

**Stratégie**                      **et**  
**méthodes**

## Table des matières de la partie 3

1	Introduction.....	81
2	Stratégie de recherche.....	81
3	Outils expérimentaux .....	83
3.1	Unité EHD.....	85
3.2	Unité mono-réacteur .....	88
3.3	Réactifs et catalyseurs.....	90
3.3.1	Réactifs.....	90
3.3.2	Catalyseur .....	93
3.4	Tests catalytiques.....	93
3.4.1	Conditions opératoires.....	93
3.4.2	Estimation des débits.....	94
3.4.3	Effluent type .....	95
4	Modèle de réacteur .....	98
4.1	Bilan de quantité de mouvement et isotherme.....	98
4.1.1	Bilan de quantité de mouvement.....	98
4.1.2	Isotherme .....	99
4.2	Lois cinétiques.....	99
4.3	Modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles .....	100
4.3.1	Bilan matière.....	101
4.3.2	Vitesse du gaz .....	101
4.3.3	Coefficient de dispersion axial .....	102
4.3.4	Résolution numérique .....	104
4.3.5	Etude de sensibilité des paramètres numériques .....	105
4.4	Limitations diffusionnelles.....	106
4.4.1	Fraction de résistance externe.....	106
4.4.2	Module de Weisz-Prater .....	107
4.4.3	Modèle piston dispersif avec limitations diffusionnelles .....	108
5	Estimations paramétriques .....	109
5.1	Optimiseur.....	109
5.2	Stratégie d'estimation .....	110
6	Conclusion .....	110



# 1 Introduction

L'état de l'art a permis de faire le point sur les connaissances des voies réactionnelles mises en jeu au sein du réacteur. La problématique de la complexité du réseau réactionnel étant désormais mise en évidence, il convient de développer une stratégie de recherche adaptée. Les outils expérimentaux et de modélisation permettant le bon déroulement de cette stratégie seront ensuite présentés. Les outils expérimentaux sont composés d'une unité EHD (Expérimentation haut débit) ayant permis la constitution d'une base de données via des expériences préliminaires et de l'unité de laboratoire mono-réacteur, utilisée pour l'étude de réactions spécifiques. Les outils de modélisation correspondent aux modèles de réacteur développés permettant de simuler le comportement de chaque outil expérimental.

## 2 Stratégie de recherche

Sur la base d'une revue de la littérature, un premier schéma réactionnel SR1 a été élaboré tenant compte des voies réactionnelles considérées comme les plus probables. Il servira de base au développement des lois cinétiques de chaque voie réactionnelle. La complexité de ce schéma réactionnel, et notamment le grand nombre de réactions impliquées et donc de paramètres cinétiques, nécessitera de développer une stratégie couplant expérimentation et modélisation. Cela permettra à la fois la validation du schéma réactionnel et l'estimation des paramètres cinétiques associés. La Figure 3-1 résume la stratégie présentée ci-après.

L'outil EHD est adapté à la génération d'une banque de données de la réaction Ostromislensky, car il permet l'acquisition d'un grand nombre de données dans différentes conditions opératoires en un temps réduit. Les paramètres opératoires étudiés ont été la charge (ratio EtOH/AcH), la température et le débit.

Un modèle de réacteur a été développé, intégrant un schéma réactionnel et des lois cinétiques associées, afin d'exploiter les données expérimentales issues de l'unité EHD. Il permettra de tester différents schémas réactionnels et lois cinétiques. Ce modèle sera alimenté par les propriétés thermodynamiques adéquates, en particulier lors de la mise en œuvre de réactions réversibles.

L'estimation des paramètres cinétiques relatifs aux lois générées, notamment les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation, se fera à l'aide d'un optimiseur basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt. Cette estimation sera réalisée en s'appuyant sur la base de données expérimentale générée par l'EHD. La performance du modèle sera évaluée selon sa capacité à reproduire les points de la banque de données sous différentes conditions opératoires. La comparaison entre les données expérimentales et simulées permettra de remettre en cause, dans certains cas, la

pertinence du schéma réactionnel et les lois cinétiques associées. Cette démarche permettra de valider ou non, les différentes hypothèses utilisées dans le modèle réactionnel.

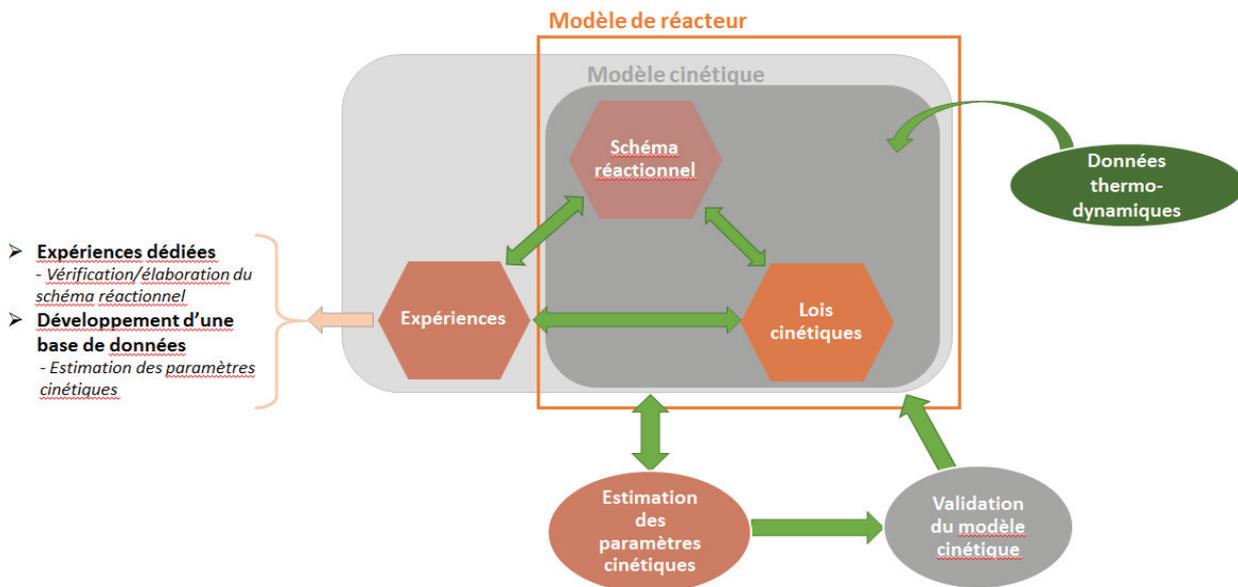


Figure 3-1 – Stratégie de recherche globale

Le premier modèle, intégrant le schéma réactionnel et basé sur la littérature (cf. SR1 – Partie 2), sera progressivement affiné en faisant évoluer soit les lois cinétiques soit les réactions chimiques prises en compte via une compréhension améliorée des chemins réactionnels. C'est dans ce but qu'interviennnent les essais sur la deuxième unité (mono-réacteur), utilisée pour éprouver certaines parties du schéma réactionnel via des expériences dédiées. Une réflexion sera menée en amont afin de maximiser les chances de mettre en évidence le chemin réactionnel supposé : elle reposera principalement sur le choix de conditions opératoires (température et pression) adaptées et potentiellement différentes de celles des tests EHD ainsi que l'utilisation de charges ad hoc. L'objectif de ces études sera avant tout de limiter le nombre de réactions ayant lieu au sein du lit catalytique pour faciliter la mise en évidence du chemin réactionnel supposé.

Les expériences dédiées limiteront le nombre de réactions mais ne permettront pas de distinguer clairement les produits primaires, secondaires, etc. générés. En effet, la majorité des réactions présentes sont réversibles et les fonctions carbonyles et alcools sont susceptibles de subir de nombreuses réactions concurrentes, engendrant un réseau réactionnel complexe. Chaque test va donc générer de nombreux produits dont il faudra comprendre au mieux la provenance.

L'applicabilité de la méthode classique de mise en évidence des produits primaires, secondaires et tertiaires via le traçage de graphiques du type rendement =  $f(\text{conversion})$  est limitée par la complexité du réseau réactionnel. De plus, la rapidité des réactions mises en jeu est telle que l'outil

expérimental ne peut être utilisé dans des conditions opératoires permettant d'obtenir des conversions suffisamment faibles. La compréhension et l'élaboration du schéma réactionnel sera donc faite sur la base d'un recoupement des différents tests réalisés dans différentes conditions opératoires mais également, en utilisant en tant que réactifs des composés supposés être des intermédiaires réactionnels. Le crotonaldéhyde peut être cité en exemple.

