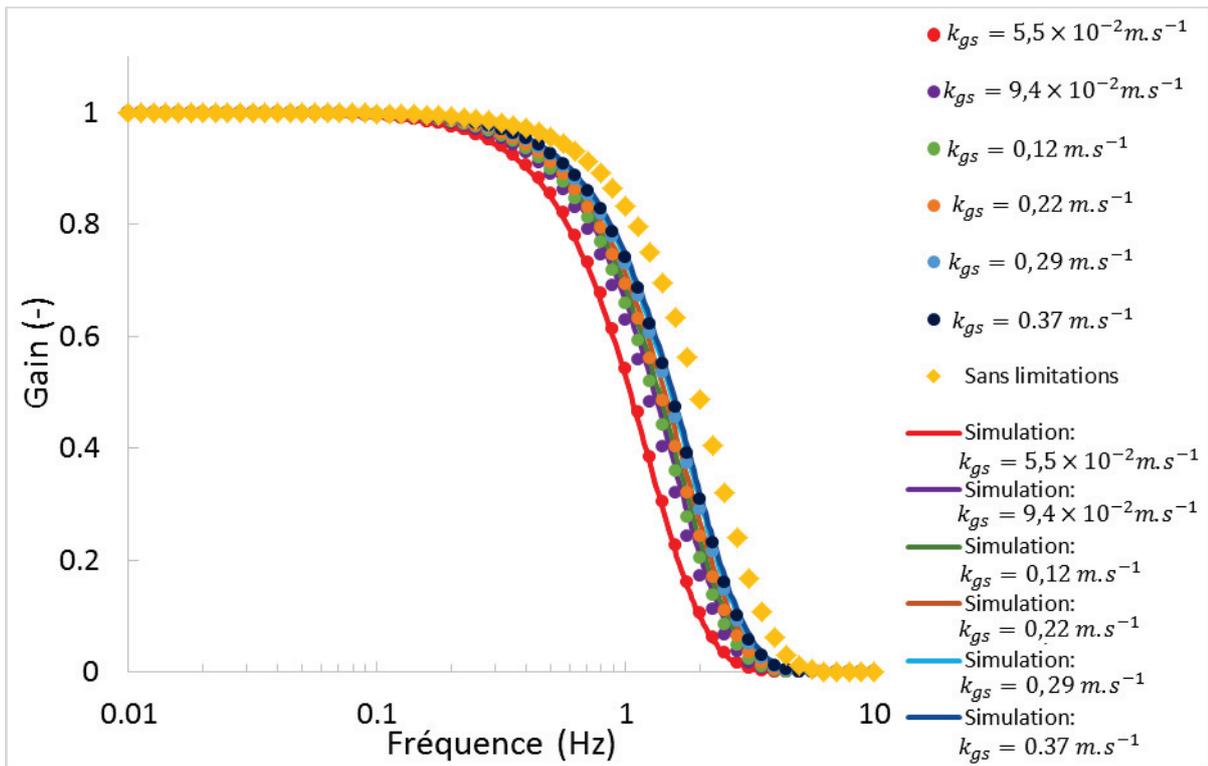


Figure III-19 : Evolution du gain en fonction de la fréquence pour une adsorption moléculaire (conditions dans le Tableau III-6) avec une diffusion effective de $10^{-5}m^2/s$. Les simulations (ligne) sont réalisées via la méthode fréquentielle. Les points correspondent à la méthode analytique.

