Réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène

La réaction étudiée lors de cette thèse est l'hydrogénation sélective de l'acétylène. Cette réaction a été choisie car elle a l'avantage de ne mettre en présence que peu d'espèces et se déroule uniquement en phase gaz.

La thèse réalisée repose sur l'utilisation d'un modèle micro-cinétique, c'est-à-dire que la réaction sera décomposée en une séquence d'étapes élémentaires [27]. Toutes les étapes réactionnelles sont prises en compte quelles que soient leurs vitesses. Dans un premier temps, une étude bibliographique permettant d'identifier les étapes élémentaires de la réaction et si possible les vitesses des différentes étapes est réalisée. Ces informations seront ensuite utilisées dans le modèle de réacteur. Les expérimentations permettront ensuite de confirmer le modèle cinétique ou alors d'ajuster le modèle en fonction des conditions opératoires choisies et des résultats obtenus.

II.1 <u>Contexte industriel et conditions opératoires</u>

Les produits principaux en sortie d'un vapocraqueur sont le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène, le butadiène, ainsi qu'une coupe d'essence (benzène majoritaire) et du fuel. Leurs quantités varient selon la charge du vapocraqueur (naphta, éthane...). L'éthylène est généralement le produit principal, avec un pourcentage massique toujours supérieur à 30%. En sortie du vapocraqueur, la coupe C₂ non étêtée est composée majoritairement d'éthylène, d'éthane, d'hydrogène et de méthane mais aussi d'acétylène et de CO en plus faible quantité. La purification de la coupe C₂ est donc nécessaire pour obtenir un éthylène pur aux spécifications requises pour son utilisation comme charge de base pour l'industrie chimique.

L'éthylène est un précurseur majeur pour la production de polymères. On retrouve par exemple l'éthylène dans la synthèse du polyéthylène, du chlorure de vinyle, de l'éthylbenzène, ou encore de l'oxyde d'éthylène. Le marché de l'éthylène est très important avec une production mondiale de 140 millions de tonnes par an (2014), essentiellement produit par les vapocraqueurs. Pour la polymérisation, l'éthylène doit être pur. Sa principale purification provient de l'élimination sélective de l'acétylène qui est présent à une teneur de 0.8% à 2% pds. dans la charge. Au cours de cette réaction, l'éthylène présent ne doit pas être hydrogéné en éthane pour ne pas diminuer le rendement en éthylène. On vise ainsi une hydrogénation sélective de traces d'acétylène dans un excès d'hydrogène. La fraction maximale d'acétylène autorisée dans une coupe éthylène est de 5ppm vol. pour la norme Chemical Grade et de 1ppm mol. pour la norme Polymer Grade. En effet, l'acétylène est un poison pour le catalyseur de Ziegler-Natta qui est utilisé dans la polymérisation de l'éthylène.

Industriellement, il existe deux types de procédés d'hydrogénation sélective de l'acétylène qui dépendent de la position du procédé d'hydrogénation dans le processus de séparation des différentes coupes issues du vapocraqueur. Ces deux configurations sont appelées front-end et tailend [28].

Dans le cas du procédé front-end, le réacteur d'hydrogénation sélective de l'acétylène est situé avant le déméthaniseur. Par conséquent, le flux d'alimentation du réacteur d'hydrogénation de l'acétylène est riche en H₂ (10-35%mol) mais aussi en CH₄ (20%mol) et CO (0,01-0,2%mol).

En revanche, dans la configuration tail-end, le réacteur d'hydrogénation sélective de l'acétylène est situé à la suite du de-éthaniseur. Le flux d'entrée est donc majoritairement constitué de C₂. Un ajout d'hydrogène est alors réalisé dans des conditions stœchiométriques par rapport à l'acétylène dans le réacteur d'hydrogénation.

Au niveau mondial, il existe environ 250 unités d'hydrogénation sélective de l'acétylène dont 70% en configuration tail-end et 30% en configuration front-end [29].

La composition des flux d'alimentation standard de l'hydrogénation sélective de l'acétylène dans les configurations tail-end et front-end sont récapitulées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Flux d'alimentation standard de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène en configurations front-end et tail-end [28].

	Front-end mole %	Tail-end mole %
Hydrogen (mole %)	22	2.4
Ethyne (mole %)	0.2	2
Ethene (mole %)	37	71
Methane (mole %)	12	
Ethane (mole %)	28.4	25
Propene (mole %)	0.12	
Carbon monoxide (ppm by vol.)	2800	40
H_2/C_2H_2 (inlet mol ratio)	110	1.5
Pressure (bar)	35	20
Temperature (K)	343	333
Space velocity (m ³ m _{catal.} ⁻¹)	2000	3000

Au cours de la réaction d'hydrogénation sélective, l'acétylène est hydrogéné en éthylène, ce dernier pouvant même être hydrogéné en éthane. La formation d'oligomères C_4^+ , issus de réactions de polymérisation d'intermédiaires oléfiniques est également observée. L'excès de H₂ dans la configuration front-end permet de diminuer la formation de C_4^+ . Par conséquent, un dépôt moins important de composés carbonés se forme à la surface du catalyseur. La désactivation du catalyseur est donc faible dans cette configuration front-end. Cependant, l'excès de H₂ a aussi l'inconvénient de diminuer la sélectivité de la réaction. En effet, la fraction en acétylène diminuant, l'hydrogène en excès peut participer à l'hydrogénation de l'éthylène. Le risque d'emballement thermique est aussi plus important.

En revanche, dans la configuration tail-end, la sélectivité de la réaction est mieux contrôlée. Par contre, des C_4^+ sont formés en plus grande quantité qu'en configuration front-end, nécessitant une régénération du catalyseur plus régulière.

Les conditions opératoires changent significativement entre les configurations tail-end et front-end. Par conséquent, il est possible que les mécanismes réactionnels et/ou les vitesses des différentes étapes élémentaires soient différentes entre les deux configurations. Lors de cette thèse, des conditions proches de la configuration tail-end seront plus particulièrement étudiées.

Industriellement, les conditions opératoires décrites par Borodzinski et Bond [30] concernant la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène, en condition Tail-end, sont les suivantes :

- Réactifs en phase gaz
- Pression comprise entre 20 et 25 bars
- Température de l'ordre de 333-353K
- GHSV entre 2000-12000h⁻¹

Généralement, trois réacteurs adiabatiques en série sont utilisés sur le procédé. Deux des réacteurs fonctionnent en continu, et le troisième réacteur est utilisé afin de régénérer le catalyseur. Les réactions d'hydrogénation étant exothermiques, les gaz sont refroidis avant d'entrer dans les différents réacteurs.