Enfin, afin de découpler au mieux certains types de réactions, des produits issus de réactions parallèles à la synthèse du butadiène, plus facilement isolables, seront utilisés. Des composés saturés tels que le butanal pourront ainsi être employés à la place du crotonaldéhyde pour étudier le comportement de la réaction d'aldolisation/crotonisation. Ce découplage permettra de comprendre au mieux le comportement de réactions d'un même type.

Un nouveau modèle cinétique sera ainsi développé via les tests de l'unité mono-réacteur, optimisé et éprouvé au travers de la base de données obtenue lors des tests EHD. Ce principe sera itéré de façon à obtenir le modèle cinétique le plus pertinent possible

Afin de mettre en place cette stratégie, il sera avant tout indispensable de développer les outils ad hoc. Ainsi, une unité sera mise en place et une méthode d'analyse en ligne développée. Le catalyseur devra être synthétisé afin de réaliser les tests catalytiques désirés. Un modèle de réacteur adapté à l'unité sera également développé pour pouvoir y implémenter les lois cinétiques. Ces outils seront alors exploités pour le développement du modèle cinétique

### **3 Outils expérimentaux**

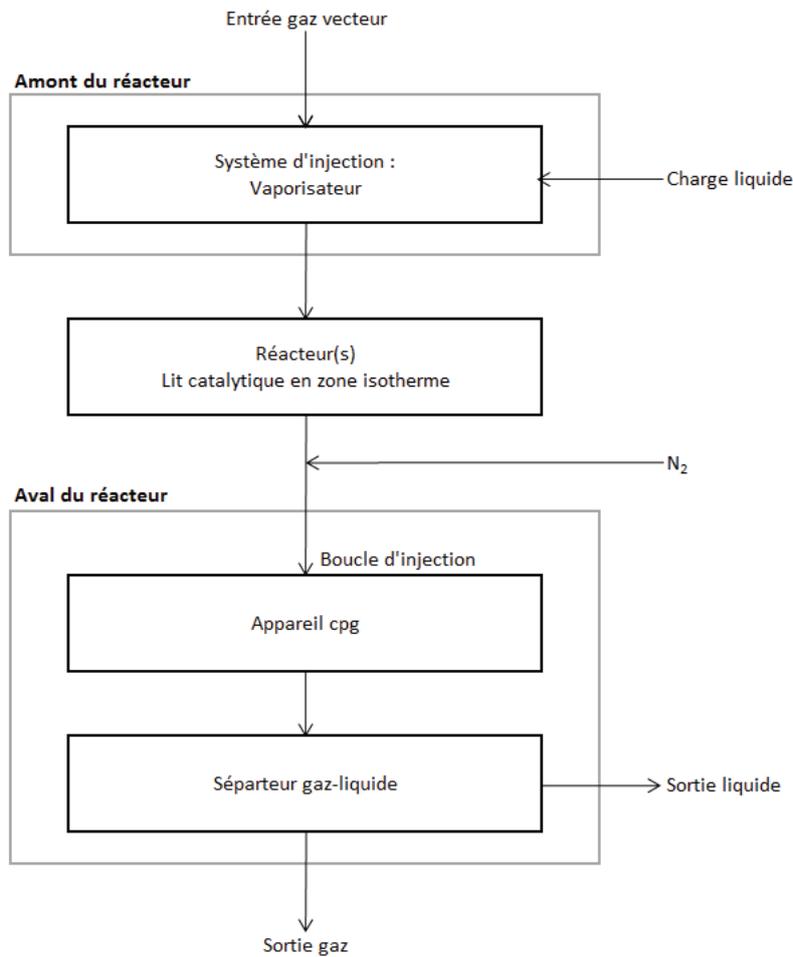
Cette étude repose sur deux types d'expériences, menés via deux outils expérimentaux. Un outil EHD a permis de générer une base de données à partir de la mise en œuvre de différentes conditions opératoires. Menées en amont de ce travail de thèse, ces campagnes de tests ont fait l'objet d'une exploitation approfondie dans le cadre de cette étude. Une unité de laboratoire mono-réacteur a également été mise en œuvre pour la réalisation d'expériences dédiées.

Le fonctionnement de l'unité EHD et de l'unité mono-réacteur sont similaires. Leur principe général consiste à utiliser une charge vaporisée et diluée dans un gaz inerte à travers un réacteur contenant le catalyseur. La composition de l'effluent gazeux est analysée au cours du temps par chromatographie en phase gazeuse connectée en ligne.

### Partie 3. Stratégie et méthodes

Ces deux unités se composent de 3 parties essentielles à maîtriser (cf. Figure 3-2) :

- la partie en amont du réacteur : comprend l'injecteur de la charge (pompe), celui du gaz inerte (débitmètre gaz) et la zone de vaporisation ;
- le(s) réacteur(s), de type lit fixe, isobare et isotherme ;
- la partie en aval du réacteur : comprend un appareil de chromatographie en phase gazeuse, un séparateur gaz/liquide et les systèmes d'évacuation/récupération d'effluents.



**Figure 3-2 – Schéma bloc générique**

Différentes méthodes d'analyse ont été développées afin d'identifier au mieux les composés d'intérêt du schéma réactionnel. Les détecteurs sont des FID (Flame Ionization Detector) pour les deux méthodes afin d'améliorer au maximum la qualité de détection. Du fait de leur très grand nombre et de la grande complexité pour les intégrer dans ce premier modèle cinétique, les composés lourds n'ont pas été caractérisés mais ont été comptabilisés au travers d'un unique agrégat.

### 3.1 Unité EHD

L'unité EHD est une unité à 16 réacteurs, opérant avec de très faibles volumes de réactifs et de catalyseurs (de 20 à 900  $\mu\text{l}$ ) (cf. Figure 3-3). Le catalyseur se situe dans la zone homogène de température de l'unité ( $\pm 1,0^\circ\text{C}$ ). Les réacteurs utilisés mesurent 44,5 cm de hauteur et ont un diamètre interne de 2,0 mm. L'unité permet de répartir à débits identiques sur les 16 réacteurs une charge liquide commune. Celle-ci est mise en contact avec le gaz en entrée de réacteur afin de faciliter sa vaporisation et d'ajuster la pression partielle choisie. La pression dans chaque réacteur est régulée de façon indépendante autour d'une consigne commune au 16 réacteurs. Chaque effluent de sortie est maintenu gazeux (chambre chauffée à  $200^\circ\text{C}$ ) pour être analysé successivement sur 2 analyseurs FID.