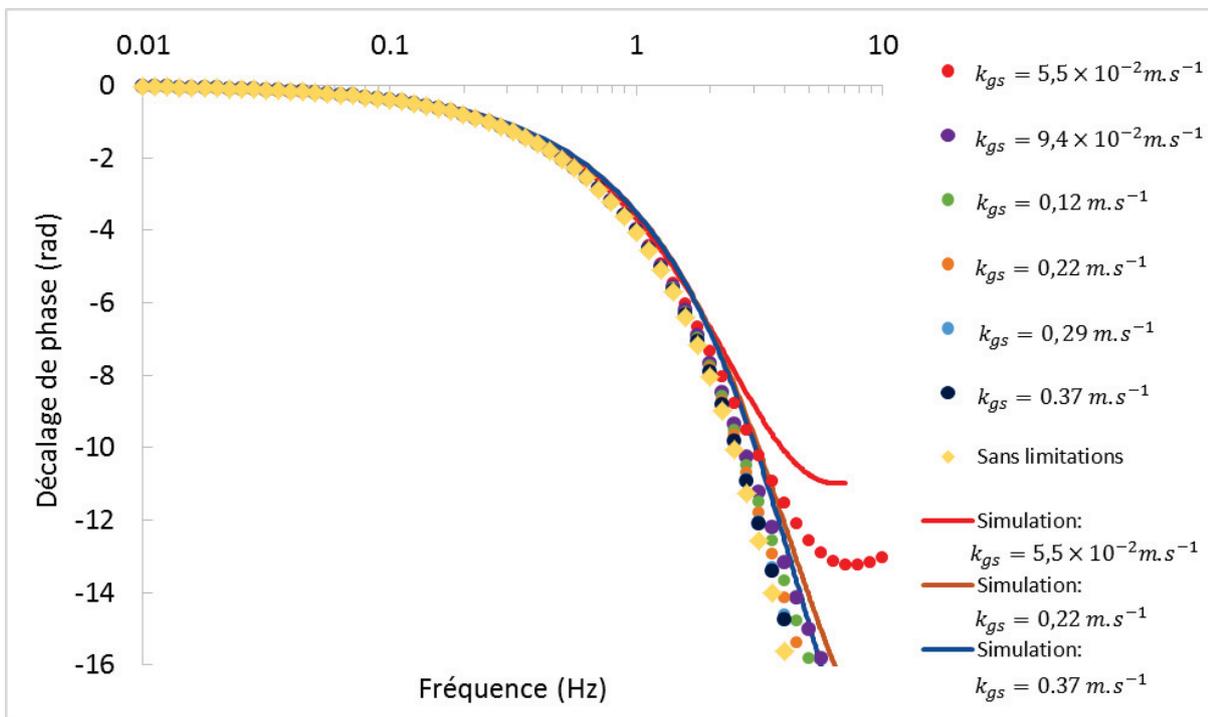


Figure III-20 : Evolution du gain en fonction de la fréquence pour une adsorption moléculaire (conditions dans le Tableau III-6) avec une diffusion effective de $10^{-5}m^2/s$. Les simulations (ligne) sont réalisées via la méthode fréquentielle. Les points correspondent à la méthode analytique.

Des deux précédentes figures, il est possible de constater que les évolutions du gain et du décalage de phase par les deux méthodes sont cohérentes et très proches. Pour un k_{gs} grand, c'est-à-dire dans un cas où il y a peu de limitation de transfert externe, la courbe obtenue se rapproche du cas sans limitation. Les courbes montrent donc que le coefficient de transfert externe a peu d'influence sur le décalage de phase et sur le gain. Un effet légèrement plus prononcé est visible sur le gain. Plus les limitations de transfert sont présentes et plus le gain diminue rapidement en fonction de la fréquence.

Une autre étude a été réalisée mais cette fois pour voir l'influence du coefficient de diffusion interne sur le gain et le décalage de phase. Dans ce cas, le coefficient de transfert externe est fixé tel que $k_{gs} = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. La diffusion interne est ensuite modulée de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