En configuration de tail-end, du CO peut être ajouté au mélange réactionnel afin d'améliorer la sélectivité de la réaction [31].

II.2 Mécanisme réactionnel

II.2.1 Réaction



Figure II-1 : Hydrogénation sélective de l'acétylène : schéma réactionnel proposé par Borodzinski et Bond [28]

L'hydrogénation sélective de l'acétylène conduit à la transformation de l'acétylène en éthylène. L'éthylène s'hydrogène aussi en éthane. La complexité de l'hydrogénation sélective de l'acétylène réside dans l'obtention de la fraction d'acétylène la plus faible possible en sortie de réacteur tout en hydrogénant le moins possible d'éthylène. Un schéma réactionnel global de la réaction est décrit en Figure II-1. Une réaction parasite conduisant à la formation de C₄⁺ peut aussi avoir lieu et il est admis que les oligomères ne sont formés que par l'acétylène. Les études de Sheridan, rapportées par Borodzinski et Bond [28] montrent que la production de composés C₄, C₆ et C₈ diminue quand la pression partielle d'hydrogène augmente.

Les réactions sont exothermiques, les enthalpies de ces réactions sont présentées dans le Tableau II-2.

Réaction	Enthalpies [32]
$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	$\Delta H_{298K} = -172 MJ. kmol^{-1}$
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	$\Delta H_{298K} = -137 MJ. kmol^{-1}$
$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$	$\Delta H_{298K} = -309 MJ. kmol^{-1}$
Ordre de grandeur :	$\Delta H_{H2}^{adsorption} = 24 - 110 \ kJ. \ kmol^{-1}$

 Tableau II-2 : Hydrogénation sélective de l'acétylène : enthalpies des réactions

L'énergie d'activation de l'hydrogénation de l'acétylène est de 50-60 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est plus grande que celle correspondant à l'hydrogénation de l'éthylène.

II.2.2 Etapes élémentaires

Industriellement, les catalyseurs utilisés dans la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène sont des catalyseurs contenant du palladium généralement promu (Ag) supporté sur alumine de basse surface. D'autres métaux tels que le nickel, le cuivre ou encore l'or ont aussi été testés. Cependant, le palladium présente l'avantage d'avoir une grande sélectivité, mais aussi une forte activité, ce qui permet d'imprégner uniquement de petites quantités de palladium sur le catalyseur (<0,1%pds) [28]. Lors de cette thèse, un catalyseur de palladium supporté sur une alumine alpha sera étudié.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'hydrogénation sélective de l'acétylène. Les premières études réalisées ne prenaient en compte qu'un seul type de sites actifs [33] [34]. Cependant, depuis quelques années, de plus en plus d'auteurs s'accordent sur la présence de deux types de sites actifs à la surface du catalyseur au palladium [30].

En effet, lors de leur étude cinétique de la réaction, Borodzinski et Cybulski [35] observent les phénomènes suivants :

- Pas ou très peu d'effet de la pression partielle en C_2H_4 sur le ratio r_{C2H2}/P_{H2} (vitesse de formation de C_2H_2 sur la pression partielle de H_2)
- Pas ou très peu d'effet de la pression partielle en C_2H_4 sur le ratio r_{C4}/P_{H2} (vitesse de formation des composés C_4 sur la pression partielle de H_2)

Ces deux résultats montrent que la pression partielle en C_2H_4 n'a pas d'influence sur la consommation du C_2H_2 et la formation des C_4 . Borodzinski et Cybulski en déduisent que le taux de recouvrement des sites catalytiques par C_2H_4 est très faible.

Cependant, ils observent aussi que la pression partielle en C_2H_4 a une influence sur le ratio r_{C2H6}/P_{H2} pour des pressions partielles supérieures à 20kPa. Cela montre que le taux de recouvrement des sites par l'éthylène est important. Ce résultat est en contradiction avec le résultat précèdent. Borodzinski et Cybulski en déduisent la présence d'au moins deux types de sites actifs à la surface du catalyseur qu'ils appellent A et E. A est un site de petite taille alors que E est un site plus large.

Les différentes formes d'acétylène et d'éthylène adsorbées et observées par IR ont été relevées par Bos et Westerterp [32] et sont illustrées en Figure II-2 et Figure II-3. Une adsorption moléculaire et dissociative de l'acétylène et de l'éthylène est possible.



Dans la littérature, deux hypothèses sur les espèces adsorbées ont été trouvées. Dans un premier temps Borodzinski et Cybulski [36] supposent que l'acétylène s'adsorbe en configuration vinylidène. Cette adsorption se fait de manière perpendiculaire à la surface du catalyseur. L'éthylène en revanche s'adsorberait sous la forme d'un complexe π parallèle à la surface du catalyseur. Les deux espèces adsorbées ont des tailles différentes, l'espèce vinylidène prend moins de place que le complexe π . Cela pourrait expliquer pourquoi l'éthylène ne peut que s'adsorber que sur les sites E qui sont de grande taille, la configuration π étant de taille trop importante pour pouvoir accéder aux sites A. Cependant, dans une review plus récente, Borodzinski et Bond [30] avancent d'autres arguments et proposent une adsorption de l'acétylène en configuration π .

Les dimensions des espèces de l'acétylène et de l'éthylène sous forme de complexe π sont en Figure II-4.



Dans cette configuration sous forme de complexe π , la largeur de l'éthylène adsorbé est plus grande que celle de l'acétylène expliquant également pourquoi l'éthylène ne s'adsorbe pas sur les sites actifs de types A.

Figure II-4 : Taille de l'acétylène et de l'éthylène en configuration π [30]

Ainsi sur les sites A, la compétition entre l'acétylène et l'éthylène est géométrique. En revanche, sur les sites E, un effet thermodynamique est à prendre en compte. L'adsorption de l'acétylène est plus forte que celle de l'éthylène sur le palladium.

Les mécanismes réactionnels proposés par Borodzinski et Cybulski [36] et par Borodzinski et Bond [30] sont en Figure II-5 et Figure II-6.





Figure II-5 : Mécanisme réactionnel proposé par Borodzinski et Cybulski [35] φ correspond aux sites actifs de type A, ε aux sites actifs de type E et γ correspond à la surface de palladium recouverte irréversiblement de dépôts carbonés.

Figure II-6 : Mécanisme réactionnel proposé par Borodzinski et Bond [30] α correspond aux sites actifs de type A, ϵ aux sites actifs de type E et γ correspond à la surface de palladium recouverte irréversiblement de dépôts carbonés.

