

Régime transitoire et régime permanent en modélisation cinétique

Le chapitre 1 a pour objectif de comparer les méthodes cinétiques en régime stationnaire et en régime transitoire. Cela doit permettre de déterminer les avantages et inconvénients des deux méthodologies. Dans ce chapitre, différentes approches transitoires seront évoquées et une méthode sera choisie lors de cette thèse.

I.1 Les modèles cinétiques

Les modèles cinétiques de systèmes chimiques catalysés par un solide sont généralement construits à partir d'un schéma réactionnel d'étapes élémentaires.

Une première approche consiste à réduire ces modèles [2] en considérant une étape cinétiquement déterminante (les autres étant considérées à l'équilibre thermodynamique). Ces hypothèses permettent de diminuer le nombre de constantes cinétiques à estimer. L'approche utilisant l'hypothèse d'une étape cinétique déterminante est très bien illustrée par Sarup et al. [3] pour la modélisation cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch. Dans leur travail, six étapes cinétiquement déterminantes possibles ont été identifiées. Ces étapes ont été formalisées par un modèle Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Ensuite des comparaisons entre ces différents modèles et les expériences ont été réalisées. Les meilleures comparaisons déterminent les étapes cinétiquement déterminantes les plus probables. La vitesse globale de réaction est ensuite déterminée à partir du schéma d'étapes élémentaires en considérant l'étape cinétiquement déterminante identifiée précédemment. Dans leur cas, deux modèles permettent de simuler les manipulations de manière correcte. Le premier modèle correspond à l'hydrogénation du CO adsorbé. Le deuxième modèle proposé est composé de deux étapes limitantes : la première réaction d'hydrogénation d'un atome de carbone adsorbé ainsi que la première hydrogénation d'un atome d'oxygène. Dans l'établissement de ces modèles cinétiques, les tests sont effectués sur des plages de données, cependant si la composition du gaz à l'entrée du réacteur sort de ces plages de conditions, le modèle développé n'est plus garanti. On voit clairement la faiblesse de tels modèles qui peuvent nécessiter un changement de loi de vitesse lorsque l'environnement du catalyseur change.

Une seconde approche consiste à prendre en compte toutes les étapes élémentaires sans hypothèses d'étape cinétiquement déterminantes. Elle est généralement connue sous le nom de micro-cinétique. De nombreux auteurs de la littérature, [4] et [5], défendent ce type de modélisation en montrant qu'ils peuvent ainsi décrire le comportement catalytique quel que soit l'environnement du

catalyseur. C'est le cas du modèle cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch développé par Visconti et al. [6]. La micro-cinétique manque souvent d'informations détaillées sur les réactions élémentaires au niveau d'un site actif. En effet la barrière énergétique à franchir dépend essentiellement de la probabilité de former tel ou tel complexe activé. La méthode souffre aussi d'un manque de lien avec les caractéristiques du catalyseur (type et taille des cristaux, dispersion...).

La réalisation d'un modèle micro-cinétique apporte plus de précisions par rapport aux modèles classiques visant à déterminer l'étape cinétiquement déterminante. Cependant, le développement de ces modèles en régime permanent nécessite un grand nombre d'expériences permettant de sensibiliser toutes les étapes. Cette méthodologie est par conséquent longue et fastidieuse. L'utilisation du régime transitoire peut alors être une bonne alternative pour acquérir des données expérimentales en réduisant le nombre d'expériences à réaliser.

1.2 Acquisition des données cinétiques

1.2.1 Approche classique en régime stationnaire

L'approche classique des études cinétiques se réalise en régime permanent. Des mesures à l'état stationnaire sont réalisées en changeant un paramètre à la fois comme la température, la pression, la composition... jusqu'à ce que tout le domaine de conditions opératoires soit couvert. En dehors de ce domaine d'étude, la validité du modèle cinétique obtenu n'est plus garantie.

Lors des études en régime permanent, la réalisation de plusieurs expériences à différents niveaux thermiques permet de sensibiliser l'activité catalytique vis-à-vis de la température et de remonter ainsi à une valeur d'énergie d'activation. L'étude d'un système catalytique à différents niveaux de pression partielle de réactif permet en revanche d'avoir des informations sur l'ordre des réactions. L'interprétation des expériences réalisées en régime permanent permet d'estimer une vitesse globale de réaction qui est généralement celle de la réaction cinétiquement déterminante. Ces informations sont suffisantes pour pouvoir développer et dimensionner un réacteur industriel fonctionnant en régime stationnaire dans l'espace des conditions opératoires étudiées. Cependant, l'utilisation d'un tel modèle cinétique en dehors du domaine d'étude peut conduire à une prédiction erronée car l'étape cinétique déterminante a peut-être changé ou parce que d'autres réactions sont activées. De plus, les expérimentations à réaliser en régime permanent sont nombreuses et prennent du temps [7]. En effet, chaque point réalisé nécessite d'attendre la stabilisation du système

réactionnel. Limiter le nombre de tests en régime stationnaire conduit nécessairement à la réduction du modèle cinétique et à un accroissement de son imprécision.

Cependant, un avantage du régime stationnaire est que dans la réalisation des bilans matières, le terme d'accumulation est nul. Cela simplifie la résolution des équations à intégrer.

Nibbelke et al [8] étudient la cinétique de la réaction d'oxydation du CO sur un catalyseur de Pt/ γ - Al_2O_3 . Dans leur article, ils ont étudié la réaction en régime stationnaire.

Lors des manipulations, le domaine de conditions opératoires étudié se situe entre 436 et 503K, avec des pressions partielles d'entrée en CO et O_2 entre 0,12 et 8,3 kPa et des pressions partielles en CO_2 et H_2O situées entre 0 et 10 kPa. En dehors de ces conditions, le modèle cinétique développé n'a pas été vérifié.

Afin de déterminer la cinétique de la réaction, six schémas réactionnels d'étapes élémentaires ont été proposés. Ces schémas réactionnels proviennent de la littérature ou d'hypothèses prises en fonction des manipulations réalisées. Ces schémas sont en Figure I-1.

Elementary step	Reaction path						Step number
	A	B	C	D	E	F	
$CO + * \xrightleftharpoons[k_1^b]{k_1^f} CO^*$	σ_A	σ_B	σ_C	σ_D	σ_E	σ_F	(1)
$O_2 + * \xrightarrow{k_2^f} O_2^*$	1	1	1	1	0	0	(2-f)
$O_2^* \xrightarrow{k_2^b} O_2 + *$	0	0	1	1	0	0	(2-b)
$O_2^* + * \xrightarrow{k_3^f} 2O^*$	1	1	1	1	0	0	(3)
$O_2 + 2* \xrightarrow{k_4^f} 2O^*$	0	0	1	1	1	1	(4)
$CO^* + O^* \xrightarrow{k_{LH}} CO_2 + 2*$	2	0	2	0	2	0	(5)
$CO + O^* \xrightarrow{k_{ER}} CO_2 + *$	0	2	0	2	0	2	(6)
+-----+							
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$							

Figure I-1 : Schémas réactionnels de la réaction d'oxydation du CO proposés par Nibbelke et al. [8] avec σ les nombres stœchiométriques des schémas réactionnels proposés

Sur chacun des modèles réactionnels choisis, les vitesses de production du CO_2 ont été exprimées analytiquement. Cependant, afin de déterminer ces expressions, des hypothèses ont été posées. Par exemple, dans le schéma A, il est supposé que l'adsorption du CO est à l'équilibre et que la chimisorption de l' O_2 est l'étape cinétiquement déterminante. Ces hypothèses permettent de simplifier l'expression analytique de la production du CO_2 .