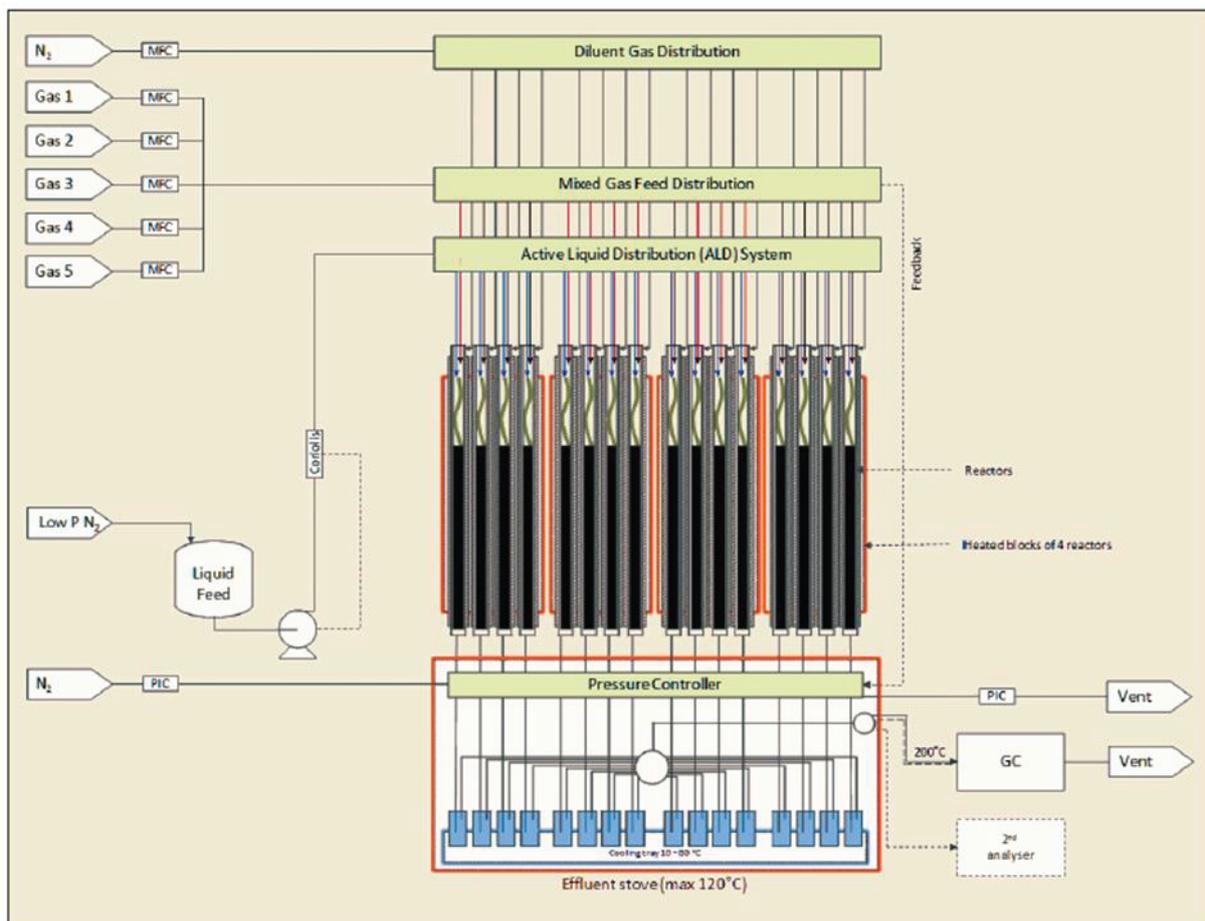


Figure 3-3 – Représentation schématique de l'unité EHD

Dans le cadre de cette étude, le catalyseur subit une phase d'activation à  $450^\circ\text{C}$  avant d'être mis en contact avec une charge contenant de l'éthanol (EtOH), de l'acétaldéhyde (AcH), de l'eau et du n-heptane (nC7) en présence d'azote (N<sub>2</sub>) dans différentes conditions opératoires de température, pression et débit.

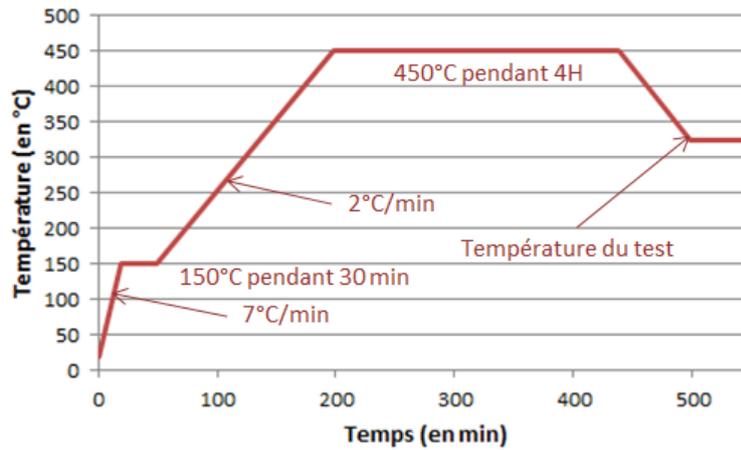


Figure 3-4 – Programme de températures pour l'activation

La méthode d'analyse déployée sur cette unité est présentée dans le Tableau 3-1. Elle utilise une colonne apolaire de type DB-1 (60 m x 250 µm x 0,25 µm).

Tableau 3-1 – Méthode chromatographique de l'unité EHD

Injecteur	Température	250 °C	
	Gaz vecteur	He	
	Split ratio	155	
Colonne apolaire (PONA)	Pression	Variable suivant la colonne	
Four	Programmation (°C/min)	Température. (°C)	Palier (min)
		35	3,48
	45	230	0
	15	250	0

Un exemple de chromatogramme est donné dans la Figure 3-5. Ce chromatographe met en évidence la complexité de l'effluent, contenant de nombreux produits à faible concentration.

### Partie 3. Stratégie et méthodes

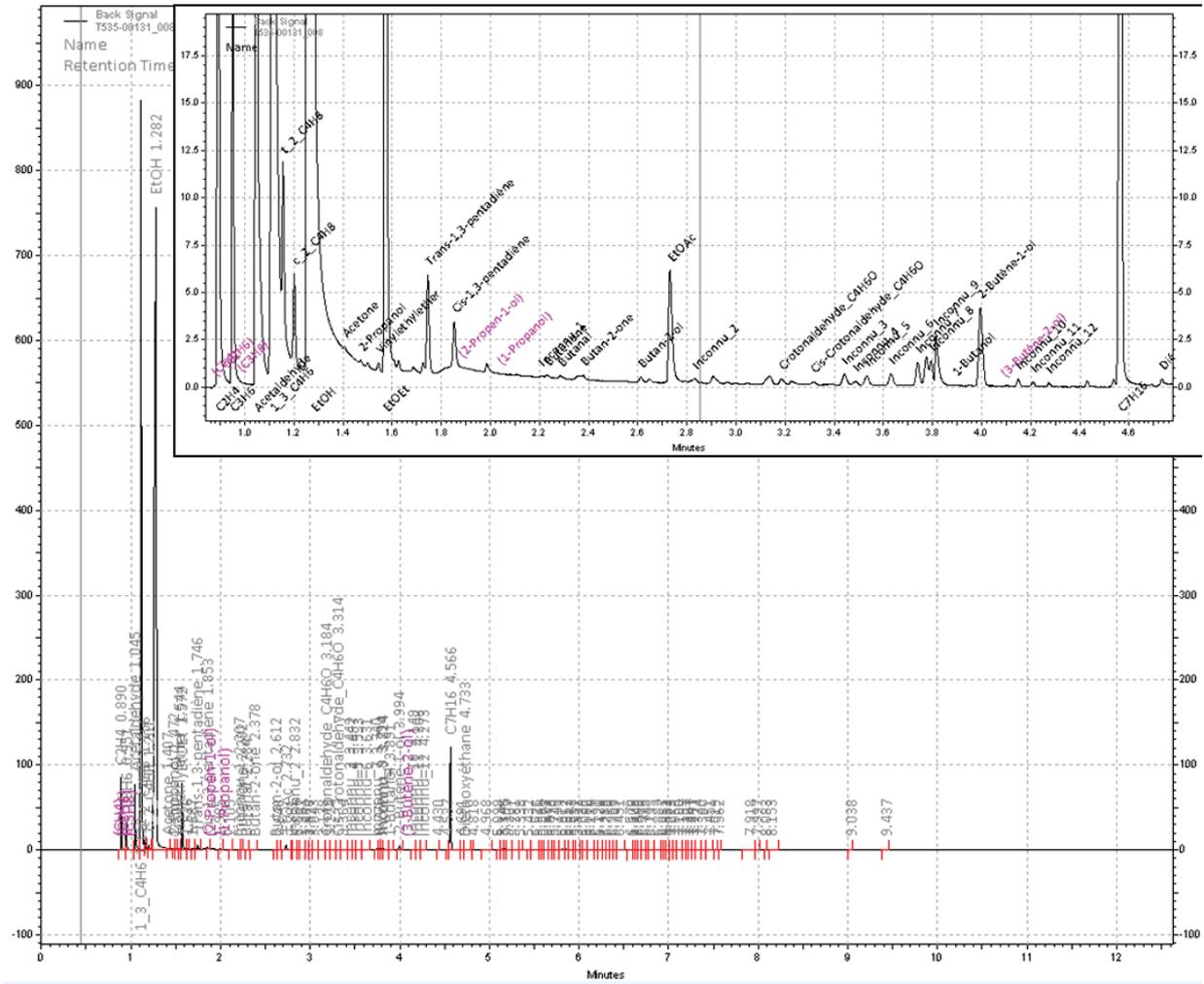


Figure 3-5 – Exemple de chromatogramme d'un effluent de l'unité EHD

### 3.2 Unité mono-réacteur

L'unité mono-réacteur de laboratoire (cf. Figure 3-6) présente l'intérêt de travailler sur une plus grande gamme de vélocité massique horaire (= PPH) ( $1 < \text{PPH} < 30 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), ce qui permet d'observer la réactivité de certaines étapes.