Les deux mécanismes présentés ici sont très similaires à l'exception de la forme de l'acétylène adsorbé à la suite de l'étape 4 comme expliqué précédemment.

Ainsi, deux types de sites actifs A et E seraient présents à la surface du catalyseur. Ces deux types de sites actifs sont créés soit à la synthèse du catalyseurs (contrôle de la taille, ajout de dopant pour les catalyseurs bimétalliques), soit par des dépôts carbonés à la surface du catalyseur durant l'activation de la réaction qui conduiraient à la formation d'une phase de carbure de palladium, diluant ainsi les sites métalliques.

Sur le site A, à la suite de l'adsorption de l'acétylène (étape 4) en complexe π ([30]) ou sous forme vinylidène [36], la réaction avec un hydrogène libre conduit à la configuration vinyl (étape 5). La réaction avec un deuxième H libre conduit à la formation de l'éthylène (étape 3 et 6) ou alors à la configuration ethylidène (étape 7). Dans ce dernier cas, de l'éthane voire des oligomères sont formés. Sur le site E, les oligomères et de l'éthane sont formés.

Les molécules d'hydrogène réagissant avec ces composés proviendraient soit d'hydrogène adsorbé à la surface des sites actifs A et E, soit d'hydrogène provenant des composés carbonés situés à la surface du catalyseur à la proximité du site actif.

II.2.3 Cinétique

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés. Celui correspondant au mécanisme précédement décrit et obtenu par Borodzinski et Cybulski [36] est décrit ici.

Dans l'élaboration du modèle cinétique, le site actif A est séparé en deux types de sites A_1 et A_2 . La création de ces deux sites permet de prendre en compte séparement la réaction de l'acétylène et de H* sur le site A_1 (étape 6 sur la Figure II-5) et la réaction entre l'acétylène et le H* transféré depuis les dépôts carbonés sur le site A_2 (étape 3 sur la Figure II-5).

Le modèle cinétique développé par Borodzinski et Cybulski est reporté dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Cinétique de la réaction par Borodzinski et Cybulski [35]

$$\begin{aligned} r_{c_{2}H_{6}} &= \frac{k_{2}'P_{c_{2}H_{4}}P_{H_{2}}}{\left(1 + K_{c_{2}H_{2}}^{E}P_{c_{2}H_{2}} + K_{c_{2}H_{4}}^{E}P_{c_{2}H_{4}}\right)^{2}} + \frac{k_{1}'P_{c_{2}H_{2}}P_{H_{2}}^{2}}{\left(1 + K_{c_{2}H_{2}}^{A}P_{c_{2}H_{2}}\right)^{3}} & \text{Équation II-1} \\ r_{c_{2}H_{2}} &= \frac{k_{3}'P_{c_{2}H_{2}}}{1 + K_{c_{2}H_{2}}^{A}P_{c_{2}H_{2}}} + \frac{k_{4}'P_{c_{2}H_{2}}P_{H_{2}}}{\left(1 + K_{c_{2}H_{2}}^{A}P_{c_{2}H_{2}}\right)^{2}} + \frac{2k_{5}'P_{c_{2}H_{2}}^{2}P_{H_{2}} + k_{1}'P_{c_{2}H_{2}}P_{H_{2}}^{2}}{\left(1 + K_{c_{2}H_{2}}^{A}P_{c_{2}H_{2}}\right)^{3}} & \text{Équation II-2} \\ r_{c_{4}} &= \frac{k_{5}'P_{c_{2}H_{2}}^{2}P_{H_{2}}}{\left(1 + K_{c_{2}H_{2}}^{A}P_{c_{2}H_{2}}\right)^{3}} & \text{Équation II-3} \end{aligned}$$

Le terme de réaction correspondant à la production d'éthane est décrit par l'addition de deux termes de réaction dans l'Équation II-1. Cela correspond aux réactions 8 et 15 en Figure II-5 sur le site A et sur le site E.

De même, la consommation de l'acétylène se fait sur trois sites A₁, A₂ et E. Cela est bien retrouvé dans l'Équation II-2.

Enfin, la production de C₄ ne se fait que par une réaction entre les deux sites A et E.

Les conditions opératoires utilisées lors des manipulations sont les suivantes [35] :

- Température : 343K
- Pression partielle H₂: 0,55 0,78 kPa
- Pression partielle C₂H₂: 0,0035 0,078 kPa
- Pression partielle C₂H₄ : 0,047 40 kPa

Les valeurs des paramètres cinétiques de ce modèle sont regroupées dans le Tableau II-4.

Model parameter	Value	Standard deviation	<i>t</i> -value
$k'_1 \pmod{C_{2H_6} \operatorname{mol}_{P_d}^{-1} \operatorname{s}^{-1} kPa^{-3}}$	12.63	1.37	9.19
$k'_{2} \pmod{C_{2H_{6}} \operatorname{mol}_{Pd}^{-1} \mathrm{s}^{-1} \mathrm{kPa}^{-2}}$	0.05208	0.01106	4.71
k'_{3} , (mol _{C₂H₂} mol _{Pd} ⁻¹ s ⁻¹ kPa ⁻²)	8.352	2.158	3.87
k'_{4} , (mol _{C₂H₂} mol _{Pd} ⁻¹ s ⁻¹ kPa ⁻²)	44.38	5.16	8.61
k'_{5} , $(mol_{C_4} mol_{Pd}^{-1} s^{-1} kPa^{-3})$	566.5	56.4	10.1
$K_{C_{0}H_{0}}^{A}$ (kPa ⁻¹)	63.92	3.37	19.0
$K_{C_0H_0}^{E^{2-12}}$ (kPa ⁻¹)	22.23	2.48	8.96
$K_{E_{\alpha}H_{\alpha}}^{\tilde{E}_{\alpha}^{2}}$ (kPa ⁻¹)	0.01108	0.00323	3.43

Tableau II-4 : Valeurs des paramètres cinétiques du modèle développé par Borodzinski et Cybulski [35]

Le modèle cinétique développé ici est très détaillé et trois sites actifs sont utilisés afin de bien simuler les résulats. En fonction des conditions opératoires utilisées lors de nos manipulations et des résultats obtenus, ce modèle pourra être modifié.

II.3 Etude de la réaction en régime transitoire

Quelques études de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène en régime transitoire ont déjà été réalisées. Cider et Schöön [37] [31] ont notamment étudié l'impact de pulses de CO et d'acétylène. L'énergie d'adsorption du CO est plus faible que celle de l'acétylène mais est plus importante que celle de l'éthylène. Cette différence d'énergie explique son utilisation industrielle comme agent sélectivant de la réaction. Par conséquent, des pulses d'acétylène devraient désorber le CO, et des pulses de CO devraient désorber l'éthylène.