Ainsi les expressions des termes de production sont une fonction d'une constante cinétique, de la capacité du catalyseur, d'un coefficient d'équilibre d'adsorption et d'un ratio de pressions partielles (Équation I-1).

En exprimant les constantes cinétiques via l'équation d'Arrhenius, le terme de production s'écrit, pour chacun des six schémas réactionnels, sous la forme :

$$R_{w,CO_2} = A^{global} \exp\left(\frac{-E_a^{global}}{RT}\right) C_{nmf}(P_{CO}, P_{O_2}) [8]$$

Équation I-1

Le facteur pré-exponentiel et l'énergie globale ont été déterminés en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt. L'optimisation a été validée en utilisant le test statistique de Fisher.

Afin de pouvoir déterminer l'énergie d'activation globale de la réaction ainsi que le facteur pré-exponentiel global de la réaction, 129 expériences ont été effectuées en faisant varier séparément la pression partielle en CO, H₂ et O₂ et cela pour différentes masses de catalyseur, débits de réactif et températures.

Ils ont conclu que les schémas réactionnels A et B représentent mieux les résultats expérimentaux obtenus. Cependant, il n'est pas possible de déterminer laquelle des deux réactions est la plus probable. On ne peut donc pas, dans ce cas, différencier si la formation du CO₂ se fait via une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood ou de type Eley-Rideal.

Cependant, la simplification du modèle par la sélection d'une étape cinétiquement déterminante n'est pas le seul moyen de déterminer une vitesse de réaction. Il est aussi possible de développer un modèle micro-cinétique sur la base d'expériences réalisées en régime permanent. Dans leur étude, Visconti et al. [6] étudient la réaction de Fisher-Tropsch en régime stationnaire en passant par un modèle micro-cinétique. Dans leur cas, un mécanisme détaillé des étapes élémentaires a été défini puis les constantes d'équilibre et les constantes cinétiques ont été estimées en comparant le modèle avec les expériences. Dans cette étude, 46 expériences en régime stationnaire ont dû être réalisées pour 12 conditions opératoires. Chaque test a été réalisé plusieurs fois afin de vérifier que les manipulations soient répétables et que les conditions d'activité du catalyseur soient stables. De ce fait, le temps de manipulation nécessaire pour réaliser le programme expérimental est très important. Ces manipulations ont permis de déterminer les valeurs de 13 paramètres.

Il apparaît clairement que l'approche en régime permanent nécessite un grand nombre de manipulations et un temps d'expérimentation important. En effet, chaque point de mesure doit être pris à l'état stationnaire. Il faut donc attendre que la stabilité du système soit atteinte. La stratégie analytique est cependant relativement facile à mettre en œuvre puisqu'il n'y a pas de fréquence d'acquisition minimale à satisfaire. En effet, en régime transitoire, on souhaite enregistrer la réponse du système à l'introduction d'une perturbation. Pour ce faire, il faut que le temps d'acquisition soit inférieur à la durée de la perturbation et cela de manière à pouvoir suivre la perturbation correctement. Plusieurs points d'acquisition sur la perturbation sont donc nécessaires.

Toutefois, en régime stationnaire, il est difficile d'explorer toutes les conditions réactionnelles. En effet, l'élargissement d'une plage de température ou de pression, par exemple, nécessite un nombre d'expérimentations plus important. Afin d'optimiser les temps et les coûts de développement de catalyseurs et de procédés catalytiques, la tendance est de plus en plus orientée vers la diminution du nombre d'essais expérimentaux. C'est dans ce cadre que l'expérimentation en régime transitoire peut être une alternative puisqu'elle permet d'avoir plus d'informations dans un intervalle de temps équivalent [9].

1.2.2 Approche transitoire

1.2.2.1 Mode opératoire

Le régime transitoire consiste à perturber un paramètre d'état (température, pression, concentration...) d'un système réactionnel en réalisant, le plus souvent, des pulses, des échelons ou bien des oscillations [10]. Il faut que le paramètre changé ait un impact sur l'équilibre du système [10]. La Figure I-2 permet d'illustrer ces différentes perturbations dans le cas de changement de concentration.

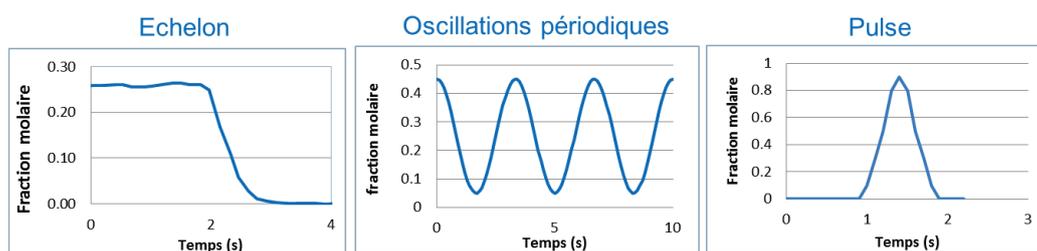


Figure I-2 : Illustration des différentes perturbations applicables sur la concentration d'un réactif.

Un avantage non négligeable de la réalisation de ces perturbations est que lors d'une manipulation, plusieurs conditions opératoires peuvent être explorées [7]. En effet, lors d'oscillations périodiques de concentration, le test est directement réalisé sur une plage de concentration. En régime permanent, il aurait été nécessaire de réaliser plusieurs manipulations différentes pour pouvoir couvrir la même plage de concentration.

Cependant, l'instauration d'un régime transitoire nécessite l'ajout de nouveaux équipements par rapport au régime stationnaire. En effet, il faut se doter d'un appareil ou d'un système de contrôle permettant de générer un stimulus (pulse, échelon ou bien oscillations) [7]. De plus, il est nécessaire d'avoir un système d'analyse rapide, c'est-à-dire que le temps d'acquisition doit être suffisamment faible pour pouvoir observer les réponses des variations générées. Une autre solution consiste à utiliser une boucle d'échantillonnage.

Plusieurs méthodes de génération de perturbations sont expliquées ci-dessous.

Génération d'un signal de type « pulse »

Plusieurs systèmes en régime transitoire ont été développés. Le TAP (Temporal Analysis of Product) permet par exemple la génération de pulses dans un réacteur sous vide (pression : 20-200Pa [7]). Les pulses réalisés comprennent une faible quantité de molécules (10^{15} molécules [7]), ainsi le taux de couverture des sites actifs reste faible. Par conséquent, la surface du catalyseur est faiblement perturbée par les pulses. Un des inconvénients du TAP est que le réacteur est sous vide. Dans ces conditions, il est difficile d'extrapoler les résultats obtenus aux conditions du procédé [11]. Néanmoins, cette faible pression permet aussi un transport des molécules uniquement par diffusion de Knudsen ce qui permet de s'affranchir des limitations de transport externe.

Génération d'un signal de type « échelon »

Le SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetics Analysis) est une méthode qui consiste à réaliser des échelons entre un réactif et son isotope. C'est un système permettant de travailler en régime permanent tout en faisant varier la fraction molaire d'isotopes/réactifs lors de la manipulation.

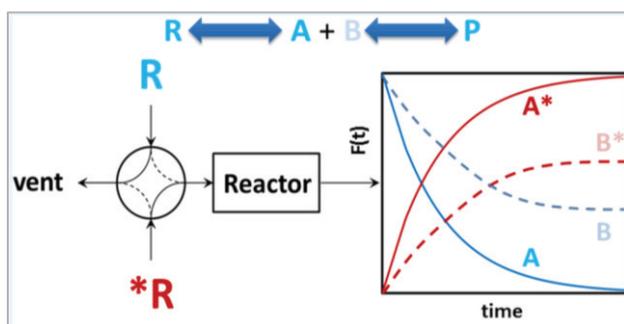


Figure I-3 : Schéma simplifié du SSITKA [12]
(*): isotope

La Figure I-3 montre le principe de fonctionnement du SSITKA [12]. Dans un premier temps, le composé R est ajouté en entrée de réacteur. Puis, à un instant t donné, un basculement entre le réactif et son isotope est réalisé. Par conséquent, le composé R est envoyé vers l'évent et c'est l'isotope du composé R (soit R*) qui est ajouté au réacteur.