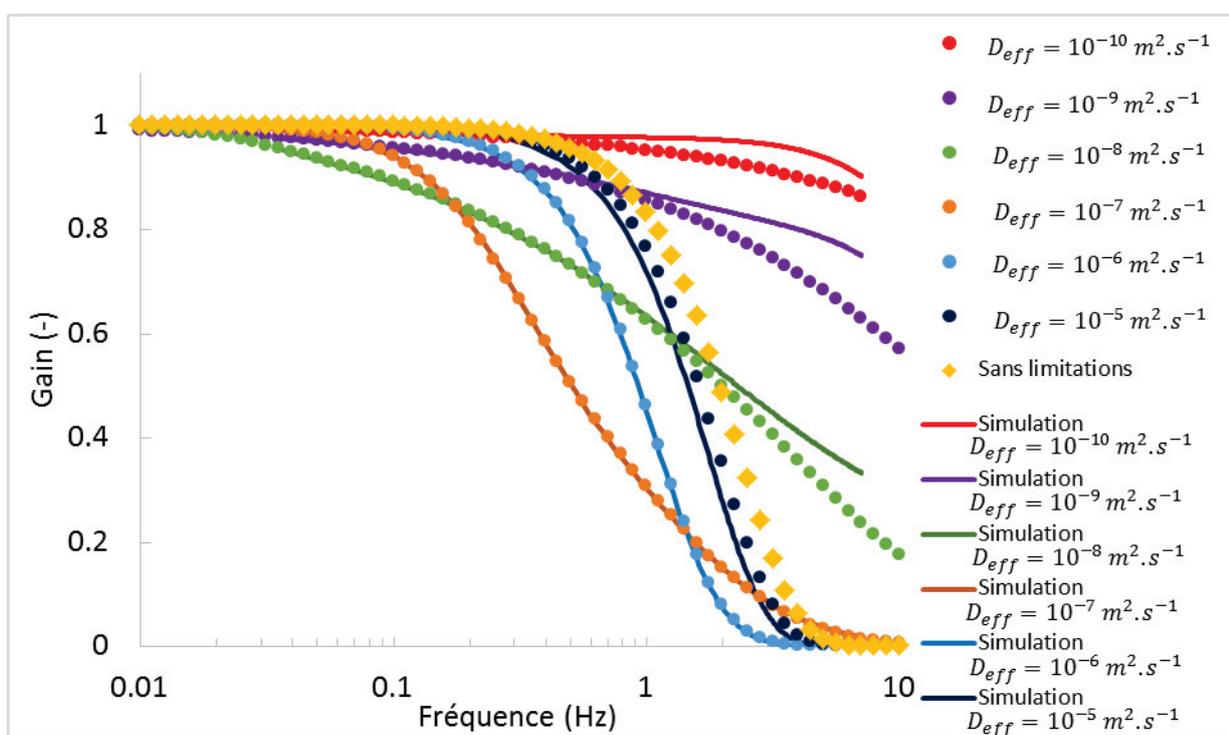


Figure III-21 : Evolution du gain en fonction de la fréquence pour une adsorption moléculaire (conditions dans le Tableau III-6) avec un coefficient de transfert externe k_{gs} de 1m/s. Les simulations (ligne) sont réalisées via la méthode fréquentielle. Les points correspondent à la méthode analytique.