Le schéma simplifié du banc de manipulation utilisé par Cider et Schöön est en Figure II-7. Le régime transitoire est induit par des pulses en entrée du réacteur. Une DTS permet de montrer que le réacteur se comporte comme un réacteur idéal.



Figure II-7 : Banc de manipulation utilisé par Cider et Schöön [37]



Figure II-8 : Cider et Schöön [37] : Réalisation d'un pulse d'acétylène puis addition de CO pendant 2h

Lors de leur étude, un pulse d'acétylène puis un ajout de CO sont successivement réalisés en entrée de réacteur. Le flux d'entrée est composé d'éthylène et de H₂ (Figure II-8).

A la suite du pulse d'acétylène, il est constaté une rapide augmentation de la quantité d'éthylène et d'éthane en sortie du réacteur puis un retour aux conditions initiales très rapide.

Cela montre une adsorption, désorption et réaction de surface très rapides. A la suite de l'ajout continu de CO pendant 2h, il est observé une diminution de la quantité d'éthylène hydrogéné mais cette quantité n'est jamais nulle. Quand l'ajout de CO est arrêté, le système met un certain temps à reprendre les mêmes niveaux de fonctionnement qu'avant le pulse (2,5h). Cela montre que la désorption du CO est un processus long. La manipulation confirme aussi qu'un pulse de CO a pour effet une inhibition sur la réaction d'hydrogénation de l'éthylène.

Ce type de manipulation en régime transitoire permet de mettre en évidence des vitesses d'adsorption/désorption. Suite à l'ajout d'un pulse de C₂H₂, la réponse du système est très rapide alors qu'un ajout de CO induit une réponse beaucoup plus lente du système. Ainsi, l'expérimentation en transitoire permet de mettre en évidence les réactions les plus lentes/rapides.

Un autre aspect intéressant des manipulations réalisées est le remplacement de l'éthylène par du propène. En effet, durant la réaction d'hydrogénation de l'acétylène, il est difficile de savoir si l'éthane formé provient de l'éthylène déjà présent dans le mélange réactionnel initial ou bien s'il provient de l'acétylène hydrogéné. Le remplacement de l'éthylène par du propène permet de discerner ces deux possibilités.

La Figure II-9 montre les résultats obtenus par Cider et Schöön [37] suite à une manipulation où un pulse d'acétylène est réalisé dans un mélange composé de C₃H₆, H₂ et CO.



Fig. 4. Outflow composition from the reactor with the inflow: 3% $C_{g}H_{6}$, 12% H_{2} , 12 ppm CO and a pulse of 3% $C_{g}H_{g}$ for a period of 12 s. Catalyst 0.7 g Pd/ α -Al_2O_{3*} temperature 30°C, pressure 1 bar, and flow-rate 290 μ mol/s.



D'après les auteurs, l'éthane est formé en très faible quantité lors de cette expérience. Les résultats montrent la formation de propane à la suite du pulse d'acétylène et une diminution de la quantité de propène dans le mélange. Cela montre que l'éthane produit dans le graphique de la Figure II-9 est produit par l'éthylène et non pas l'acétylène.

Ce remplacement de l'éthylène par du propène pourra être utilisé lors des manipulations afin de discerner des étapes réactionnelles. Cela ne pourra cependant pas être utilisé pour définir des vitesses de réaction puisque le propène et d'éthylène ne s'adsorbent pas et ne réagissent pas aux mêmes vitesses.

II.4 Conclusion

Le mécanisme sélectionné pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène par un catalyseur Pd/Al₂O₃ prend en compte deux sites actifs différents. Un premier site actif A sur lequel s'adsorbe l'acétylène et un site actif E sur lequel s'adsorbent compétitivement l'acétylène et l'éthylène. Sur ce mécanisme réactionnel, Borodzinski et Cybulski [35] ont identifié les différentes étapes élémentaires ainsi que les vitesses globales de production/consommation du C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆.

Au vue de la méthodologie précédemment expliquée, ces étapes élémentaires seront réutilisées dans le code. Des manipulations en stationnaire seront réalisées afin d'avoir une première estimation des paramètres micro-cinétiques de ces étapes. Un ajustement des étapes proposées pourra être réalisé si besoin. Des manipulations en transitoire seront ensuite réalisées. Elles devraient permettre d'affiner le modèle micro-cinétique précédemment développé.

Cependant, cette estimation paramétrique ne peut se faire sans une bonne compréhension de l'hydrodynamique du banc de manipulation et sans un code adéquat de réacteur. La partie suivante décrit les outils développés pour modéliser le banc de manipulation en transitoire.

III Présentation du banc de manipulation et développement du modèle de réacteur

Les parties précédentes ont permis de définir le type de manipulations à réaliser lors de cette thèse. Dans un premier temps, une étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène en régime stationnaire sera réalisée afin d'avoir une première estimation des paramètres cinétiques des étapes élémentaires de la réaction. Ensuite, une étude de la réaction en régime transitoire sera réalisée afin de confirmer/préciser ces paramètres. Une comparaison entre les informations obtenues par les deux méthodologies sera effectuée. Le régime transitoire sera obtenu en imposant des oscillations périodiques de concentration en entrée du réacteur.

Le régime dynamique est utilisé afin de rechercher des paramètres cinétiques correspondant à la réaction étudiée. Afin d'obtenir une cinétique intrinsèque, une distribution de temps de séjour devra être réalisée afin de bien différencier l'hydrodynamique de la cinétique. Un modèle de réacteur dynamique devra donc être mis en place. De plus, afin de pouvoir suivre l'évolution des composants au cours de la réaction, un système analytique rapide et capable de différencier les différents produits de la réaction devra être mis en place. Un système permettant de réaliser des oscillations de concentration devra aussi être installé sur le banc de manipulation.

Pour finir, la méthode de génération d'oscillations périodiques repose sur l'étude du gain et du déphasage des signaux. Ce sont deux informations qui ne sont pas données par un modèle de réacteur classique en dynamique. Par conséquent, une méthodologie d'analyse fréquentielle permettant d'obtenir ces deux paramètres devra être mise en place.