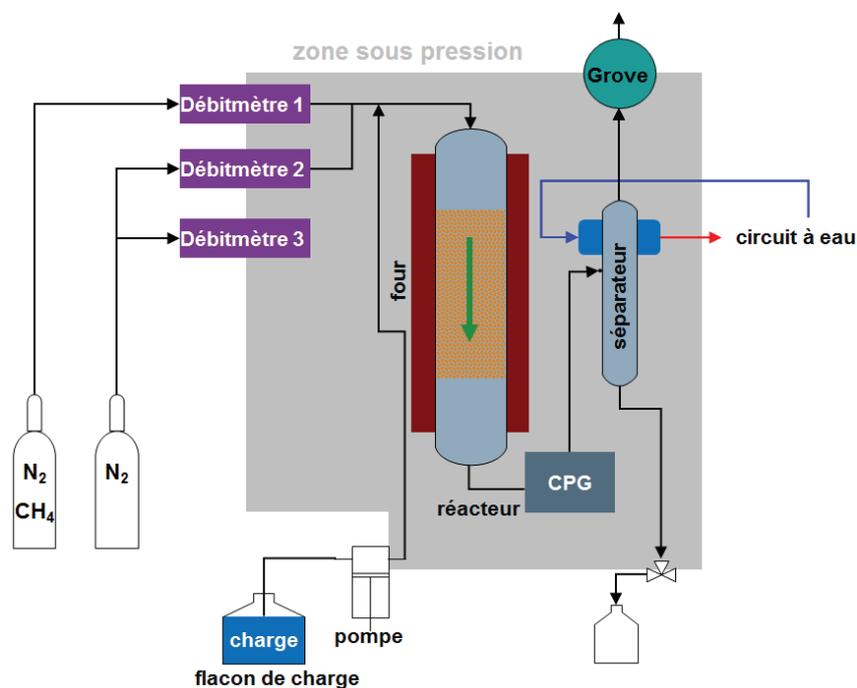


Figure 3-6 – Schéma de l'unité mono-réacteur de laboratoire

Le lit catalytique est constitué du catalyseur dilué dans du SiC, un solide inerte (marque AGP, type carbure noir F12). Ce lit est situé dans une zone maintenue isotherme ( $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) par un four, afin de s'affranchir de la variation des constantes cinétiques, variables dépendantes de la température. Le réacteur utilisé mesure 19,3 cm de hauteur et a un diamètre interne de 16 mm.

Le gaz de dilution utilisé est un mélange azote/méthane à 4 % de méthane. Le méthane est utilisé en tant qu'étalon externe et remplace l'heptane, utilisé en tant qu'étalon interne pour les tests EHD.

L'unité est munie d'une double pompe permettant d'injecter deux charges à deux niveaux de la ligne de vaporisation. Ce système a été prévu pour éviter les problèmes de réactivité entre composés oxygénés présents dans la charge (exemple : réactivité carbonyle/alcool).

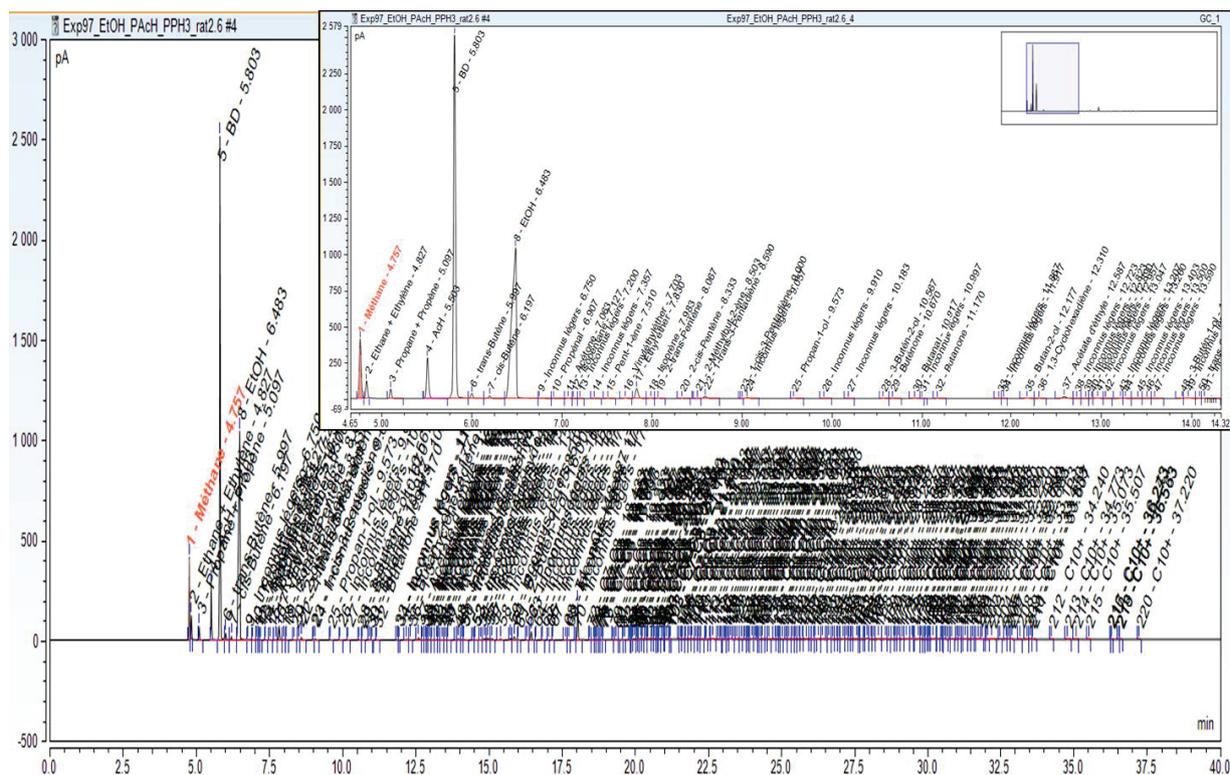
### Partie 3. Stratégie et méthodes

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse (CPG) utilisé est de type 6890 Network GC System de la marque Agilent Technologies, équipé d'une colonne apolaire PONA. En aval de cet appareil, le « grove » (ou déverseur) permet de contrôler la pression de l'ensemble de l'unité.

La méthode d'analyse, développée dans le cadre de cette thèse, est présentée dans le Tableau 3-2. Ces analyses permettent de caractériser les effluents des différents tests menés (cf. Figure 3-7).

**Tableau 3-2 – Méthode chromatographique de l'unité mono-réacteur**

Injecteur	Température	251 °C	
	Gaz vecteur	He	
	Split ratio	100	
Colonne apolaire (PONA)	Pression	59 psi	
Four	Programmation (°C/min)	Température. (°C)	Palier (min)
		35	10
	0,6	57	0
	30	110	10
	30	250	1



**Figure 3-7 – Exemple d'analyse d'un effluent de l'unité mono-réacteur**

La multitude de pics au-delà de 15 min d'analyse (hors du cadre de zoom) représente des composés lourds à faibles concentrations. Ces composés ne seront pas différenciés mais regroupés sous l'appellation « C6+ ».

### 3.3 Réactifs et catalyseurs

#### 3.3.1 Réactifs

Les réactifs utilisés pour les différents tests réalisés au sein de ce travail de thèse sont décrits dans le Tableau 3-3.

**Tableau 3-3 – Réactifs utilisés dans les différents tests**

Réactifs	Fournisseur	Caractéristiques
EtOH	VWR Chemicals	AnalaR NORMAPUR
AcH	Acros Organic	99,5 % extra pur
Paraldéhyde	Sigma Aldrich	C-IV $\geq$ 97 % (GC)
n-heptane	VWR Chemicals	Analar Normapur
Crotonaldéhyde	Sigma Aldrich	mixture de cis et trans 96 %
2-butanol	Thermo Fisher	anhydre, 99 %
Acétone		
2-butén-1-ol	Sigma Aldrich	mixture de cis et trans 96 %
3-butén-2-ol	Sigma Aldrich	97 %
Buténone	Sigma Aldrich	99 %
4-hydroxy-butanone	Sigma Aldrich	95 %
1-butanol	Alfa Aesar	HPLC Grade 99 %
Butanone	Alfa Aesar	99 %
1-hexène		GC 99 %
Alcool benzylique	Sigma Aldrich	99+ %

Dans le cas des essais menés sur l'unité EHD, il est à mentionner que l'AcH est remplacé par son trimère le paraldéhyde. Celui-ci se décompose thermiquement en AcH et présente moins de difficultés quant à la mise en œuvre. En effet, le faible point d'ébullition de l'AcH (20°C) entraîne des difficultés au niveau du système d'alimentation (désamorçage des pompes). De plus, l'unité ne

disposant que d'une seule pompe, un mélange EtOH/AcH aurait été nécessaire. Or ces deux molécules réagissent entre elles via des réactions exothermiques, comme la formation d'acétal, d'hémiacétal ou de polyacétal, qui sont problématiques lors de la phase de préparation mais aussi dans la maîtrise de la charge injectée [120] (cf. Figure 3-8).