Dans les deux lignes contenant R et R*, les débit, pression et température restent identiques. Par conséquent, au niveau de la réaction, un régime stationnaire est maintenu. C'est la composition en isotopes dans le réacteur qui change.

Le SSITKA fonctionne de manière isobare et isotherme. Durant la mise en place de l'échelon, les concentrations en réactifs et en produits doivent demeurer inchangées. Lors de la réaction, un gaz inerte est utilisé avec le réactif principal ou avec l'isotope (ou encore un gaz inerte avec le réactif et un autre gaz inerte avec le réactif sous forme d'isotope). Cet inerte, utilisé comme traceur, permet de calculer le temps de passage du gaz dans le réacteur [12]. La comparaison entre le temps de

passage de l'inerte et celui du produit de réaction marqué permet ensuite de calculer le nombre de sites actifs occupés par le produit, et/ou les constantes cinétiques de la réaction. Il faut pour cela attendre le régime stationnaire, réaliser l'échelon puis attendre à nouveau que l'équilibre soit atteint. Ensuite, ce sont les différences entre les aires des réactifs/produits et celle du traceur qui permettent d'estimer les constantes cinétiques.

Le SSITKA est très utilisé pour déterminer des mécanismes de réaction mais aussi pour extraire les constantes cinétiques des différentes étapes élémentaires. L'estimation des constantes cinétiques passe en premier lieu par la détermination d'un modèle d'étapes élémentaires. Il est ensuite nécessaire d'ajuster ce modèle aux courbes obtenues à partir des manipulations réalisées sur le SSITKA. Cependant, dans ce cas il faut faire attention aux propriétés des isotopes utilisés. Par exemple, entre H_2 et D_2 , les masses molaires des isotopes sont différentes. Par conséquent, lors du basculement les conditions stationnaires ne sont pas respectées. La vitesse de la réaction et les concentrations de surface changent lors de l'échange isotopique. Ce sont des phénomènes auxquels il faut prêter une grande attention lors de l'estimation de paramètres cinétiques.

Un des inconvénients de la méthode SSITKA est l'utilisation d'isotopes. En effet, ces composés sont souvent assez chers. De plus, les isotopes souhaités n'existent pas forcément ce qui limite le domaine d'application de la méthode. L'analyse des isotopes n'est pas toujours très simple, surtout en spectrométrie de masse directe où les différents produits peuvent avoir la même fraction m/z . Dans ce cas, il faut passer par une analyse GC-MS, qui demande un stockage des échantillons à analyser, car cette analyse est trop lente. Ceci complique considérablement le dispositif expérimental.

Dans cette partie, seule la méthode SSITKA est présentée. Cependant l'introduction d'échelons sans la présence d'isotopes est aussi possible. C'est une technique qui est par exemple utilisée par Dekker et al. [5].

Génération d'un signal de type « oscillations périodiques »

Une autre méthode permettant de fonctionner en régime transitoire est la réalisation d'oscillations périodiques. Cette méthode a été introduite par Naphtali et Polinski [13] puis développée par Yasuda et al. [14]. C'est une technique qui est très largement utilisée en automatisme et contrôle de procédés, mais encore peu utilisée dans le domaine de la catalyse, et plus particulièrement dans l'estimation de constantes cinétiques. C'est aussi une méthode qui peut être utilisée afin d'étudier des réactions dans lesquelles un paramètre est instable ou bien afin d'étudier des modifications de

performance (conversion/sélectivité) sur une réaction lors de l'introduction des réactifs sous forme de signaux périodiques.

Le principe de cette méthode est l'instauration de la perturbation d'un paramètre d'état dans un système réactionnel sous la forme d'oscillations périodiques. Ces oscillations peuvent être générées par des variations de concentration, de pression ou encore de température. La réponse de la perturbation se traduit par un **décalage de phase et/ou un changement du gain**.

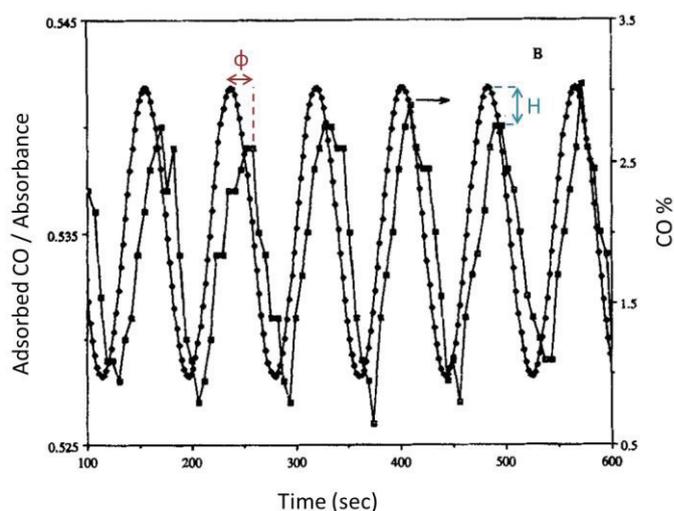


Figure I-4 : Observation du décalage de phase ϕ et du gain H entre l'entrée du CO gaz et le CO adsorbé à la surface du catalyseur en fonction du temps [15].

La Figure I-4 illustre les phénomènes de décalage de phase et de gain, respectivement ϕ et H obtenu par Li et al. [15].

Dans leur étude, l'adsorption et la désorption du CO sur un catalyseur Pt/SiO₂ est étudié. Une comparaison entre le signal périodique imposé en entrée de la phase gaz et le taux de couverture en CO est analysé.

Le décalage observé correspond notamment au temps d'adsorption/désorption. Par conséquent, les paramètres cinétiques d'adsorption/désorption sont la conséquence de ce décalage de phase. En analysant ce décalage de phase et le gain, il est possible de remonter aux paramètres cinétiques. Cependant, expérimentalement, le gain et le décalage de phase ne sont pas toujours observés comme mentionné par Li et al. Le gain et la phase peuvent être déterminés en :

- Comparant l'entrée et la sortie du réacteur.
- Comparant un traceur (non adsorbé sur le catalyseur) et les réactifs/produits. Le traceur sert dans ce cas à simuler l'hydrodynamique dans le réacteur.
- Comparant l'entrée d'un réactif et l'espèce adsorbée de ce même réactif comme illustré précédemment.

Ces comparaisons doivent prendre en compte le temps de séjour dans le réacteur pour ne pas impacter le gain et le décalage de phase par l'hydrodynamique qui pourrait entacher l'estimation des paramètres cinétiques

Afin de pouvoir estimer la cinétique d'une réaction, la méthodologie proposée est de réaliser une analyse fréquentielle. Ainsi, la fréquence des signaux est variée, et sur la plage de fréquence utilisée, les évolutions du décalage de phase et du gain sont étudiées. A partir des tendances obtenues, il sera possible d'obtenir des informations sur la cinétique de la réaction.