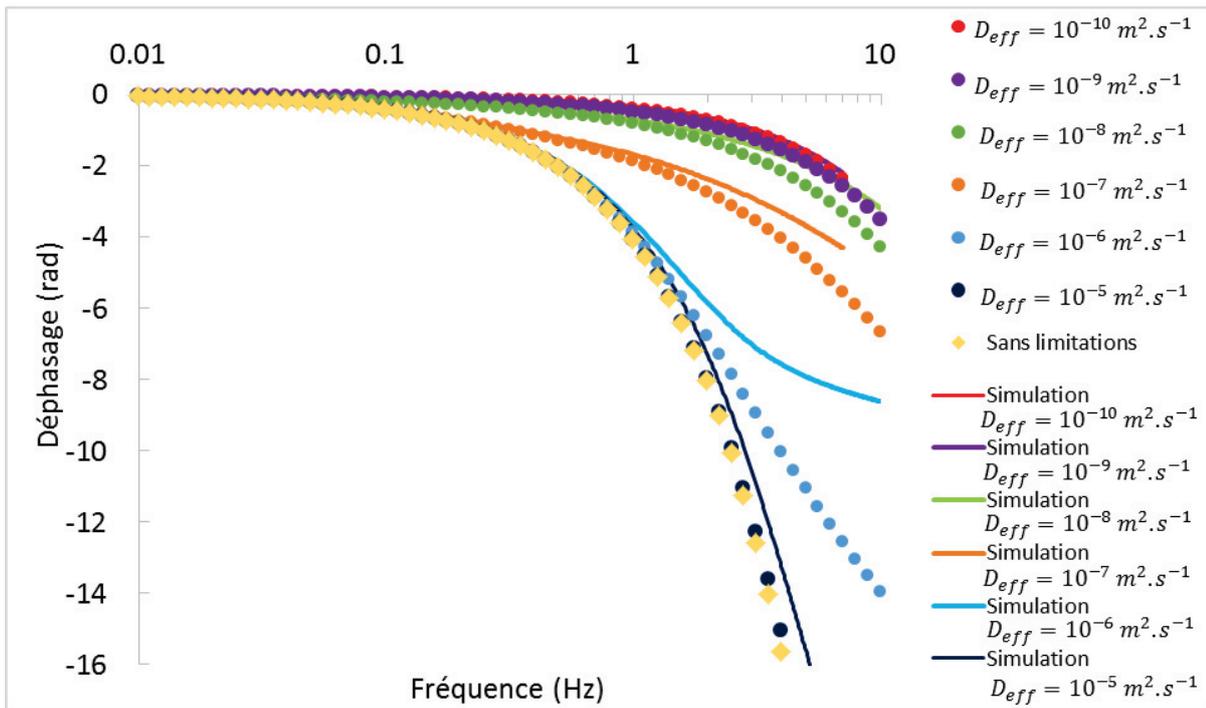


Figure III-22 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour une adsorption moléculaire (conditions dans le Tableau III-6) avec coefficient de transfert externe k_{gs} de 1m/s. Les simulations (ligne) sont réalisées via la méthode fréquentielle. Les points correspondent à la méthode analytique.

Depuis les graphiques en Figure III-21 et Figure III-22, on peut observer que pour des cas où la valeur de la diffusion effective est faible (soit quand les phénomènes de limitations internes sont importants), les effets de la cinétique de la réaction sont masqués. Cette réduction de l'impact de la cinétique sur les courbes du gain et du décalage de phase s'observe très rapidement lorsque de la diffusion interne est présente. Les profils du gain et du décalage de phase sont presque plats dans ce cas. Quand la valeur de la diffusion effective est importante, on peut constater que la courbe du décalage de phase et du gain est superposée au cas sans limitation de transfert interne et externe. Ces simulations montrent qu'il est important de bien connaître les limitations de transfert interne et externe afin de déterminer la cinétique du système. En effet, de même que pour des cas en stationnaire, la cinétique peut être comprise dans des paramètres de transfert.

D'autres simulations ont été réalisées afin de voir si dans certains cas intermédiaires, il est possible de séparer la diffusion effective de la cinétique de la réaction. Ces cas correspondent aux courbes où la diffusion effective est présente mais où elle ne masque pas totalement la cinétique (dans notre cas ($D_{eff} > 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)). Ces courbes ont été normalisées par rapport au rayon de la particule et au temps de diffusion ($\tau_{eff} = \frac{r_p^2}{D_{eff}}$). Pour cela, sur trois cas étudiés dans les cas précédents, la constante d'équilibre d'adsorption a été dans un premier temps multipliée par deux, puis dans un second temps

divisée par deux. Les trois courbes, sur les trois cas, sont ensuite tracées et sont présentées en Figure III-23 et en Figure III-24.