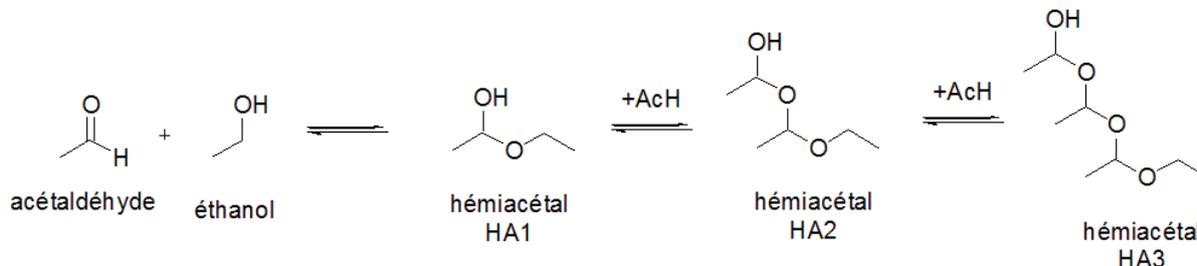


Figure 3-8 – Formation de polyacétal pour un mélange liquide EtOH/AcH

Le paraldéhyde, trimère cyclique de l'AcH (cf. Figure 3-9), permet d'éviter ces différentes difficultés :

- Il est stable en phase liquide et en présence d'EtOH ;
- Il possède un point d'ébullition de 123-124 °C ;
- Il se décompose thermiquement en AcH, cette décomposition étant accélérée par catalyse acide.

Il constitue d'ailleurs un des modes de stockage de l'AcH, celui-ci étant formé par distillation au moment de la décomposition de paraldéhyde [121].

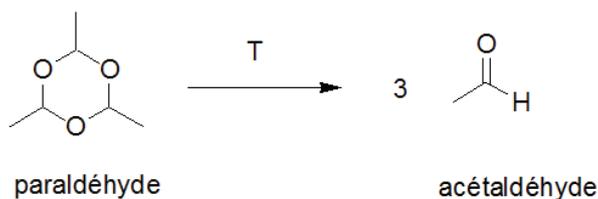


Figure 3-9 – Décomposition du paraldéhyde en AcH

L'étude directe de la décomposition du paraldéhyde au niveau de la zone située en amont du lit catalytique de l'unité mono-réacteur est présentée **Figure 3-10**. Une conversion partielle du paraldéhyde en AcH n'est visible qu'en dessous de 310 °C et au-delà d'une PPH de 10 g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

### Partie 3. Stratégie et méthodes

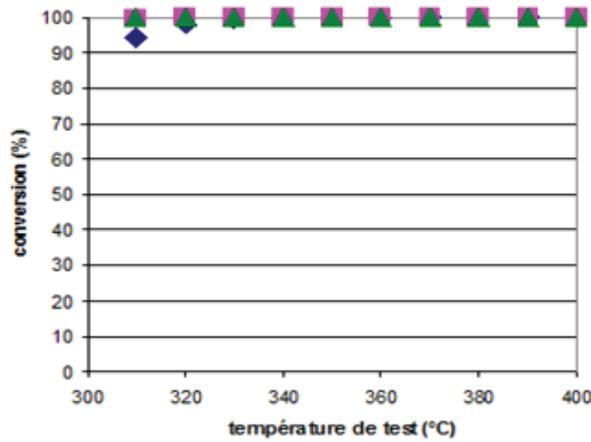


Figure 3-10 – Conversion du paraldéhyde en AcH avant le lit catalytique  
 $PPH_{catalyseur}$  (g·g<sub>catal</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) : 10 (◆) ; 5 (■) ; 3 (▲)

Des tests équivalents ont été menés avec l'unité EHD. L'absence de paraldéhyde dans l'effluent indique une conversion totale du paraldéhyde dans la quasi-totalité des tests avant d'atteindre le lit catalytique. Il est nécessaire de réduire la température à 250°C pour voir apparaître nettement le pic de paraldéhyde en sortie (cf. Figure 3-11). La température du procédé étant au minimum de 320 °C, le paraldéhyde n'est pas observé en sortie.

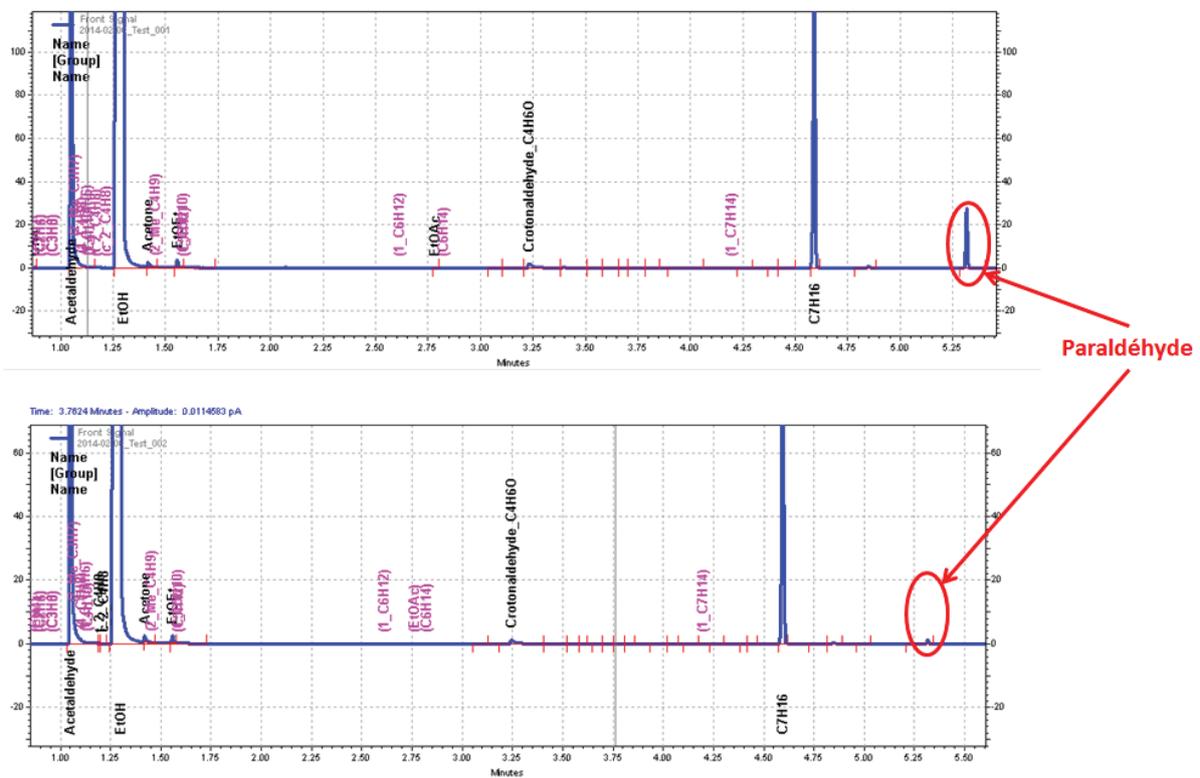


Figure 3-11 – Chromatogrammes de la charge contenant du paraldéhyde respectivement à 250°C et 300°C

**La charge en contact avec le catalyseur sera donc bien un mélange EtOH/AcH.** Par la suite, le paraldéhyde de la charge sera assimilé à de l'AcH notamment lorsque seront mentionnés les ratios EtOH/AcH ou les débits d'AcH.

### 3.3.2 Catalyseur

Le catalyseur est de l'oxyde de tantale déposé sur silice. Les précurseurs ont été achetés chez Sigma-Aldrich. La silice utilisée possède les caractéristiques suivantes : « Silica gel, high-purity grade (Davisil Grade 636), pore size 60 Å, 35-60 mesh particle size ». Le précurseur de l'oxyde de tantale est l'éthanoate de tantale (pureté : 99.98%).

La préparation du catalyseur se déroule comme suit. La silice est placée à l'étuve à 120 °C pendant 30 minutes puis au dessiccateur à température ambiante. L'éthanoate de tantale dont la quantité est ajustée pour obtenir une teneur finale de 2 % de tantale dans la silice, est dilué dans l'EtOH anhydre. La solution est introduite par imprégnation à sec dans la porosité du support. Après une maturation de 2 h à température ambiante, le solide est alors séché en étuve pendant 2 h puis calciné à une température de 550°C sous air sec. Le catalyseur ainsi préparé est de l'oxyde de tantale sur silice à 2 %.

## 3.4 Tests catalytiques

Deux types de tests ont été mis en place. D'une part, les tests EHD, utilisés pour la génération d'une banque de données de la réaction Ostromislensky dans différentes conditions opératoires. D'autre part, les tests dédiés afin de comprendre et de valider le schéma réactionnel.