III.1 Description du banc de manipulation

III.1.1 Montage expérimental

Le schéma de la Figure III-1 représente le montage expérimental. Le banc de manipulation est simplifié pour éviter les volumes morts. Deux circuits sont utilisés (notés circuit 1 et 2 sur la figure). Deux vannes quatre voies permettent de faire les liens entre ces deux circuits. Une rotation d'une vanne quatre voies permet de changer la configuration du banc de manipulation. Cela permet de court-circuiter le réacteur si besoin. Ainsi, la composition du mélange peut être connue sans réaction et avec réaction. Sur les deux circuits sont disposés six débitmètres massiques permettant le mélange de gaz. Selon les tests réalisés, tous les débitmètres ne sont pas nécessairement utilisés.



Figure III-1 : Schéma du banc de manipulation

Le réacteur est chauffé par un four ou un bain thermostaté. Sur chacun des deux circuits, deux des six débitmètres massiques sont contrôlés par un signal 0-5V généré par un logiciel informatique (LabView). Ce sont ces débitmètres qui permettent de générer des oscillations. Le logiciel est fait de telle façon qu'il est possible de faire fonctionner ces débitmètres en stationnaire et en dynamique. Par conséquent, pour les manipulations, les débitmètres seront utilisés en stationnaire jusqu'à obtention de l'équilibre, puis les oscillations seront réalisées. Le logiciel permet de plus de spécifier la fréquence des oscillations, le nombre d'oscillations souhaité et l'amplitude de ces oscillations. Les oscillations générées sont en opposition de phase. Cela permet de conserver un débit volumique constant dans le réacteur et dans les lignes. Une pression constante peut ainsi être maintenue. L'analyse en ligne est réalisée par un spectromètre de masse quadripolaire et/ou un infrarouge dont les spécificités seront détaillées dans la partie suivante.

III.1.2 Analyses des composés de la réaction

Lors de l'étude en régime dynamique, il est nécessaire d'avoir un analyseur possédant une fréquence d'acquisition très élevée. En effet, plus l'intervalle de temps entre deux acquisitions est petit et plus les évolutions des perturbations seront détectées avec précision. Prenons par exemple le cas présenté en Figure III-2. Un signal de fréquence 0,3Hz sous la forme d'une fonction cosinus est tracé (période de 3,4 secondes). Deux temps de détection du signal ont été choisis pour tracer ce même signal. Avec un temps de détection de 0,2 seconde, le signal est précis et représente bien les oscillations. Avec un temps de détection plus important (1,5 seconde), le signal est coupé. Les oscillations normalement périodiques et de mêmes amplitudes sont mal représentées. Il est alors difficile de déterminer l'amplitude et la fréquence du signal. C'est pour cela qu'il convient, en régime dynamique, d'utiliser des analyseurs très rapides ayant une fréquence d'acquisition d'un ordre de grandeur plus grand que la fréquence de la perturbation étudiée.



Figure III-2 : Evolution d'un signal arbitraire périodique de fréquence 0.3Hz pour deux temps d'acquisition.

Cependant, afin d'obtenir une haute fréquence d'acquisition sur l'analyseur, il est souvent nécessaire d'avoir une résolution plus faible. Un compromis entre la vitesse d'acquisition et la précision de l'analyse sera donc recherché.

III.1.2.1 Analyse par spectrométrie de masse

Sur le banc utilisé, un spectromètre de masse quadripolaire est utilisé (IPC 400 – INFICON). Un temps de séjour de 8ms par fragment est programmé. Les meilleures fréquences d'acquisition de ce spectromètre de masse sont de 5 à 10Hz, ce qui correspond à 5-10 points par seconde. Cette fréquence dépend du nombre de fragment m/z que l'on souhaite obtenir et du rapport signal sur bruit désiré. Cette fréquence d'acquisition permet d'enregistrer des oscillations à basse fréquence (inférieure à 1Hz). Cependant, en spectrométrie de masse, la quantification en acétylène, éthylène et éthane est complexe en raison du recoupement de la majorité de leurs fragments m/z. Ce problème est illustré par la Figure III-3.



Figure III-3 : Comparaison entre les pics m/z de l'acétylène, éthylène et éthane en spectrométrie de masse. [38] [39] [40] (Bibliothèque NIST)

Les fragments m/z, obtenus en spectrométrie de masse (bibliothèque NIST) de la Figure III-3, montrent un recoupement entre l'acétylène, l'éthylène et l'éthane sur la quasi-totalité des fragments m/z. Des tests en régime stationnaire ont quand même été mis en place afin de savoir si dans les conditions réactionnelles voulues, une différenciation entre l'acétylène, l'éthylène et l'éthane était possible. Cette étude est présentée en Figure III-4. Un premier test sans réaction (dans le by-pass) est comparé au test dans le réacteur.



Réaction d'hydrogénation de l'acétylène

Figure III-4 : Analyse par spectrométrie de masse des produits de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène. Composition d'entrée : 4,0%mol C₂H₂ ; 77,3%mol C₂H₄ ; 5,0%mol H₂ ; 13,7%mol d'argon, four à 87°C, 1g de catalyseur Pd/Al₂O₃ à 0,05%pds sous forme de billes (En rouge : analyse en sortie de by-pass ; et en bleu : analyse en sortie de réacteur) Débit total : 160mL.min⁻¹ Comme le montre la Figure III-4, la sensibilité du spectromètre n'est pas suffisante. La consommation de l'hydrogène est visible (pic m/z à 2). Cependant, malgré une consommation de la moitié de l'hydrogène, aucun effet n'est visible sur la consommation d'acétylène. Sur le pic m/z à 30, un changement entre le by-pass et la réaction est visible. Il est sans doute lié à la production d'éthylène et également à la production d'éthane. Cependant cette détection est dans la limite de sensibilité de l'appareil. Les consommations d'acétylène/éthylène/éthane ne seront donc pas quantifiables. Un autre système analytique devra donc être utilisé. Le fragment m/z à 40 correspond à l'argon.

III.1.2.2 Analyse infrarouge

Afin de pouvoir détecter les consommations/productions de l'acétylène/éthylène/éthane, des tests sur un analyseur infrarouge classique ont été réalisés (Bruker Tensor 27 FT-IR, trajet optique 10cm // volume de la cellule 25mL). La Figure III-5 présente les spectres infra-rouges théoriques de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane.



Figure III-5 : Comparaison entre les pics de l'acétylène, éthylène et éthane en spectrométrie infra-rouge [41] [40] et [42] (Bibliothèque NIST)

Un léger recoupement des pics est observé mais une analyse est sans doute possible sur des parties de spectre et sur des signaux isolés. La même manipulation d'hydrogénation de l'acétylène que celle réalisée et analysée par spectrométrie de masse a été réalisée. L'analyse infrarouge est en Figure III-6.