Les travaux de Hartfelder et al. [16], montrent le décalage de phase et le changement de gain obtenus entre l'entrée et la sortie d'un réacteur en fonction de la fréquence. Une illustration de ces phénomènes est en Figure I-5 dans le cas d'un seul type de sites actifs à la surface du catalyseur. Quand la fréquence angulaire est augmentée, il est observé un décalage de phase et une diminution d'amplitude. Ces deux figures sont très intéressantes et montrent les deux phénomènes que l'on souhaite observer lors d'une analyse fréquentielle.

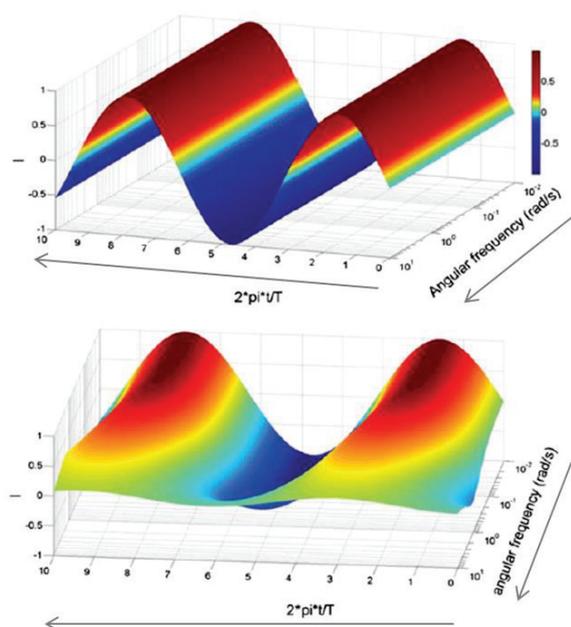


Figure I-5 : Résultats théoriques de la partie imaginaire obtenus par l'Équation I-4 avec un K de 1 rad.s⁻¹. Graphique en haut : entrée ; graphique en bas : sortie [16].

De plus, la tendance semble montrer que plus la fréquence est élevée, plus l'effet sur la sortie du réacteur est visible. On remarque en effet, sur le graphique de sortie (en bas) un changement net de la partie imaginaire (diminution du gain de 0,5 vers 0 et un décalage plus net sur la phase : signal décalé vers la gauche).

Quels sont les inconvénients des méthodes transitoires ?

Une des difficultés du régime transitoire est la nécessité d'avoir un système analytique très rapide c'est-à-dire un système dont la période d'acquisition est plus faible que le temps du phénomène transitoire. Pour des tests avec des isotopes et avec des réponses rapides, le spectromètre de masse est souvent préféré. La chromatographie en phase gazeuse, l'infra-rouge et l'analyse Raman sont aussi possibles [7]. Quand la manipulation le permet, des vannes d'échantillonnage peuvent aussi être

utilisées. La résolution temporelle est alors limitée par le nombre d'échantillons prélevés par la boucle. Cider et Schön [17] proposent une méthode d'analyse permettant d'étudier les cas où un analyseur avec une faible fréquence d'acquisition est utilisé.

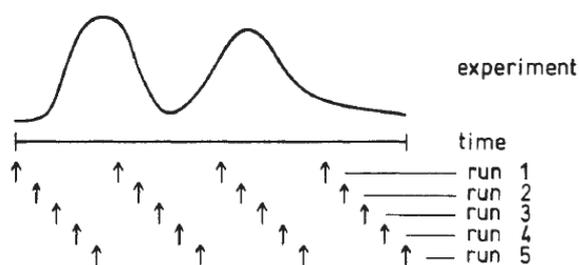


Figure I-6 : Méthode d'échantillonnage [17]

Dans cette méthode, plusieurs essais identiques sont effectués. Le démarrage de l'acquisition est réglé à des moments différents de la manipulation. Le regroupement des différents points d'acquisition permet ensuite de réaliser une analyse avec un pas de temps convenable.

Cependant, cela nécessite d'avoir des expériences très répétables et une activité catalytique stable dans le temps. Une illustration de cette méthode est en Figure I-6. Un autre inconvénient de la méthode par rapport au régime stationnaire est la mise en place des bilans de matière. Les termes d'accumulation sont à prendre en compte dans les simulations. Cela est aussi valable dans le cas des bilans de pression et des bilans thermiques.

I.2.2.2 Quelles sont les informations obtenues ?

De manière générale, les manipulations en régime transitoire permettent d'obtenir des informations plus détaillées sur les vitesses des différentes étapes élémentaires qui composent le schéma réactionnel [18]. En effet, dans le cas du régime transitoire, l'approximation de l'état quasi-stationnaire n'est plus valable et il est donc nécessaire de considérer toutes les étapes élémentaires de la réaction. De manière générale, les études en régime transitoire permettent de sensibiliser des étapes élémentaires qui ne sont pas vues en régime stationnaire et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels de certaines réactions complexes [1]. Le régime transitoire peut aussi permettre d'obtenir des informations sur le nombre de sites actifs [13]. Cependant, même si les informations obtenues par la réalisation d'expériences en régime transitoire sont plus nombreuses, la mise au point des manipulations et des modèles pour extraire les données reste compliquée.

Nibbelke et al. [19] ont étudié la réaction d'oxydation du CO en régime transitoire. Dans leur manipulation, des basculements périodiques de concentration sont réalisés en entrée de réacteur entre un mélange contenant 0,5% d'O₂ dans de l'hélium avec un autre mélange contenant 0,5% de CO dans de l'hélium. Une illustration de la réalisation de ces basculements est donnée en Figure I-7 et un exemple de réponse à ces perturbations est montré en Figure I-8.

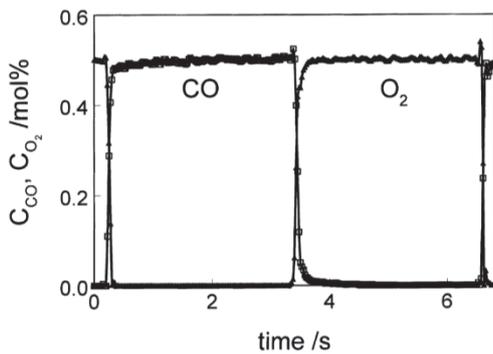


Figure I-7 : Créneaux de CO et O₂ dilués dans de l'hélium en entrée de réacteur [20]

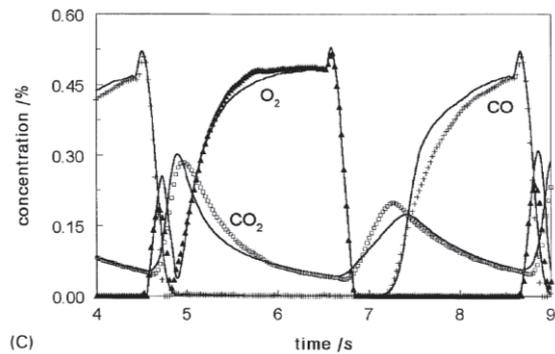


Figure I-8 : Réponse aux créneaux d'entrée pour une fréquence de 0,25Hz et à 433K [20] (Analyse en sortie de réacteur)

Le fait de réaliser des basculements a permis d'obtenir plus d'informations qu'en régime permanent. Par exemple, il a pu être mis en évidence que l'oxygène ne peut pas s'adsorber à la surface de sites recouverts de CO alors que l'inverse est possible. Un retard dans la production de CO₂ et une accumulation d'O₂ sont en effet constatés à la suite du basculement (Figure I-8). Ce sont ce type d'informations qui sont recherchées en régime transitoire. Il faut ensuite trouver un modèle cinétique permettant de simuler ces phénomènes.

Afin de déterminer les cinétiques des étapes élémentaires de la réaction, un modèle complet de réacteur est réalisé.