### 3.4.1 Conditions opératoires

Les tests EHD ont été réalisés sous différentes conditions opératoires (cf. Figure 3-12 pour le récapitulatif). Tous les tests sont sous une pression de 3 bara sur une gamme de température allant de 320 à 370 °C. La charge est constituée d'EtOH, d'AcH et d'eau. Le ratio molaire entre le mélange {EtOH + AcH} et l'azote, gaz vecteur, est d'environ 1 dans toutes les conditions opératoires présentées. Le nC7 (2 %massique dans la charge) est utilisé comme étalon interne. Trois ratios massiques EtOH/AcH ont été étudiés : 2,5 ; 3,6 et 7. Tous les tests sont réalisés avec une concentration massique d'eau dans la charge de 18 %. Les tests ont été réalisés sur une gamme de PPH totale (cf. définition ci-dessous) allant de 1,1 à 8,1  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les analyses ont été réalisées après 24 h de mise en régime, après stabilisation de l'activité du catalyseur.

La PPH totale est la somme des PPH d'EtOH et d'AcH. Dans la suite de ce rapport, lorsque seul le terme PPH sera évoqué, il s'agira de la PPH totale. Une précision sera apportée si la PPH d'un réactif en particulier est considérée.

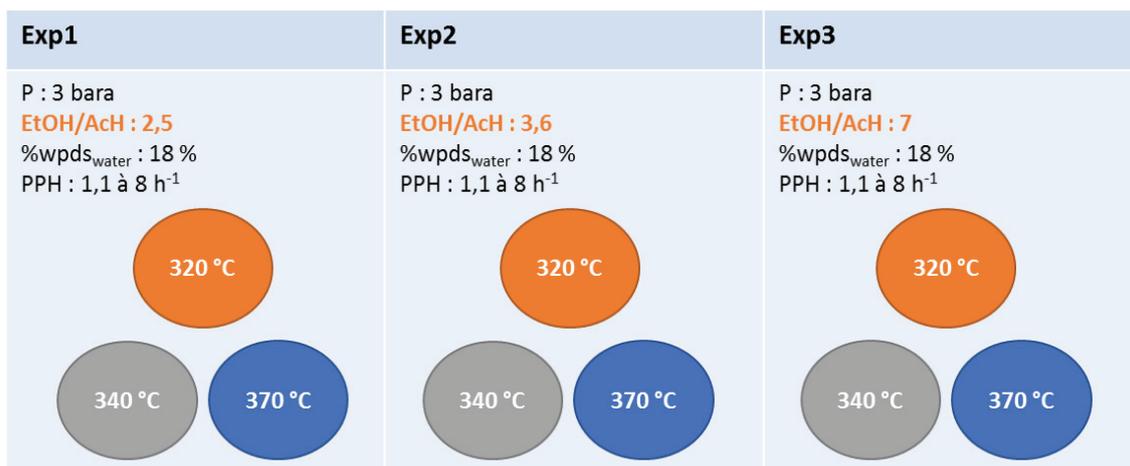


Figure 3-12 – Conditions opératoires des tests EHD

La gamme de température a été choisie pour encadrer la température de 350 °C, température considérée comme optimale dans différentes études [55, 65, 67]. La pression a été fixée à 3 bara suite à des tests préliminaires. Enfin, des gammes de PPH et de ratios massiques EtOH/AcH de 2,5 à 7 ont été choisies pour obtenir une gamme étendue de conversions et sélectivités.

Les différentes conditions opératoires ont permis de générer une large base de données qui va permettre d'évaluer le schéma réactionnel établi mais également d'estimer la capacité d'extrapolation du modèle et ses limites.

Les conditions opératoires de l'unité mono-réacteur dépendent des tests dédiés réalisés. Elles seront donc exposées au fur et à mesure de la présentation des réactions étudiées.

### 3.4.2 Estimation des débits

Les débits des composés sont estimés par rapport à un étalon :

- Un étalon interne, l'heptane, pour les essais EHD ;
- Un étalon externe, le méthane, pour les tests de l'unité mono-réacteur.

Le débit en étalon est considéré constant en entrée et sortie de réacteur. Les analyses chromatographiques fournissant les fractions massiques des composés, les débits de chaque composé peuvent ainsi être calculés tels que dans l'équation (3-1).

$$\dot{m}_i^{sortie} = \frac{y_i}{y_{étalon}} * \dot{m}_{étalon}^{sortie} \quad (3-1)$$

A partir du débit massique et de la composition en carbone des composés, les débits massiques carbone peuvent être calculés. L'utilisation de tels débits permet de calculer la sélectivité d'un produit en fonction de la charge totale, sans avoir à tenir compte du réactif nécessaire à sa formation, comme cela sera présenté par la suite (cf. Paragraphe 3.4.3).

Ainsi, un bilan carbone est calculé comme dans l'équation (3-2).

$$\Sigma_c = \frac{\sum_i \dot{m}_{\text{carbone},i}^{\text{sortie}}}{\sum_j \dot{m}_{\text{carbone},j}^{\text{entrée}}} \quad (3-2)$$

avec  $i$  les composés présents dans l'effluent en sortie de réacteur et  $j$  les composés présents en entrée. L'étalon est exclu de ces calculs.

Cette estimation du bilan carbone permet de vérifier la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus et de corriger les calculs de conversions et sélectivités par rapport aux débits d'entrée.

### 3.4.3 Effluent type

Les résultats d'un test type sont présentés ici afin d'illustrer l'importance des différents composés au sein de l'effluent et de les mettre en relation avec les composés présents dans le premier schéma réactionnel (SR1) proposé.

Dans les conditions opératoires de l'expérience Exp2 et à une PPH de  $2,7 \text{ g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , test pivot car à la croisée des gammes des différentes conditions opératoires, la conversion en EtOH est de 26 % et la conversion en AcH de 72 % pour un bilan carbone de 101 %. En termes de répartition carbone massique, l'EtOH représente 56 % de l'effluent, l'AcH 6 % et le BD 31 %. Ils représentent donc ensemble 93 % en masse carbone de l'effluent, l'ensemble des autres produits n'en représentant donc qu'une faible proportion. Les résultats présentés ici sont ceux de l'unité EHD.

La sélectivité de chaque produit est définie comme une sélectivité totale, c'est-à-dire qu'elle est calculée à partir de la somme des débits massiques carbone d'EtOH et d'AcH consommés (cf. équation (3-3)). Dans la suite de ce rapport, lorsque seul le terme « sélectivité » sera évoqué, il s'agira de la sélectivité totale. Une précision sera apportée si la sélectivité d'un réactif en particulier est considérée.

$$S_{i/\text{total}} = \frac{\dot{m}_{\text{carbone de } i, \text{sortie}}}{\dot{m}_{\text{carbone d'éthanol, consommé}} + \dot{m}_{\text{carbone d'acétaldéhyde, consommé}}} * 100 \quad (3-3)$$

La sélectivité de chaque composé ou groupe de composés, obtenue dans ces conditions opératoires, est présentée dans la Figure 3-13.

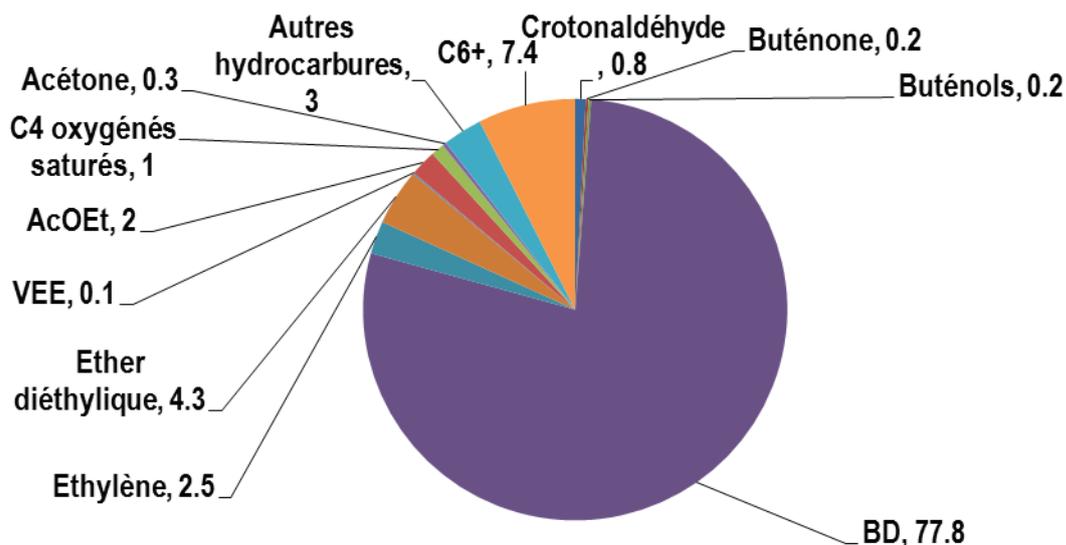


Figure 3-13 – Sélectivités des produits dans un effluent type de l'Exp2 à PPH 2,7 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> et 340 °C

Le produit majoritaire est le BD, avec une sélectivité de 78 %. Parmi les produits secondaires, les intermédiaires réactionnels supposés sont présents :

- Le crotonaldéhyde et le 2-butén-1-ol : marqueurs de la voie de Gorin-Jones ;
- La buténone et le 3-butén-2-ol : marqueurs de la voie d'Inoue.