Figure III-6 : Analyse par Infrarouge des produits de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène. (Composition d'entrée identique à la Figure III-4 : 4,0%mol C₂H₂, 77,3%mol C₂H₄, 5,0%mol H₂, 13,7%mol d'argon, four à 87°C, 1g de catalyseur Pd/Al₂O₃ à 0,05%w sous forme de billes) Débit total : 160mL.min⁻¹

Les résultats de la manipulation (Figure III-6) montrent qu'il est possible d'observer par analyse infrarouge la consommation d'acétylène, comme illustré sur le zoom correspondant à une longueur d'onde comprise entre 660 cm⁻¹ et 815 cm⁻¹. Il est aussi possible de détecter cette consommation sur les pics 1249-1406 cm⁻¹ et 3206-3361 cm⁻¹. La formation d'éthane est aussi visible (en faible quantité) pour une longueur d'onde comprise entre 2906 et 2696 cm⁻¹.

Par conséquent, l'analyse infrarouge est une analyse intéressante pour l'étude de l'hydrogénation sélective de l'acétylène. Lors d'une utilisation standard d'un spectromètre infrarouge, des cellules à gaz de volumes importants sont utilisées. ThermoFisher propose par exemple classiquement des cellules de 2 mètres et 10 mètres de volume respectif 200mL et 2L [43]. Ce type de cellule est adapté pour des études en régime stationnaire. Cependant, dans le cas d'étude en régime dynamique, il faut que le temps de renouvellement de la cellule soit inférieur au temps caractéristique de la perturbation réalisée.

Le Tableau III-1 présente une estimation des temps de passage dans des cellules infrarouge présentes dans le commerce.

Cellule	Cellule de 2m	Cellule de 10m
Volume de la cellule	2.10 ⁻⁴ m ³	2.10 ⁻³ m ³
Temps de séjour dans la cellule	60 secondes	600 secondes

Tableau III-1 : Estimation des temps de passage dans différentes cellule à gaz infrarouge pour un débit de 200mL/min

Les temps de passage dans les cellules commerciales (2m et 10m) sont trop élevés. Il sera impossible de suivre des perturbations dont la période est inférieure à respectivement 60 et 600 secondes (pour un débit en entrée de 200mL/min). Dans ces cellules, il faudrait donc un débit beaucoup trop important pour pouvoir espérer une utilisation en régime dynamique. En effet, en utilisant une fréquence d'oscillation de 0,1Hz (ce qui est la plus petite fréquence utilisée dans notre cas), la période d'une oscillation est de 10 secondes. Cela est déjà trop rapide pour être détecté par une cellule de 2m. Ces deux types de cellule ne sont donc pas adaptés à notre étude.

Par conséquent, un infrarouge sur mesure a été réalisé par ThermoFisher pour notre banc de manipulation. Cet équipement est doté d'une cellule sous forme d'un « light pipe ». Le volume à l'intérieur de la cellule est très faible : 15cm de longueur pour un diamètre de 1mm (120µL) ce qui permet d'avoir une fréquence de renouvellement du gaz très importante. Un schéma simplifié du light pipe est en Figure III-7.



Figure III-7 : Schéma simplifié du light-pipe

Un mode d'acquisition très rapide (High speed real time) est de plus utilisé afin d'avoir une fréquence d'acquisition importante. Dans ce mode, la fréquence d'acquisition pour l'analyse d'un composé avec une résolution de 8cm⁻¹ est de l'ordre de 50Hz. Le temps de séjour dans la cellule est dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Estimation du temps de passage dans le light-pipe toujours pour un débit de 200mL/min

Cellule	Cellule light-pipe	
Volume de la cellule	11,8.10 ⁻⁶ m ³	
Temps de séjour dans la cellule	36 ms	

L'analyseur infrarouge utilisé est montré en Figure III-8.



Figure III-8 : Photo de l'infrarouge light pipe

Le temps de passage dans le light-pipe est suffisamment faible pour pouvoir enregistrer des perturbations dont la période caractéristique est inférieure à 36ms (pour des débits de 200mL/min). Par conséquent, la génération de signaux de fréquence comprise entre 0,1Hz et 2Hz peut être réalisée sur le banc car le temps de réponse du light-pipe est plus court que la période des oscillations (périodes respectives de 10s et 0,5s).

Un autre paramètre qu'il faut prendre en compte lors de l'analyse est la fréquence d'acquisition de l'analyseur. En effet, si le temps de séjour dans la cellule infrarouge doit être le plus faible possible, il faut aussi que la fréquence de l'analyseur permette de suivre la perturbation. Afin de détecter au mieux les oscillations, il est souhaitable d'avoir une grande fréquence d'acquisition. Dans notre cas, cela se fait par l'acquisition d'un unique scan (un scan contenant toutes les informations énergétiques sur toutes les fréquences produites par l'infrarouge). Or plus le nombre de scan est élevé, meilleure est la précision de l'analyse. Cela permet aussi de réduire le bruit de fond. Cependant, cela prend aussi plus de temps, ce qui n'est ici pas souhaitable. Par conséquent, dans notre méthode, un seul scan est réalisé. Afin d'augmenter la vitesse d'acquisition, il est aussi possible de jouer sur la résolution de l'analyse. De même, plus la résolution est grande et plus le temps d'analyse est important. Dans notre cas, on travaille en mélangeant quatre gaz qui sont assez bien séparés. On peut donc se permettre d'avoir une résolution de 8cm⁻¹. La Figure III-9 montre un pic comprenant l'acétylène et l'éthylène pour différentes résolutions.



Figure III-9: Spectre infrarouge d'un mélange de 1.2% C₂H₂, ≈23% C₂H₄ à 1 cm⁻¹, 4 cm⁻¹, 8 cm⁻¹

Afin de connaitre les proportions en éthylène, éthane et acétylène dans le mélange réactionnel, des calibrations ont été réalisées pour différentes concentrations en réactifs. La configuration « tail-end » est utilisée lors de l'étude de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène. Par conséquent, la calibration a été faite sur des plages de concentration proches de ces conditions. Le logiciel TQ Analyst (version 9) a été utilisé pour cette calibration. Une méthode « Partial least square » a été employée pour une longueur de signal constant.

Les incertitudes sur les mesures dues à la calibration sont regroupées dans le Tableau III-3.

Composé	Incertitude pour une résolution de 8cm ⁻¹
C_2H_2	±0.013 %mol
C ₂ H ₄	±0.30 %mol
C ₂ H ₆	±0.06 %mol
CF ₄	±0.12 %mol

Tableau III-3 : Incertitudes de l'analyse infrarouge sur les composés de la réaction étudiée.