Pour cela, deux types de bilan matière sont réalisés :

- Un bilan pour chacune des espèces dans la phase gaz
- Un bilan pour toutes les espèces adsorbées à la surface d'un métal

L'étude précédemment réalisée par Nibbelke et al. [8] avait permis de sélectionner deux schémas réactionnels possibles, à savoir un schéma de type Langmuir-Hinshelwood et un schéma de type Eley-Rideal. Ces deux schémas réactionnels ont donc été étudiés lors de cette étude en régime transitoire. Dans le cas de l'étude en régime permanent, seuls deux paramètres ont été déterminés alors que dans l'étude en régime transitoire, treize paramètres ont pu être obtenus.

Cet exemple résume l'intérêt de l'utilisation du régime transitoire pour l'estimation de paramètres cinétiques.

Pour conclure, lors d'expériences en régime transitoire, le temps de manipulation est plus court et moins de manipulations sont à réaliser pour couvrir le même domaine d'activité. Surtout, un nombre plus important d'informations est obtenu. Plusieurs types de perturbations sont envisageables. La sous-partie suivante compare les échelons des oscillations périodiques.

I.2.2.3 Comparaison entre les signaux de type « échelons » et les « oscillations périodiques »

Naphatali et Polinski sont les pionniers de la méthode consistant à réaliser des oscillations périodiques. Ils utilisent notamment cette méthode dans l'identification du nombre de type de sites actifs à la surface d'un catalyseur [13]. Dans leur étude, des oscillations de pression sont réalisées pour étudier l'adsorption de l'hydrogène sur un catalyseur de nickel.

Le modèle mathématique utilisé a pour objectif d'étudier le ratio $\frac{\Delta n}{\Delta n_{eq}}$ en fonction du temps ou de la fréquence d'excitation. Ce ratio représente le rapport de moles adsorbées entre un instant t et l'état initial sur la quantité adsorbée à l'équilibre. L'évolution de ce ratio est étudiée à la fois dans le cas d'un échelon et dans le cas d'oscillations périodiques.

Les expressions analytiques obtenues pour l'échelon et les oscillations périodiques sont données par les Équation I-2 et Équation I-3.

Echelon

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_{eq}} = 1 - e^{-\alpha t}$$

Équation I-2

Oscillations périodiques

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_{eq}} = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + w^2} - i \frac{\alpha w}{\alpha^2 + w^2}$$

Équation I-3

α étant la constante d'adsorption sur un type de site actif, i l'indice complexe et w la fréquence en radian/s.

La partie imaginaire de l'Équation I-3 présente une propriété intéressante. En effet, dans le cas particulier où la fréquence est égale à la constante d'adsorption, l'évolution de la partie imaginaire en fonction de la fréquence présente un maximum local. Par conséquent, sur un catalyseur ayant plusieurs types de sites actifs, plusieurs maximums locaux peuvent être observés si des oscillations périodiques sont réalisées. Ceci ne peut être observé dans le cas d'un échelon.

Cette propriété est illustrée en Figure I-9 et en Figure I-10. Les courbes obtenues ici sont théoriques. Les auteurs font l'hypothèse de deux types de catalyseur ayant chacun deux sites actifs (un où l'adsorption est rapide et un autre où l'adsorption est lente).

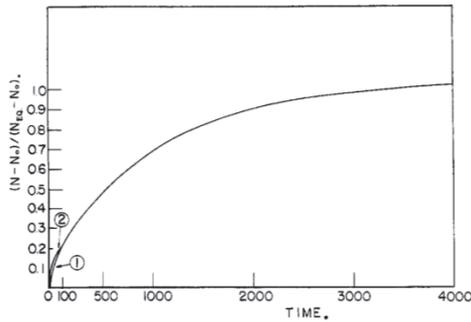


Figure I-9 : Evolution du ratio $\frac{\Delta n}{\Delta n_{eq}}$ en fonction du temps sur deux catalyseurs (1 et 2) sur un système perturbé par un échelon. Utilisation de l'Équation I-2. [13]

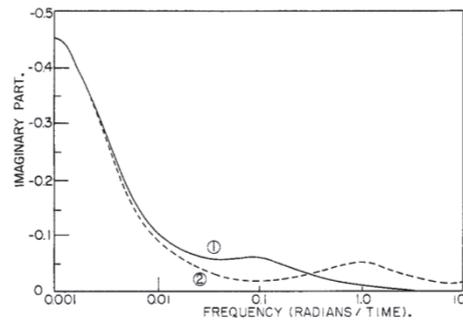


Figure I-10 : Evolution de la partie imaginaire du ratio $\frac{\Delta n}{\Delta n_{eq}}$ en fonction de la fréquence sur deux types de catalyseur (1 et 2) selon l'Équation I-3 et sur un système perturbé par des oscillations périodiques [13]

Dans le cas de l'échelon, Figure I-9, il est très difficile de distinguer les deux courbes obtenues pour les deux catalyseurs. La précision de la mesure doit être très importante pour que les deux courbes puissent être séparées. De plus, la forme des courbes obtenues ne permet pas de savoir si plusieurs sites actifs sont présents.

Les mêmes catalyseurs sont étudiés, de manière théorique, à partir du tracé de la partie imaginaire de l'Équation I-3 en fonction de la fréquence. Dans ce cas (Figure I-10), les courbes sont nettement séparées, ce qui permet de différencier les deux catalyseurs. De plus, deux maxima locaux sont présents pour des fréquences égales aux constantes d'adsorption imposées par les auteurs. Par conséquent, il est possible de pouvoir déterminer directement à partir de ces graphiques le nombre de type de sites actifs. La distinction des maxima locaux sur la partie imaginaire montre un réel avantage de la méthode utilisant des oscillations périodiques.

Cependant, dans l'étude réalisée, les constantes d'adsorption des deux sites actifs sont très différentes. Il est donc possible que la méthode soit moins adaptée pour des constantes plus proches. C'est aussi la conclusion obtenue par Hartfelder et al. [16]. Lors de leur étude, le rapport entre les produits obtenus et les réactifs dans le cas d'un catalyseur possédant plusieurs types de sites actifs est donné par l'Équation I-4.

$$\frac{I_p(t)}{I_r(t)} = \sum_{j=0}^N \frac{n_j}{\frac{w^2}{K_j^2} + 1} - \frac{iwn_j}{\frac{w^2}{K} + 1}$$

Équation I-4

Cette équation est identique à celle obtenue par Naphtali et al. [13] mais formalisée dans le cas où plusieurs types de sites actifs seraient présents à la surface du catalyseur (avec N, le nombre de sites actifs, et j les indices correspondant aux différents sites actifs).

Afin de déterminer le nombre de sites actifs N et les constantes d'équilibre d'adsorption K_j , la méthode des moindres carrés est utilisée. Cependant, plusieurs solutions avec des coefficients de détermination R^2 satisfaisants sont obtenues. Les auteurs supposent que le modèle le plus juste est celui avec le moins de sites actifs et pour lequel les sites actifs ont des constantes d'adsorption très différentes.

Ainsi dans les deux cas présentés ici, l'expression du gain est utilisée pour déterminer le nombre de sites actifs à la surface d'un catalyseur. Cependant, cette méthode peut uniquement donner une indication sur le nombre de types de sites actifs présents à la surface du catalyseur. Dans le cas où les constantes d'adsorption des sites actifs sont trop proches, le nombre de sites actifs déterminés par cette méthode risque d'être erroné. La méthode reste cependant plus efficace que la réalisation d'échelon qui ne permet pas cette différenciation de type de sites actifs.

Un autre aspect de l'Équation I-3 et l'Équation I-4 est montré en Figure I-11 dans le cas d'un seul type de site actif.