Les sélectivités du crotonaldéhyde et du 2-butén-1-ol sont supérieures respectivement à celles de la buténone et du 3-butén-2-ol (cf. Figure 2-35). La voie cinétiquement favorable n'est pourtant pas identifiable, n'étant pas en capacité de déterminer la quantité de BD produit par l'une ou l'autre des voies.

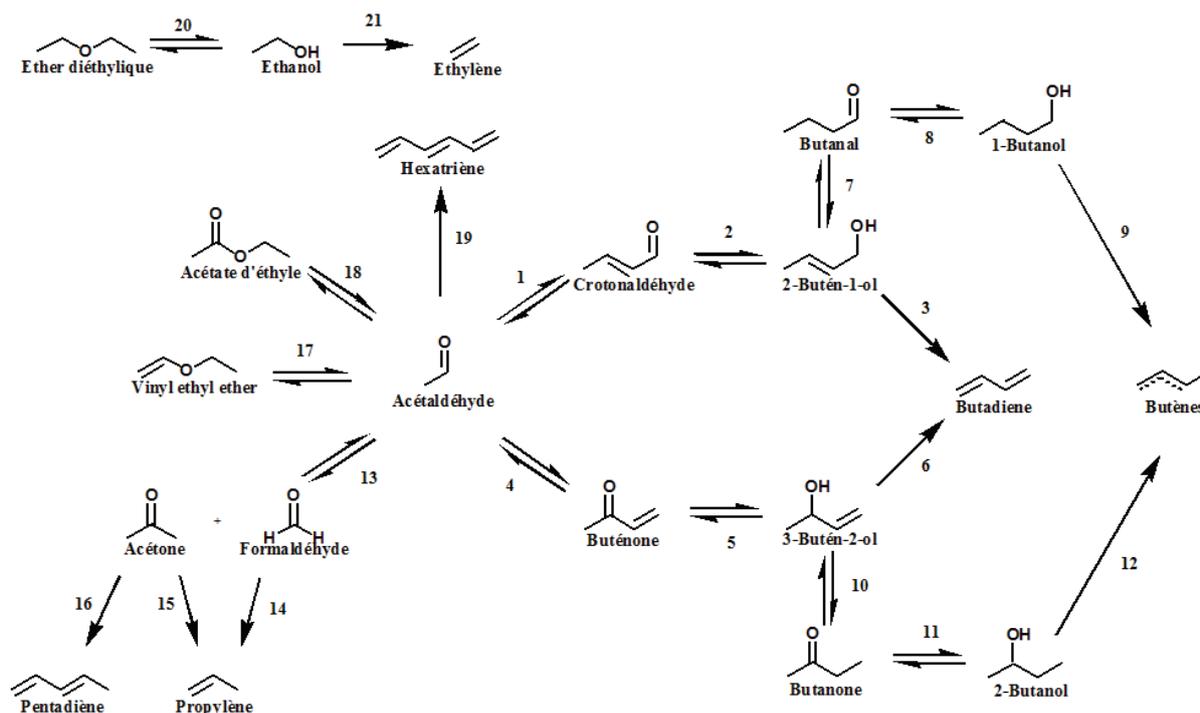


Figure 3-14 – Premier schéma réactionnel SR1

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions consommant de l'EtOH : 14 ( $v = -2$ ), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 18 et 19
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ( $v = 2$ ), 17, 19 ( $v = 3$ ), 20 et 21

Les produits secondaires majoritaires, ne participant pas directement à la formation du BD, seraient l'éthylène, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le VEE et le propylène. Ces cinq produits représentent environ 6 % de l'effluent en termes de répartition carbone. Le groupement C6+ n'est pas considéré comme un produit majoritaire car il s'agit d'un groupement des molécules possédant au moins six carbones.

L'item « Autres hydrocarbures » comprend les pentadiènes, les butènes et le propylène. Ce dernier représente plus de la moitié de ces hydrocarbures dans ces conditions opératoires. Sa sélectivité totale est ici de 1,6 %. Les hydrocarbures impairs, ainsi que l'acétone, sont des marqueurs de la voie d'Inoue, alors que les butènes peuvent être produits par les composés C4 oxygénés saturés soient le butanal, la butanone et les butanols.

L'effluent type produit par la réaction Ostromislensky est donc un effluent riche de nombreux composés. De plus, ces composés sont en faibles quantités, complexifiant fortement le modèle. Il sera pourtant nécessaire de développer un modèle cinétique restituant aussi fidèlement que possible la

réalité expérimentale car certains de ces composés sont des composés clés pour la formation des composés majoritaires. Ce modèle cinétique sera implémenté dans un modèle de réacteur développé dans le cadre de l'étude.

## 4 Modèle de réacteur

Cette étude est centrée sur l'élaboration d'un modèle cinétique, impliquant la nécessité de d'implanter ce dernier dans un modèle de réacteur qui tient compte de différents phénomènes physiques pour les découpler de la chimie intrinsèque. Cela consiste à développer un ensemble d'équations tenant compte d'effets tels que la perte de charge (via le bilan de quantité de mouvement), la convection et la dispersion (via les bilans matière et la vitesse du gaz) dont les effets influencent le débit et le mélange des composés. La présentation de ces équations sera accompagnée d'une présentation du solveur utilisé pour la résolution des équations ainsi que d'une étude de sensibilité des paramètres numériques. Enfin, la méthode choisie pour l'estimation des paramètres cinétiques sera explicitée.

### 4.1 Bilan de quantité de mouvement et isotherme

#### 4.1.1 Bilan de quantité de mouvement

Un bilan de quantité de mouvement permet d'évaluer l'évolution de la pression le long du réacteur donc notamment l'effet de perte de charge. Dans le cadre d'un fluide newtonien dans un tube garni, le bilan de quantité de mouvement est calculé selon l'équation (3-4).

$$-\frac{dP}{dz} = f \frac{\rho_s u_v^2}{d_p} \quad (3-4)$$

Le facteur d'Ergun  $f$  peut être obtenu par l'équation d'Ergun (cf. équation (3-5)) dans les conditions présentées ci-dessous :

$$f = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g^3} \left( a + b \frac{1 - \varepsilon_g}{Re} \right) \quad (3-5)$$

$$a=1,75 ; b=150 \text{ pour } \frac{Re}{1-\varepsilon_g} < 500$$

$$a=1,24 ; b=368 \text{ pour } 1\,000 < \frac{Re}{1-\varepsilon_g} < 5\,000$$

En appliquant le bilan de quantité de mouvement au sein du réacteur, il s'avère que la perte de charge est négligeable. Par exemple, pour un débit d'azote de 2 NL/h, un débit en EtOH de 3,44 g/h et un ratio massique EtOH/AcH de 2,6, la perte de charge est de l'ordre de  $10^{-4}$  bara, ce qui est

négligeable par rapport la pression en entrée de réacteur de 2,5 bara et surtout devant l'incertitude de mesure. **Le réacteur est considéré isobare.**

Dans le cadre des expériences à très forts débits d'azote, une perte de charge est expérimentalement constatée. Cependant, étant donné que le capteur est placé complètement en aval du procédé, soit au niveau du déverseur « Grove » (cf. Figure 3-6 – Schéma de l'unité mono-réacteur de laboratoire), la perte de charge mesurée est celle obtenue sur l'ensemble du système et notamment dans les vannes d'injection du CPG. La perte de charge au sein du réacteur uniquement ne pouvant être mesurée, ce bilan de quantité de mouvement a donc été utilisé afin de les estimer et donc, de les écarter.

#### 4.1.2 Isotherme

Le lit catalytique est dans une zone du réacteur isotherme sur une large gamme de débits d'azote (cf. Annexe 2 – Profil thermique axial des réacteurs). Dans les conditions opératoires de la présente étude, tous les tests ont été réalisés avec un ratio molaire {EtOH + AcH}/N<sub>2</sub> de 1. De plus, l'EtOH est le réactif en excès (ratios massiques EtOH/AcH de 2,5 ; 3,6 et 7) et sa conversion ne dépasse pas 51 % pour toutes les conditions opératoires. Seule une faible proportion de l'effluent total (incluant l'azote) est donc convertie. Enfin, le produit majoritaire est le BD (gamme de sélectivité de 50 à 78 %) dont la formation n'est pas fortement endothermique ( $\Delta_r H^\circ = 39$  kJ/mol à 350 °C).