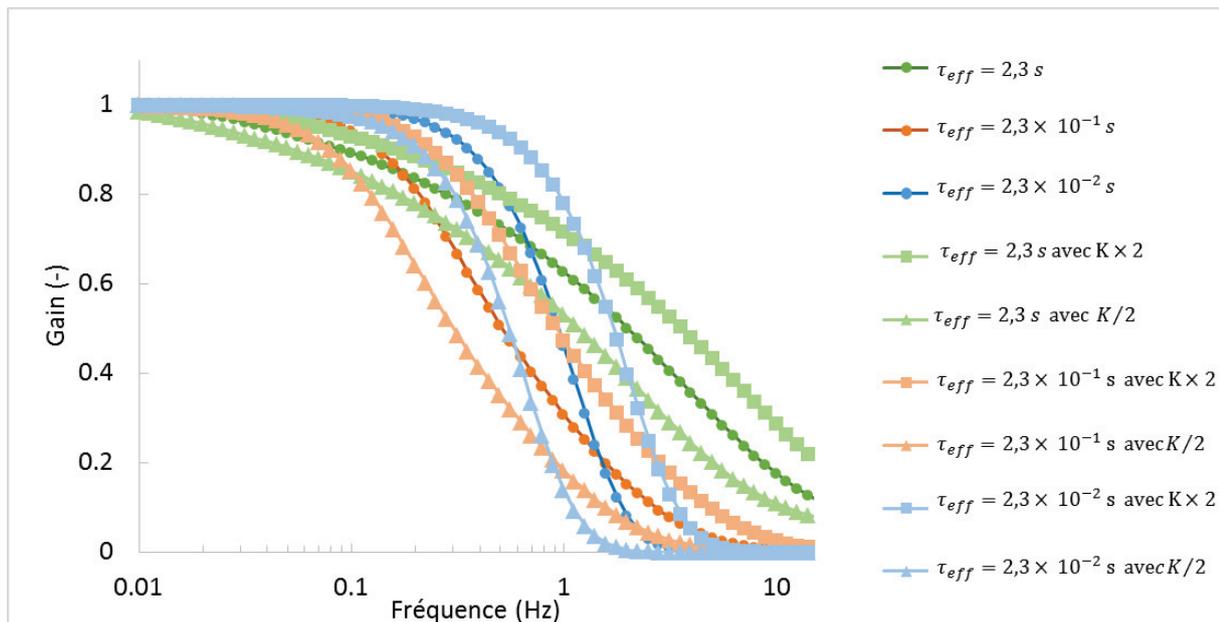


Figure III-23 : Evolution du gain pour trois temps de diffusion τ_{eff} pour trois cas (● : Constante d'équilibre d'adsorption du Tableau III-6 ; ■ Constante d'équilibre d'adsorption du Tableau III-6 multiplié par 2 ; ▲ Constante d'équilibre d'adsorption du Tableau III-6 divisée par 2). Utilisation de la méthode analytique.