Pour d'autres études loin des conditions « tail-end », d'autres calibrations ont été réalisées. Les ordres de grandeurs des incertitudes sont proches.

Sur l'infrarouge, il n'est pas possible de détecter tous les gaz. Il sera par exemple impossible de suivre l'hydrogène, l'argon et l'azote. Par conséquent, le spectromètre de masse pourra être utilisé en complément bien qu'il ne permette pas de suivre toutes les fréquences souhaitées comme cela est montré dans la partie suivante.

III.1.3 Influence du système analytique sur les oscillations

Les éléments présents sur le banc de manipulation peuvent contribuer à atténuer l'amplitude des signaux. Des tests ont été réalisés afin de connaitre l'influence des systèmes analytiques sur les oscillations. Pour cela, l'infrarouge et le spectromètre de masse sont utilisés en série sur le banc de

manipulation. La Figure III-10 montre les résultats obtenus pour deux tests de composition identique à 0,1 et 0,6Hz analysés par la spectrométrie de masse et par l'infrarouge.



Figure III-10 : Evolution de la fraction molaire en C₂H₄ pour des fréquences de 0,1Hz et 0,6Hz analysée par infrarouge et spectrométrie de masse.

Pour une fréquence de 0,1Hz les signaux des deux analyses se superposent. Cependant, pour une fréquence de 0,6Hz, une forte diminution du signal de sortie analysé par le spectromètre de masse est observée, ce qui rend impossible le suivi du signal. En effet, seule une faible fraction du débit (environ 15 ml/min quel que soit le débit total utilisé) est pompée à travers un capillaire de 1,5m (diamètre interne de 100 µm) puis passe au travers d'un orifice de 25 µm pour rejoindre la chambre sous vide du spectromètre. La pression chute fortement (de 1 bar à 10⁻⁵ mbar). La filtration du signal appliqué aux oscillations lors d'analyse à trop haute fréquence est attribuée à ce prélèvement de gaz et au trajet effectué pour être analysé.

A l'inverse, dans le cas de l'infrarouge, tout le débit circule dans la cellule qui est à une pression similaire à celle du banc de manipulation. L'amplitude diminue légèrement par rapport au test à 0,1Hz mais il est toujours possible de suivre les oscillations.

III.2 Modélisation du banc de manipulation

La partie précédente a permis de décrire le banc de manipulation et le système analytique utilisé afin de suivre l'évolution des composés de la réaction au cours du temps. Une fois que les manipulations seront réalisées, un modèle de réacteur devra être utilisé afin d'extraire les données des manipulations. La partie suivante décrit la modélisation mise en place. Ce modèle sera aussi utilisé pour caractériser l'hydrodynamique du circuit.

III.2.1 Mise en place du modèle

Comme énoncé précédemment, les éléments du banc de manipulation peuvent avoir un impact sur le signal de sortie. Par conséquent, le modèle doit prendre en compte le système depuis la sortie des débitmètres jusqu'au système d'analyse. Le modèle du banc a été réalisé en décrivant le système par une combinaison de plusieurs types d'éléments :

- Des lignes
- Des nœuds
- Le réacteur

Le Tableau III-4 résume les différents types de fonctions utilisées pour décrire les connexions dans le système. Chaque connexion est décrite par une fonction dans le modèle.

	Ligne	Nœud 1	Nœud 2	Té 1	Té 2	Té 3	Réacteur
Connexions	••	·↓ ↓		• • • • •	$\xrightarrow{\downarrow}$	• < • > •	*
Entrée et sortie	1 entrée 1 sortie	2 entrées 1 sortie	1 entrée 2 sorties	3 entrées 1 sortie	2 entrées 2 sorties	1 entrée 3 sorties	1 entrée 1 sortie

Tableau III-4 : Type de connexions créées pour le modèle du banc

La Figure III-11 montre la transcription d'un exemple de système réactionnel en une succession d'éléments pris en compte dans le modèle.



Figure III-11 : En haut : exemple d'un schéma simplifié de banc, en bas : transcription en éléments pris en compte par le modèle. Chaque ligne est caractérisée par un diamètre et une longueur. Deux lignes connectées mais de diamètre différent seront donc simulées par deux lignes différentes comme les lignes 3, 4 et 5 de la Figure III-11.

III.2.2 Bilans matières

La partie suivante décrit les bilans matières dans chacun des éléments du modèle. Ils sont écrits en transitoire c'est-à-dire que les termes d'accumulations sont pris en compte.

Pour les lignes:

Pour modéliser les lignes du banc, un modèle « Piston + Dispersion axiale » a été utilisé (Équation III-1). Le flux d'entrée est composé d'un flux convectif et d'un flux dispersif.

Bilan massique pour chaque composé :

Équation III-1

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

L'écoulement dans les tubes est laminaire. La corrélation de Arris [44] a été utilisée pour calculer les coefficients de dispersion axiale dans les tubes. Un rappel de cette corrélation est donné en Équation III-2.

$$D = D_m + \frac{v^2 d_t^2}{192D_m}$$
 Équation III-2

Bilan matière dans le réacteur :



Les bilans matières doivent être réalisés pour chaque espèce, dans les trois phases:

- gaz
- film
- réseau poreux du grain de catalyseur

Figure III-12 : Schéma des différentes phases à prendre en compte lors de la réalisation du bilan matière

Le réacteur est supposé isotherme. Les limitations de transfert interne et externe sont prises en compte.

Bilan matière des constituants i dans la phase gaz :

Hypothèses :

- D^g_{ax} est indépendant de la longueur du réacteur z
- ε_g est pris comme une moyenne de la porosité du lit catalytique sur l'axe z.

Dans la phase gaz, les composés sont transportés par convection mais aussi par le rétromélange. Les entrées et les sorties de ce bilan matière prennent donc en compte ces deux phénomènes. Le terme source du bilan prend en compte le transfert de la phase gaz vers le film caractérisé par un coefficient de transfert gaz/solide k_{gs} et une force motrice (différence de concentration de l'espèce en phase gaz et celle à la surface du solide). Ce bilan matière est réalisé pour chaque composé (noté i). L'équation bilan décrivant la phase gaz est donnée par l'Équation III-3.