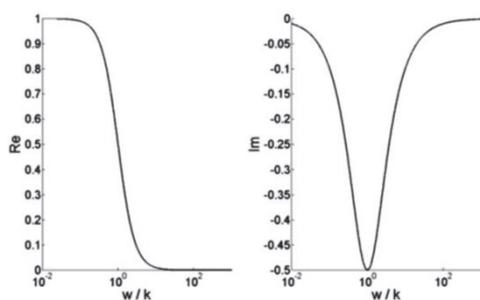


Figure I-11 : [16] Partie réelle et imaginaire de l'Équation I-4 (w : fréquence angulaire ; k : constante cinétique)

La Figure I-11 présente les tracés des parties réelles et imaginaires de l'Équation I-4 en fonction de la fréquence angulaire.

Le tracé de la partie imaginaire est le plus intéressant. En effet, la courbe présente un minimum pour lequel un décalage de phase ou un changement de gain est observé.

C'est dans ces conditions qu'il faudra se placer lors de la mise en place des tests. Ces trois différents modes de fonctionnement sont aussi repris par Silveston et al. [21], Schrieffer et Sinfetl [22], Reyes et al. [23] ou encore Eigen [10]. Dans les travaux de Silveston et al. des oscillations en entrée de réacteur sont utilisées pour voir l'effet d'une alimentation périodique sur la conversion et la sélectivité du réacteur. Par leurs travaux, ils distinguent trois régions fréquentielles :

- La période du signal est identique au temps de relaxation : c'est la période la plus étudiée. Une variation de la partie imaginaire est observée. C'est le cas où la partie imaginaire dans la Figure I-11 présente un minimum local. Le temps de relaxation est le temps caractéristique que met le phénomène observé à se produire.

- La période du signal est supérieure au temps de relaxation du système : cela correspond à une période longue. Le système fonctionne de façon identique au régime permanent (aussi appelé dans ce cas le « *quasi steady state* »)
- La période du signal est inférieure au temps de relaxation : cette phase correspond à une période courte. Dans ce cas, deux scénarii sont possibles. Pour un réacteur agité (« *large mixing length* »), la variation appliquée sera lissée. Il fonctionne alors comme un réacteur en régime permanent pour lequel on applique en entrée la valeur moyenne du paramètre modifié. Pour un réacteur non agité, (« *small mixing length* »), les phénomènes de transport ainsi que l'adsorption des réactifs ne sont pas capables de suivre les variations appliquées par les conditions périodiques. Le catalyseur, ainsi que la concentration, deviennent alors indépendants du temps mais ont souvent des valeurs différentes de celles obtenues en régime permanent.

Ces différentes périodes d'étude illustrent le fait qu'il est nécessaire, dans la génération d'oscillations, de travailler à des fréquences du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques des réactions/adsorptions. Si les fréquences sont trop rapides ou trop lentes, aucun décalage entre le régime transitoire et le régime permanent ne sera observé. Il est donc nécessaire de réaliser une analyse fréquentielle à partir d'un modèle de réacteur pour identifier la plage de fréquence où les paramètres seront sensibilisés.

1.3 Modélisation et interprétation

1.3.1 Régime stationnaire

Une première méthodologie permettant de déterminer la cinétique d'une réaction est l'utilisation de lois de puissances (cinétiques d'ordre). Un exemple est présenté lors de l'étude de la réaction d'oxydation du CO réalisée par Nibbelke et al. [8]. Sur six schémas réactionnels différents, une étape cinétiquement déterminante est sélectionnée. Les expressions des vitesses sont alors développées sous la forme :

$$R_{w,CO_2} = A^{global} \exp\left(\frac{-E_a^{global}}{RT}\right) C_{NM} f(P_{CO}, P_{O_2}) \quad [8]$$

Équation I-5

A chaque manipulation, la conversion est calculée pour différentes pressions partielles en réactifs.

La vitesse de production expérimentale, dans le cas de cette étude, s'écrit sous la forme :

$$R_{w,i} = -\frac{X_i F_{tot} P_i^0}{W_{cat} P_{tot}} [8]$$

Équation I-6

La comparaison entre les manipulations et l'expression analytique de la vitesse pour tous les schémas réactionnels permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction ainsi que la constante d'Arrhenius. Une comparaison entre les schémas réactionnels et les tests expérimentaux permet ensuite de sélectionner le meilleur schéma réactionnel. Cependant, plus le nombre de paramètres à estimer est important, plus il est nécessaire d'avoir un nombre élevé de manipulations.

Une autre méthode d'écriture de la cinétique d'une réaction en catalyse hétérogène passe par le formalisme de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Dans ce cas, les réactions doivent se produire entre espèces adsorbées et donnent un produit adsorbé ou non. Ce type d'approche suppose qu'il y a une seule étape cinétiquement déterminante (adsorption, réaction de surface, désorption) et que les autres sont à l'équilibre [2].

Les hypothèses sur l'utilisation du modèle de Langmuir sont les suivantes :

- Surface du solide uniforme
- Une seule molécule par site (monocouche) [2]
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées [2]
- Chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- Equilibre entre les molécules adsorbées et libres.

Le modèle de Langmuir est efficace pour décrire des phénomènes de chimisorption et physisorption ayant des faibles taux de couverture et pour lesquels l'hypothèse d'une monocouche est probable. Pour des cas de recouvrement plus élevé en physisorption, la théorie BET est plus adéquate. [3]

Dans le cas où un réactif adsorbé réagit avec un autre réactif non adsorbé, le modèle de Eley-Rideal est utilisé.

Une autre méthodologie est l'écriture d'un modèle micro-cinétique. Pour cela, toutes les étapes élémentaires d'une réaction sont prises en compte. C'est par exemple le cas de l'étude de la réaction de Fischer-Tropsch par Visconti et al. mentionnée précédemment [6]. Dans leur cas, un modèle micro-cinétique a été développé. Treize paramètres cinétiques ont été obtenus grâce à la réalisation de 46 expériences en régime permanent, à 12 conditions opératoires données. Chaque expérience est en plus répétée plusieurs fois pour tester la répétabilité. On remarque clairement ici que le nombre de manipulations est très long et que le domaine d'étude couvert est important. De plus,

dans l'établissement du modèle micro-cinétique, plus le domaine d'étude est étudié de manière fine et plus le modèle sera précis. Il paraît donc complexe ici de réduire le nombre de manipulations. Le régime transitoire peut donc être utilisé comme alternative.

I.3.2 Régime dynamique

Les études des différents systèmes transitoires ont permis de déterminer que les oscillations périodiques étaient un moyen prometteur dans l'estimation de paramètres cinétiques. Par conséquent, seul le cas des oscillations périodiques sera étudié ici.

L'utilisation d'oscillations périodiques, permet par l'analyse du décalage de phase et du changement de gain de remonter aux informations cinétiques. L'estimation des paramètres cinétiques peut être obtenue par différents moyens. Dans un premier cas, une expression analytique du gain et du décalage de phase peut être déterminée à partir d'un modèle simplifié de réacteur. Cependant, cela n'est possible que pour des cas simples comme par exemple l'adsorption/désorption d'un réactif. Pour des cas plus complexes, il est nécessaire de développer un modèle de réacteur et de le résoudre numériquement. Ceci est illustré dans la partie suivante.

I.3.2.1 Développement d'une expression analytique pour le gain et le déphasage

Le développement d'expressions analytiques correspondant au décalage de phase et au changement de gain a notamment été développé par Arthur Nievergeld [24] ainsi que Li et al. [15]. Dans les deux cas, les expressions développées correspondent à un cas sans limitation de transfert interne et externe et à l'adsorption moléculaire d'un seul composé. Dans le cas de Nievergeld, une comparaison est réalisée sur une espèce entre son entrée et sa sortie du réacteur. Dans le cas de Li et al., une comparaison est réalisée entre l'entrée gaz d'un réactif et ce réactif adsorbé à la surface du catalyseur. Par conséquent, les expressions analytiques obtenues pour le décalage de phase et le gain sont différentes mais les méthodologies employées sont similaires.