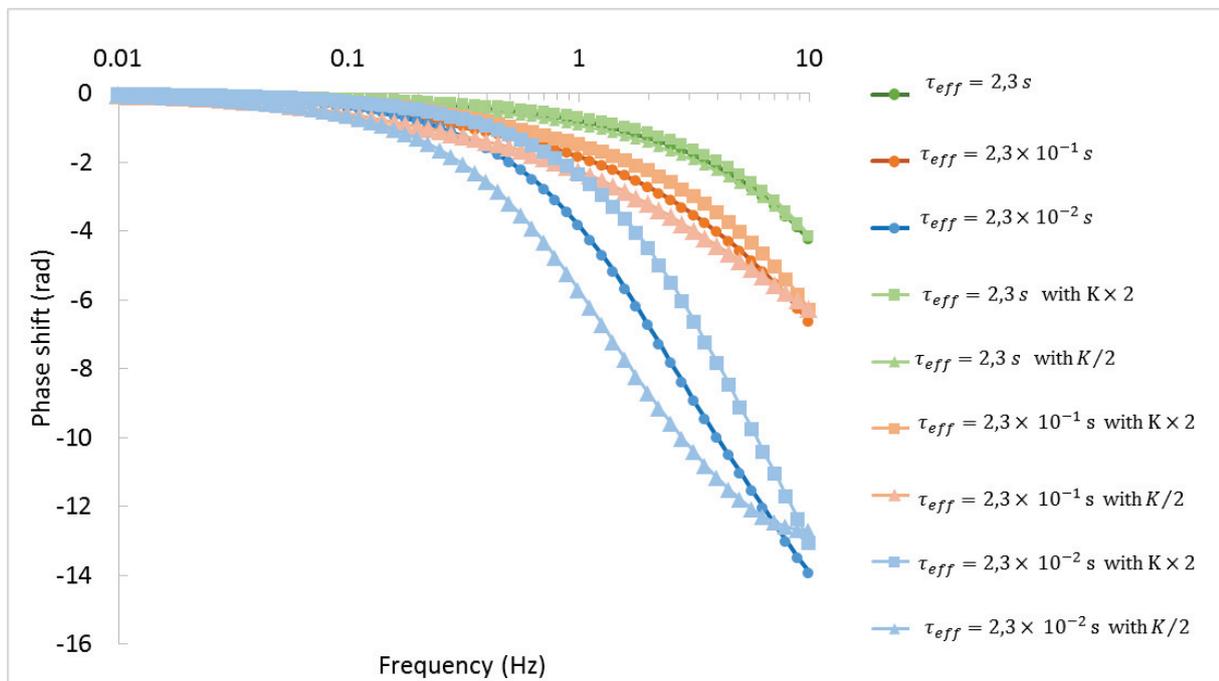


Figure III-24 : Evolution du décalage de phase pour trois temps de diffusion τ_{eff} pour trois cas (● : Constante d'équilibre d'adsorption du Tableau III-6 ; ■ Constante d'équilibre d'adsorption du Tableau III-6 multiplié par 2 ; ▲ Constante d'équilibre d'adsorption du Tableau III-6 divisée par 2). Utilisation de la méthode analytique.

Pour des temps de diffusion constants, il est constaté que les pentes des courbes d'évolution du gain en fonction de la fréquence sont identiques pour les trois cinétiques testées. Pour le décalage de phase, il en est de même pour les temps de diffusion de 0,23 et 0,023 seconde. Dans le cas où $\tau_{eff} = 2,3$ les trois courbes sont superposées. Par conséquent, en fonction de la pente des courbes, il est possible dans certains cas de différencier la diffusion effective de la cinétique.

III.5 Conclusion

Ainsi le banc de manipulation est désormais mis en place. Il permet l'instauration d'oscillations périodiques de fréquences et d'amplitudes variables. L'analyseur infrarouge mis en place est efficace et les composés de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène sont analysables sauf pour l'hydrogène. Une analyse à acquisition rapide est possible grâce à cet infrarouge. De plus, trois méthodologies ont été développées afin de calculer le gain et le décalage de phase. Une de ces méthodologies, analytique, est uniquement applicable à des cas très simple. Les deux autres doivent être réalisées après un code complet de réacteur. Ces trois méthodologies sont, pour des cas simples, équivalentes. Elles permettent de plus d'étudier l'influence de la diffusion interne et externe sur le gain et le décalage de phase. L'étape suivante est donc, dans un premier temps, l'application de cette méthodologie à des cas simples. Des manipulations d'adsorption seront donc étudiées. Une distribution de temps de séjour sera de plus réalisée afin de connaître l'hydrodynamique du banc de manipulation.

IV Validation du modèle sur des cas simples

Le banc de manipulation a désormais été mis en place. Il permet de réaliser des manipulations en régime transitoire et notamment de générer des oscillations périodiques de concentration. Pour réaliser les expériences, il est important de bien connaître l'écoulement dans le réacteur mais aussi dans toute l'installation. Ainsi une distribution de temps de séjour sera réalisée dans cette partie afin de caractériser l'hydrodynamique du banc de manipulation. De plus, la littérature et le modèle développé semble montrer que des décalages de phase sont observables. Il est important désormais de faire des premiers tests sur des cas simples afin de voir ce qu'il est possible d'observer expérimentalement sur notre banc de manipulation. Des cas d'adsorption seront étudiés. Ces tests permettront aussi de valider les modèles créés à la partie précédente.

IV.1 Description des catalyseurs utilisés

Pour les tests de distribution de temps de séjour des billes d'alumine seront utilisées. Pour les manipulations d'adsorption, le catalyseur au palladium sur alumine employé pour la réaction d'hydrogénation de l'acétylène sera sélectionné. Un autre catalyseur de nickel sur alumine sera aussi testé. Ces trois supports sont décrits ci-dessous.

IV.1.1 Alumine

Dans les manipulations de distribution de temps de séjour, une alumine alpha est utilisée afin d'observer l'écoulement des gaz sur le catalyseur non recouvert de métal. Il s'agit ici d'une alumine alpha, sous forme sphérique. Les billes de catalyseur sont tamisées entre 2,4 et 2,8mm, ce qui correspond à la taille du catalyseur de Pd/alumine utilisé dans la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène. Certaines propriétés de cette alumine sont décrites dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Données sur l'alumine alpha

Volume poreux mercure	0,54 mL.g ⁻¹
Densité	1,22 g.mL ⁻¹
Surface spécifique	10 m ² .g ⁻¹

IV.1.2 Pd/Alumine

Le support est le même que l'alumine précédemment décrite. Les propriétés texturales ne sont pas modifiées par l'ajout de métal. On retrouve donc les mêmes propriétés que dans le Tableau IV-1.