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_i^g}{\partial t} = D_{ax}^g \varepsilon_g \frac{\partial^2 C_i^g}{\partial z^2} - \frac{\partial \left(v_{sg} C_i^g\right)}{\partial z} - \frac{k_{gs} (1 - \varepsilon_g) \left(C_i^g - C_i^s\right)}{L_c}$$
Équation III-3

Le bilan matière présenté en Équation III-3 doit respecter l'équation d'état suivante : $\sum C_i^g = \frac{P_t}{RT}$ En sommant l'Équation III-3 pour toutes les espèces et en introduisant l'équation d'état, une Équation III-4 est obtenue décrivant la variation de la vitesse superficielle du gaz.

$$\frac{\partial \left(\frac{v_{sg}}{T}\right)}{\partial z} = D_{ax}^g \varepsilon_g \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{T}\right)}{\partial z^2} - \frac{R}{P_{tot}} \sum_i \frac{k_{gs} \varepsilon_s (C_i^g - C_i^s)}{L_c}$$
Équation III-4

Le coefficient de transfert externe est déterminé par le nombre de Sherwood estimé par la corrélation de Yoshida (Équation III-6) [45].

Pour Re > 190 : $Sh = 0.983Re^{0.59}Sc^{1/3}$ Pour Re < 190 : $Sh = 1.66Re^{0.49}Sc^{1/3}$

L'utilisation du nombre de Sherwood dans l'estimation du coefficient de transfert gaz/solide nécessite la détermination du coefficient de diffusion moléculaire binaire. Pour cela, la corrélation de Fuller a été utilisée [46].

Le terme de dispersion axiale dans le réacteur est déterminé par le nombre de Peclet. La corrélation de Gunn est utilisée pour calculer ce nombre [45].

Bilan matière des composés i dans le film :

Le terme source dans le film comprend le transfert des réactifs entre la phase gaz et le film déjà mentionné dans le bilan matière de la phase gaz. Un autre terme source correspondant au transport diffusif des espèces du film vers la couche interne du grain en surface doit également être pris en compte. Le terme d'accumulation dans le film dépend de l'épaisseur du film qui peut être estimé par le rapport de la diffusion moléculaire sur le coefficient de transfert. Du fait de la dynamique rapide du film, le terme d'accumulation est très petit.

$$\frac{D_m}{k_{gs}} \frac{\partial C_i^s}{\partial t} = k_{gs} \left(C_i^g - C_i^s \right) - D_{eff} \left. \frac{\partial C_i^p}{\partial r} \right|_{r=Rp}$$
Équation III-6

Bilan matière pour chaque composé i dans la particule de catalyseur :

Dans le grain, le transport des espèces se fait uniquement par diffusion. Ce bilan a été écrit pour une particule sphérique (c'est la forme de grain utilisée dans ce travail).

Bilan sur les sites actifs

 $\varepsilon_{p} \frac{\partial C_{i}^{p}}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^{2}} \frac{\partial \left[r^{2} \frac{\partial^{2} C_{i}^{p}}{\partial r} \right]}{\partial r} + \sum_{i} \mu_{ij} r_{Kj} \rho_{s}$

Sur les sites actifs, il n'y a ici pas de terme d'entrée, sortie ni de transport. On est ici purement cinétique.

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_j \mu_{ij} r_{Kj}$$

Mise en place des oscillations

Le modèle décrit précédemment ne prend pas en compte les oscillations que l'on souhaite créer en entrée de réacteur. Il convient donc d'y ajouter un terme comprenant la perturbation. Les oscillations

sont simulées par des fonctions sinus en opposition de phase présentées en Équation III-9 et Équation III-10.

Réactif
$$F_i = F_{i,moy} + F_{amp} \sin(2\pi f t + \phi_i)$$
 avec $\phi_i = \pi$ Équation III-9Traceur $F_i = F_{i,moy} + F_{amp} \sin(2\pi f t + \phi_i)$ avec $\phi_i = 0$ Équation III-10

Avant de simuler les oscillations, on s'assure que le régime stationnaire est établi.

III.2.3 Schéma du banc de manipulation modélisé

Le simulateur a été réalisé de manière à suivre le schéma du banc, élément par élément (Figure III-13). Il prend en compte toutes les lignes et les nœuds soit : 32 lignes, 10 nœuds de type 1 et 1 nœud de type 2.



Figure III-13 : Schéma complet du banc en prenant en compte toutes les lignes présentes sur le circuit.

Dans un premier temps, un schéma numérique explicite en temps a été utilisé. Les dérivées spatiales ont été estimées par la méthode d'Euler. La mise en place de ce schéma dans le code est assez simple mais nécessite un pas de temps très petit ce qui alourdit considérablement le temps de calcul.. Pour réduire le temps de calcul sans dégrader la stabilité de la résolution numérique, la méthode de Runge Kutta à l'ordre 4 a été utilisée. L'erreur engendrée est de l'ordre o(h⁵), h étant le pas de temps [47]. Cette méthode nécessite un nombre de calculs intermédiaires plus important. De ce fait, la diminution du temps de calcul reste faible.

Enfin, le solveur LSODE a été utilisé. Cette méthode d'intégration utilise un schéma prédicteurcorrecteur et nécessite l'estimation de la matrice Jacobienne. Ce solveur permet de réduire considérablement le temps de calcul. Néanmoins, la taille maximale du système d'équations est limitée (environ 40000 équations).

En prenant en compte toutes les lignes du banc de manipulations, le pas de discrétisation spatial a été choisi pour limiter le nombre d'équations discrètes à résoudre tout en subissant une diffusion numérique acceptable.

La simulation du montage a été simplifiée très nettement en regroupant certaines lignes. Cela permet de diminuer le temps de calcul. Le circuit simplifié est représenté en Figure III-14.



Figure III-14 : Simplification de la lecture du banc dans la simulation

Le modèle développé précédemment permet de simuler les oscillations réalisées sur le banc de manipulation. L'état de l'art a montré que les paramètres cinétiques sensibilisaient le décalage de phase et le gain pour une gamme de fréquence donnée. Pour estimer le gain et le déphasage il a fallu développer une méthode de résolution du modèle de réacteur dans l'espace des fréquences. Ceci est expliqué en détail dans le paragraphe suivant.

III.3 Développement des méthodes d'estimation du déphasage et du gain

Lorsque le modèle de réacteur est relativement simple, il est possible d'obtenir des expressions analytiques du déphasage et du gain après linéarisation de celui-ci dans le domaine complexe. A partir de ces expressions, il est assez aisé de remonter directement aux paramètres cinétiques. Cependant lorsque le modèle de réacteur est plus complexe, la résolution analytique du modèle linéarisé dans le domaine complexe devient titanesque. Une alternative consiste à résoudre le modèle linéarisé numériquement. Le gain et le déphasage calculés sont alors comparés à ceux déterminés expérimentalement. Seule une optimisation permet alors de déterminer les paramètres cinétiques correspondant au meilleur ajustement entre les valeurs calculées et expérimentales.