La méthodologie utilisée est présentée rapidement dans cette partie. Les calculs seront repris plus en détail en partie III.3.1 puisque d'autres cas d'application seront développés. Le cas de Nievergeld en réacteur piston est expliqué ici car il correspond plus à notre application. La méthode de Li et al. est très similaire mais appliquée à un réacteur batch. Dans son étude Nievergeld développe le cas de l'adsorption moléculaire d'un composé A sans limitation de transfert externe et interne. Les phénomènes de dispersion axiale ne sont pas pris en compte.

Dans les deux cas, de petites perturbations sont réalisées pour pouvoir linéariser le système autour de son point de fonctionnement. Cela rend l'exploitation mathématique des résultats plus facile à traiter.

Des bilans matières sont réalisés sur la phase gaz ainsi que sur les sites actifs à la surface du catalyseur (Équation I-7 et Équation I-8).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -v \frac{\partial C_A}{\partial z} - C_{NM}(k_1 C_A \theta_* - k_{-1} \theta_A) \text{ dans le cas du réacteur piston} \quad \text{Équation I-7}$$

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_1 C_A \theta_* - k_{-1} \theta_A \quad \text{Équation I-8}$$

La concentration de l'espèce A dans le gaz et le taux de recouvrement du catalyseur en espèce A sont exprimés par ces mêmes variables à l'état stationnaire auxquelles est additionnée un terme de perturbation (de manière identique à Naphtali et Polinski [13]), tel que montré par l'Équation I-9 et l'Équation I-10.

$$C_A(z, t) = C_A^{SS} + \Delta C_A(z, t) \quad \text{Équation I-9}$$

$$\theta_A(z, t) = \theta_A^{SS} + \Delta \theta_A(z, t) \quad \text{Équation I-10}$$

Ces deux expressions de la concentration et du taux de recouvrement sont remplacées dans les bilans matières. Les termes en Δ^2 sont négligés puisque les perturbations sont de faibles amplitudes. Une transformée de Laplace est ensuite utilisée afin d'exprimer le gain et le décalage de phase.

L'utilisation de notations complexes pour décrire les oscillations a permis d'exprimer le gain et le décalage de phase (l'Équation I-11 et l'Équation I-12).

$$|\tilde{H}(w)| = \sqrt{a_i^2(w) + \tilde{b}_i^2(w)} \quad [25] \quad \text{Équation I-11}$$

$$\phi = \arctan \left\{ \frac{\tilde{b}_i(w)}{a_i(w)} \right\} \quad [25] \quad \text{Équation I-12}$$

$\tilde{a}_i(w)$ est la partie réelle et $\tilde{b}_i(w)$ la partie imaginaire

Les expressions obtenues par Nievergeld dans le cas du réacteur piston sont dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Expression du décalage de phase et du gain dans le cas d'une adsorption moléculaire dans le cas d'un réacteur piston [24] et dans le cas où il n'y a pas de limitation interne et externe.

$\phi = -\frac{T_R w (1 + C_{NM} k_{-1} k_1 T_1^2 + w^2 T_1^2)}{1 + w^2 T_1^2}$	Équation I-13
$ H(w) = e^{\left(-\frac{T_R T_1^3 C_{NM} k_{-1} k_1 w^2}{1 + w^2 T_1^2} \right)}$	Équation I-14

$$\text{Avec } T_1 = \frac{1}{k_1 C_A^{SS} + k_{-1}} \text{ et } T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_R} + C_{NM} k_1 k_{-1} T_1}$$

Les expressions obtenues montrent que le gain et la phase dépendent des constantes d'adsorption et de désorption mais aussi du temps de séjour dans le réacteur ainsi que du nombre de sites actifs à la surface du catalyseur. Ainsi pour un catalyseur avec peu de sites actifs, l'hydrodynamique sera prédominante. Afin d'augmenter le décalage de phase, il faudra donc avoir un catalyseur avec un nombre de sites actifs important.

Les évolutions du décalage de phase et du gain obtenus par Nievergeld dans le cas d'une adsorption moléculaire sont illustrées en Figure I-12.

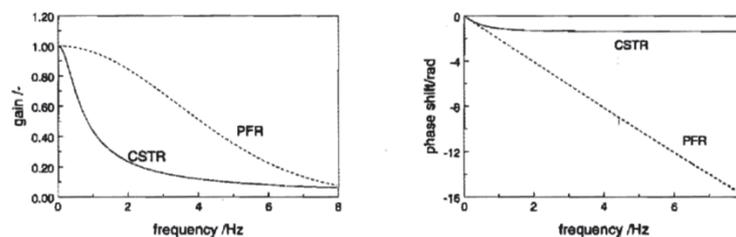


Figure I-12 : Evolution du gain et du décalage de phase dans un réacteur parfaitement agité (CSTR) et dans le cas d'un piston (PFR) dans le cas d'une adsorption moléculaire [24]

Dans son étude, Nievergeld a aussi déterminé les expressions analytiques du décalage de phase et du gain dans un réacteur continu parfaitement agité. Cette analyse n'est pas présentée ici puisque comme le montre l'évolution du décalage de phase en fonction de la fréquence dans la Figure I-12, la fréquence a peu d'influence sur le décalage de phase. De plus, l'analyse de sensibilité a montré que dans les conditions testées par Nievergeld, le réacteur parfaitement agité est peu sensible. Le gain ne varie pas lorsque la cinétique de la réaction est changée. Il en est de même pour le décalage de phase.

Dans le cas du PFR, il est possible de constater sur la Figure I-12 que dans le cas d'une adsorption moléculaire d'un seul constituant, le gain est peu perturbé pour des fréquences faibles. En revanche, une relation linéaire entre le décalage de phase et la fréquence est observée. Dans ce cas, c'est plus sur le décalage de phase que devront se porter les études d'adsorption moléculaire. A noter que cette étude a été réalisée sur un type de réacteur avec une taille donnée et sur un type de catalyseur. Il est possible qu'en changeant ces paramètres, le gain ait plus d'influence.

Certaines conditions opératoires sont aussi à éviter lors des manipulations. Lors de ses travaux, Eigen [10] étudie la méthode des oscillations périodiques sur une réaction en milieu aqueux. Les équations

obtenues sont donc différentes que celle en catalyse hétérogène : gaz/solide. Cependant, il définit que pour $w = 1/\tau$ l'amplitude du signal approche de zéro (avec τ le temps caractéristique de la réaction et w la fréquence angulaire). Il faut donc faire attention aux conditions opératoires dans lesquelles on se place avant de commencer les manipulations.

Dans le cas de Li, Wilcox et Gonzalez [15], une partie expérimentale sur l'adsorption du CO sur un catalyseur platine supporté sur silice est traitée. Contrairement à Nievergeld qui définit le décalage de phase entre l'entrée et la sortie d'un réactif, Li et al. étudient l'écart entre l'entrée du CO sous forme gazeuse et le CO adsorbé à la surface du catalyseur. Cette dernière mesure se fait grâce à une cellule infra-rouge in-situ. Dans le cas de l'infra-rouge, le volume de la cellule est faible de manière à minimiser le temps de séjour des produits dans la cellule [26] ($1,5\text{cm}^3$ pour un temps de résidence de 1 seconde pour un débit de $100\text{mL}/\text{min}$). Il est nécessaire d'avoir un temps de renouvellement des fluides dans la cellule le plus faible possible de manière à pouvoir détecter les oscillations en sortie. Un spectromètre de masse quadripolaire est couplé à l'infra-rouge de manière à analyser la phase gazeuse. De même que dans le cas de Nievergeld, les expressions du gain et du décalage de phase sont des fonctions des constantes d'adsorption, de désorption et de paramètres d'entrée connus. Par conséquent, de manière théorique, la résolution d'un système à deux équations permettra d'obtenir les valeurs des constantes d'adsorption et de désorption.