Le catalyseur utilisé est un catalyseur au palladium supporté sur une alumine alpha avec une teneur massique en palladium de 0,05%_{pds}. Le catalyseur se présente sous la forme d'un catalyseur sphérique en croûte. Le catalyseur a été tamisé de façon à ce que le diamètre des billes soit compris entre 2,4 et 2,8mm. Un cliché d'une section du catalyseur est en Figure IV-1. Une moyenne de l'épaisseur de la croûte sur 12 billes de catalyseur a été réalisée. L'épaisseur de la croûte est de $54 \pm 15\mu\text{m}$. Le microscope BX51 – Olympus a été utilisé. Des analyses microscopiques (MET) ont aussi permis de connaître la taille moyenne des particules de palladium. La taille moyenne est de $2,36 \pm 0,68\text{ nm}$. L'histogramme de la distribution en taille de particules est en Figure IV-2.



Figure IV-1 : Cliché d'une section d'une bille de catalyseur piégée dans de la résine

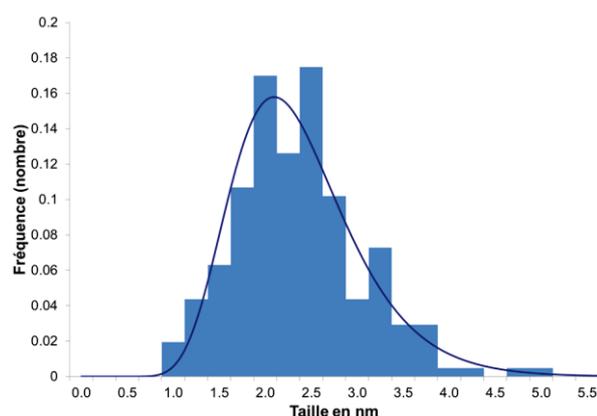


Figure IV-2 : Histogramme de répartition de la taille des particules de palladium.

IV.1.3 Ni/Alumine [49]

Pour les manipulations d'adsorption, un catalyseur de nickel supporté sur alumine gamma ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) est aussi utilisé. La teneur en nickel est de 20%_{pds} avec une dispersion de 18,6% pour un catalyseur fraîchement réduit et de 16,8% pour le catalyseur réduit et utilisé pendant 50heures. La surface spécifique du catalyseur est de $101 \pm 5\text{ m}^2/\text{g}$.

IV.2 Caractérisation hydrodynamique du banc de manipulation

Afin de pouvoir caractériser l'hydrodynamique du banc, une distribution de temps de séjour (DTS) a été effectuée sur l'ensemble du circuit. Cette DTS doit permettre de pouvoir découpler les phénomènes de transport de la chimie de la réaction. Elle doit aussi permettre d'identifier d'éventuels volumes morts, zones de retro-mélange, courts-circuits [50] ou encore des temps de réponse des appareils (spectromètre de masse par exemple).

Le second objectif de cette DTS est de connaître l'impact des systèmes en amont et en aval du réacteur sur les oscillations générées. En effet, le banc est constitué de nombreux capillaires/tubes

de diamètres variables en amont et en aval du réacteur. Ces capillaires peuvent avoir un impact sur les oscillations : décalage de phase, augmentation ou diminution d'amplitude ... C'est par exemple ce qui a été montré avec le spectromètre de masse : au-delà d'une certaine fréquence, les signaux sont filtrés. Il est donc capital de bien caractériser le banc afin de ne pas attribuer ces changements à la réaction catalytique. Il en est de même avec le catalyseur. Le passage du gaz au travers des grains de catalyseur est perturbé par la forme du catalyseur, sa porosité ... Cela peut aussi avoir un effet sur le décalage de phase ou le gain des oscillations. Il sera donc aussi nécessaire de connaître cet impact avant d'étudier la réaction.

Le modèle décrit dans la partie précédente a été utilisé. Les termes cinétiques ne sont pas pris en compte ici. La DTS a uniquement pour rôle de caractériser hydrodynamiquement le banc de manipulation sans réaction chimique.

IV.2.1 Mode opératoire

IV.2.1.1 Configurations étudiées

Pour des raisons pratiques, des échelons ont été réalisés pour pouvoir caler le modèle de la DTS. Lors de la réalisation de la DTS, trois cas de figure ont été testés :

- Sans réacteur (dans ce cas, les tubes en amont et en aval du réacteur sont directement connectés)
- Avec un réacteur contenant des billes non poreuses de verre (de diamètre d'environ 2,4-2,8mm)
- Avec un réacteur contenant des billes d'alumine poreuses de diamètre d'environ 2,4-2,8mm (ce sont des billes sphériques de même diamètre que celles utilisées comme support pour le catalyseur au palladium qui serviront de catalyseur lors de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène).

La réalisation de plusieurs expériences permet de valider le modèle étape par étape. A chaque type de manipulation, certains paramètres sont fixés. Ils ne seront alors plus changés pour les autres tests. Par exemple, dans le cas de l'expérience sans réacteur, seules les lignes sont utilisées. Par conséquent, seul le bilan matière sous la forme d'un piston dispersion est utilisé.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Équation IV-1

Ainsi, le cas sans réacteur permet de caler le terme de dispersion axiale dans les tubes. Il sera aussi possible de valider que les vitesses dans les différents tubes du banc sont correctes. Ces

manipulations permettent aussi d'identifier des volumes morts ou des zones de rétention. Pour les autres configurations de système étudiées, ces paramètres seront fixés.

Dans le cas du réacteur avec des billes de quartz, un bilan matière est ajouté au système. Le terme de diffusion dans le film autour du grain de verre est nul dans ce cas (Équation IV-2).

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_i^g}{\partial t} = D_{ax}^g \varepsilon_g \frac{\partial^2 C_i^g}{\partial z^2} - \frac{\partial(v_{sg} C_i^g)}{\partial z} \quad \text{Équation IV-2}$$

Par conséquent cette manipulation permettra de vérifier que la corrélation utilisée pour le terme de dispersion axiale dans le réacteur est compatible avec le système étudié. Le volume du réacteur et les volumes morts créés par les raccords du réacteur sont aussi vérifiés.

Dans le cas du réacteur rempli de billes d'alumine, deux bilans matières sont ajoutés (Équation IV-4 et Équation IV-5) correspondant au transfert de matière dans le film externe autour du grain catalytique et la diffusion interne dans le réseau poreux du grain.

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_i^g}{\partial t} = D_{ax}^g \varepsilon_g \frac{\partial^2 C_i^g}{\partial z^2} - \frac{\partial(v_{sg} C_i^g)}{\partial z} - \frac{k_{gs} \varepsilon_s (C_i^g - C_i^s)}{L_c} \quad \text{Équation IV-3}$$

$$\frac{D_m}{k_{gs}} \frac{\partial C_i^s}{\partial t} = k_{gs} (C_i^g - C_i^s) - D_{eff} \left. \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad \text{Équation IV-4}$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial \left[r^2 \frac{\partial^2 C_i^p}{\partial r^2} \right]}{\partial r} \quad \text{Équation IV-5}$$

Le terme de dispersion axiale et le volume du réacteur utilisés dans l'Équation IV-3 ont déjà été vérifiés par les tests avec réacteur rempli de billes de verre. Par conséquent, sur ces bilans, il convient de valider que la corrélation employée pour le terme de transfert gaz-solide et que le terme de diffusion effective sont cohérents avec le système.

IV.2.1.2 Mode opératoire

Lors de la DTS, il a été choisi de réaliser des échelons. Le spectromètre de masse a été utilisé afin d'analyser les gaz de sortie. En effet, l'analyse infrarouge n'était pas encore mise en place au moment de la réalisation de la DTS. Des gaz inertes sont employés pour réaliser la DTS. Les débitmètres analogiques permettent de réaliser des échelons. Un débit d'argon constant est additionné grâce à un débitmètre standard. Les manipulations consistent à réaliser des échelons d'azote dans un mélange d'azote et d'argon. Lorsque l'azote est coupé, un débit équivalent en argon est injecté au