Lors de cette étude, il n'a pas été possible de déterminer la valeur de la constante de désorption du fait de sa faible valeur. Elle est donc difficile à extraire précisément des courbes expérimentales. Il faudrait baisser la température de manière significative pour pouvoir déterminer cette constante. Mais les appareils utilisés ne le permettent pas.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est valable que dans des cas simples. En effet, pour des cas plus complexes, comme par exemple une réaction incluant plusieurs étapes avec plusieurs composés, les équations sont trop complexes pour pouvoir estimer de manière analytique le gain et le décalage de phase. Un autre système de résolution du modèle de réacteur devra donc être utilisé.

I.3.2.2 Résolution numérique

Dans les travaux de Garayhi et de Keil [11], le régime transitoire est étudié dans le but de pouvoir déterminer les constantes cinétiques d'une réaction ainsi que, dans la limite du possible, son mécanisme réactionnel. Les auteurs étudient la combustion du méthane. Dans leurs expériences, l'entrée du système est un système dynamique représenté par un signal sinusoïdal. Lors des manipulations, les débits de méthane et de diazote sont en opposition de phase de manière à garder

un débit constant. Par conséquent, une augmentation du débit de diazote est accompagnée par une diminution du débit de méthane. Un réacteur parfaitement agité est utilisé pour les manipulations et la mise en place du simulateur. Les auteurs étudient plusieurs cas. Dans le cas le plus complet, un modèle de réacteur est utilisé en prenant en compte les phénomènes de limitation interne et externe. Un bilan thermique concernant le gradient de température à l'intérieur de la particule est aussi pris en compte. Dans leur étude, les auteurs ont développé deux analyses afin de calculer les paramètres cinétiques de leur réaction. La première méthodologie fait l'hypothèse d'un système linéaire. Cette première étape leur permet de faire une première estimation des paramètres cinétiques. Ensuite, un modèle non linéaire a été développé afin de valider les constantes cinétiques précédemment obtenues. Leur réacteur est supposé isotherme et isobare. Les phénomènes de limitation de transfert interne et externe sont négligés. Dans ce cas, la phase gaz ainsi que la surface du catalyseur sont modélisées par deux équations différentielles ordinaires. Afin de déterminer la cinétique de leur relation, les auteurs résolvent numériquement leur système d'ODE. Puis une transformé de Fourier est réalisée sur les profils de concentration dans le temps. Une minimisation de la fonction objectif est ensuite réalisée entre les coefficients de Fourier obtenus par le modèle et les expériences. Seuls les coefficients à l'ordre 0 et 1 sont utilisés ici. Le décalage de phase n'est pas étudié ici, seule l'amplitude du signal est observée.

Un autre modèle prenant en compte les effets thermiques, les effets de limitations aux transferts externe et interne sont pris en compte. Dans ces deux modèles de réacteur, les étapes élémentaires de la réaction suivent un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood.

1.4 Conclusion

L'étude bibliographique précédemment réalisée permet de mettre en évidence les différences entre les expérimentations en régime transitoire et en régime permanent.

En régime permanent, l'estimation des paramètres cinétiques est souvent restreinte à l'étape limitante. Dans cette bibliographie, l'exemple de l'oxydation du CO avec un catalyseur contenant du platine montre que 78 expériences stationnaires ont permis d'estimer seulement 2 paramètres. En revanche, une étude cinétique transitoire pour la même réaction a permis d'obtenir un schéma réactionnel plus détaillé et l'estimation de 13 paramètres. La cinétique transitoire semble donc mieux adaptée pour le développement d'un modèle micro-cinétique, qui contient généralement plusieurs étapes élémentaires.

Plusieurs méthodes transitoires existent avec chacune leurs avantages et inconvénients. Parmi ces méthodes, l'application des oscillations périodiques semble la plus prometteuse. Elle peut en effet

être appliquée dans des conditions proches de celles du procédé étudié sans avoir recours à des isotopes coûteux. Cependant, c'est une méthode très peu utilisée pour établir des schémas cinétiques. Dans des cas simples, la variation de fréquence des oscillations et son analyse par une expression algébrique peut donner les informations recherchées, comme le nombre de sites d'adsorption ou des constantes cinétiques. Par contre, une modélisation complète de l'hydrodynamique et de la cinétique sera nécessaire. Pour cela un outil d'intégration numérique des différents bilans est indispensable. Une analyse fréquentielle permet alors de trouver numériquement le déphasage et le gain qui dépendent des paramètres d'adsorption/désorption, des paramètres cinétiques, du transport diffusionnel,..... Cette analyse fréquentielle est réalisée pour différentes fréquences d'excitation.

En même temps, un montage expérimental pour les expériences transitoires devra être développé et validé. L'étude bibliographique a donné des pistes pour la conception de ce montage, par exemple pour le type d'analyse, la fréquence des oscillations ou encore le type de réacteur à utiliser.

L'état de l'art permet donc de déterminer la méthodologie suivante pour le déroulement de la thèse.

1.5 Méthodologie

Afin de mettre en place cette méthodologie, la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène a été choisie. Par conséquent, une étude bibliographique de cette réaction est réalisée afin de déterminer le mécanisme réactionnel le plus probable ainsi que les vitesses de réaction associées. Cette cinétique sera introduite dans un modèle de réacteur prenant en compte la dynamique des différents phénomènes physiques. Des ajustements seront ensuite réalisés en fonction des manipulations réalisées ainsi que des conditions opératoires testées.

Dans un premier temps, un ajustement du banc de manipulation sera nécessaire afin de pouvoir générer des oscillations périodiques et de pouvoir les analyser. De plus, une distribution de temps de séjour (DTS) sera réalisée sur le banc de manipulation afin de pouvoir caractériser l'hydrodynamique du système. Ces manipulations seront utilisées afin d'identifier les volumes morts, le retard des appareils mais aussi pour caractériser le catalyseur (diffusion effective, coefficient de transfert externe gaz/solide).

Une fois la DTS réalisée, il sera possible d'effectuer les premiers essais en régime transitoire en conditions réactionnelles. Afin de tester le bon fonctionnement du banc de manipulation et de la méthode, des premiers cas d'adsorption seront testés. Dans un premier temps, des manipulations

sur un catalyseur possédant un nombre de sites actifs important seront effectuées afin de bien observer le décalage de phase. Puis le catalyseur de palladium (peu chargé) sera utilisé. De plus, un modèle numérique devra être mis en place afin de calculer le gain et le décalage de phase. Ces premiers tests permettront aussi de valider ce code.

Un fois le modèle validé sur un cas simple d'application, la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène sera étudiée. Pour cela une étude bibliographique centrée sur le mécanisme réactionnel et la cinétique de la réaction doit être effectuée. Des manipulations en stationnaires seront aussi réalisées afin de déterminer une première cinétique de la réaction. Ensuite le banc de manipulation sera utilisé afin d'étudier la réaction en régime dynamique. La comparaison entre le modèle stationnaire et les manipulations en transitoire devra ensuite permettre de valider le schéma d'étapes élémentaires mais aussi de voir si les manipulations en transitoire permettent d'affiner le premier modèle cinétique proposé.