Ainsi, comme cela a pu être confirmé par des tests préliminaires, **il est supposé que le lit catalytique est isotherme.**

## 4.2 Lois cinétiques

Un modèle de lois d'ordre sera exploité. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood, développé par Inoue *et al.* [68], a été écarté car le schéma réactionnel proposé ici est nettement plus complexe (cf. Partie 2). Ainsi, les vitesses de consommation relatives à chaque réaction réversible sont exprimées selon l'équation (2-4), celles relatives à chaque réaction irréversible selon l'équation (3-7).

$$r_j = k_j \left( \prod C_{réactifs}^{v_{réactifs}} - \frac{1}{K_{eq}} \prod C_{produits}^{v_{produits}} \right) \quad (3-6)$$

$$r_j = k_j \prod C_{réactifs}^{v_{réactifs}} \quad (3-7)$$

Dans leur étude du procédé Ostromislensky sur Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, Inoue *et al.* [117] montrent la possibilité d'utiliser une loi de type d'Arrhenius associée à la réaction d'aldolisation. Dans leur étude du procédé Lebedev sur hydroxyapatite, Leon *et al.* [122] arrivent à la même conclusion pour la formation de l'éthylène par déshydratation d'EtOH. Dans la présente étude, il a été supposé que la loi

d'Arrhenius pouvait s'appliquer aux différentes réactions mises en jeu. Ainsi, les constantes cinétiques peuvent s'écrire selon l'équation (3-8).

$$k_j = k_j^\circ * \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3-8)$$

Pour une simulation où  $T = T_{ref}$ , l'équation (3-8) donne  $k_j = k_j^\circ$ . Ainsi, en se plaçant à la température de référence, les paramètres cinétiques sont découplés : les facteurs pré-exponentiels peuvent être estimés sans connaissance des énergies d'activation.

Chaque molécule "i" présente en solution est potentiellement soumise à différentes réactions. Son débit de production  $R_i$  fait intervenir les vitesses de consommation des réactions dans lesquelles elle est impliquée (cf. équation (3-9)).

$$R_i = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (3-9)$$

Ce modèle cinétique n'a pas vocation à perdurer. Il évoluera au fur et à mesure des résultats expérimentaux. Un modèle d'ordre pourra ainsi être obtenu après calage sur les résultats expérimentaux. Comme cité ci-dessus, des modèles de type Langmuir ou Eley-Rideal seront également à envisager.

Enfin, des regroupements de constantes cinétiques seront réalisés sur les réactions de même type. Par exemple, les constantes cinétiques de réduction MPV du crotonaldéhyde et de la buténone seront assimilées.

Le modèle cinétique présenté ici sera intégré à un modèle de réacteur de type piston dispersif. **Ce modèle prendra en compte les phénomènes de rétro mélange.**

### 4.3 Modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles

Le bilan matière est l'application du principe de conservation de masse d'un système [123]. Il représente les flux de matière de l'effluent en déterminant sa composition chimique. Il comprend les phénomènes de convection, dispersion axiale du gaz ainsi que les réactions chimiques mises en jeu.

Dans la présente étude, un modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles a été utilisé. Il est constitué d'un bilan de matière sur la phase gaz pour chaque espèce et d'une équation permettant de calculer l'évolution de la vitesse de la phase gaz au sein du réacteur. Les hypothèses associées à ce modèle sont discutées par la suite (cf. Paragraphe 4.4).

**Le modèle utilisé pour le lit catalytique sera donc de type piston dispersif, sans limitations diffusionnelles et parfaitement isotherme.**

#### 4.3.1 Bilan matière

Le modèle de réacteur s'appuie sur un bilan matière sur la phase gaz uniquement, permettant de représenter les phénomènes de convection, de dispersion axiale et de réactions chimiques (cf. équation (3-10)).

$$\frac{\partial C_i^g}{\partial t} = \frac{1}{(\varepsilon_g + \varepsilon_p)} \left( \rho_s \varepsilon_s \sum_i \sum_j v_{ij} r_j - \frac{\partial(u_v C_i^g)}{\partial z} + \varepsilon_g \frac{\partial(D_{ax} \partial C_i^g)}{\partial z^2} \right) \quad (3-10)$$

Conditions limites :  $C_i^g|_{z=0} = C_{i,inlet}^g$

$$D_{ax} \frac{\partial C_i^g}{\partial z} \Big|_{outlet} = 0$$

Le bilan matière est donné ici en régime transitoire comme en atteste le terme d'accumulation  $\frac{\partial C_i^g}{\partial t}$ . Le régime transitoire est utilisé pour améliorer la robustesse de la résolution des équations différentielles par le solveur comme cela est présenté dans le paragraphe 5. La simulation est effectuée jusqu'à l'atteinte du régime permanent. Le régime transitoire ne sera pas étudié car il s'agit ici du développement d'un premier modèle performant dans différentes conditions opératoires.

Les corrélations permettant de déterminer le coefficient de dispersion axiale,  $D_{ax}$ , sont explicitées dans le paragraphe 4.3.3.

Les lois cinétiques telles que définies dans le paragraphe 4.2 sont intégrées pour représenter les réactions chimiques auxquelles participe le composé  $i$ .

La production de molécules par les réactions chimiques n'étant pas équivalente à leur consommation, il convient de tenir compte du phénomène d'expansion volumique se produisant au sein du réacteur (volume fini), via l'évolution de la vitesse du gaz le long du réacteur.

#### 4.3.2 Vitesse du gaz

La vitesse du gaz est dépendante de la production des composés. Cette vitesse, tenant compte de la pression totale et de la température, est déterminée par la relation (3-11). Cette relation prend en considération les hypothèses énoncées précédemment (réacteur de type piston dispersif, sans limitations diffusionnelles, parfaitement isotherme) et respecte la loi des gaz parfaits. Elle a été obtenue en sommant les bilans matière sur tous les composés  $i$  et en intégrant l'équation d'état  $\sum C_g = P_{total}/RT$  pour un gaz parfait.

$$\frac{\partial(u_v P_T)}{\partial z} = RT \rho_s \varepsilon_s \sum_i \sum_j v_{ij} r_j + \varepsilon_g \frac{\partial(D_{ax} \partial P_T)}{\partial z^2} \quad (3-11)$$

Conditions limites :  $u_v^g|_{z=0} = u_{inlet}^g$

$$u_v^g|_{z=L_R} = u_{outlet}^g$$

Comme expliqué précédemment (cf. paragraphe 4.3.1), le régime transitoire présenté ici n'est utilisé que dans un but de résolution des équations différentielles. L'intégration temporelle se fait jusqu'à l'atteinte du régime permanent.

### 4.3.3 Coefficient de dispersion axial

Le coefficient de dispersion axial représente l'écart à l'écoulement piston idéal [124]. Il se calcule comme présenté dans l'équation (3-12) :

$$D_{ax} = \frac{u * d_p}{Pe_a} \quad (3-12)$$

Ce coefficient permet de prendre en compte l'effet de mélange par analogie avec la loi de Fick pour la diffusion (cf. équation (3-13)). Dans ce cas le mélange n'est pas causé par la diffusion mais par l'hétérogénéité du profil de vitesse lié à l'écoulement dans un milieu granulaire et le frottement en paroi. L'analogie avec la loi de Fick permet de prendre en compte cet effet de mélange mais le coefficient qui le caractérise est purement empirique (coefficient de dispersion axial). Il peut être déterminé par des expériences de traçage.

$$J_i^* = -D_{ax} \nabla C_i \quad (3-13)$$

Dans le modèle, la loi de dispersion n'est appliquée que sur une dimension : l'axe z représentant la hauteur de lit.

$$J_i^* = -D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3-14)$$

La densité de flux molaire prenant en compte à la fois le terme de convection et le terme de dispersion peut alors s'écrire :

$$N_i = u C_i + J_i^* \quad (3-15)$$

$$\text{Soit } N_i = u C_i - D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3-16)$$

Dans l'équation (3-16) ci-dessus, le terme  $u C_i$  représente donc la convection et le terme  $D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}$  correspond à la dispersion.

Le coefficient de dispersion axiale est obtenu via des corrélations théoriques et le nombre de Peclet. Ce dernier est déterminé par une corrélation reliant les nombres adimensionnels de Reynolds et

de Schmidt [125]. Enfin, le nombre de Schmidt est lui-même calculé en faisant intervenir le coefficient de diffusion moléculaire, lui-même issu d'une corrélation théorique [70].

- Coefficient de diffusion moléculaire

Le coefficient de diffusion moléculaire correspond au transport d'une espèce au sein d'une seule phase sans agitation mécanique ni convection [70].

Il peut être déterminé théoriquement grâce à la méthode de Fuller [126] dans le cadre d'un mélange binaire de gaz. Dans un premier temps, les volumes de diffusion moléculaire des deux molécules sont calculés via les incréments de volume de diffusion atomique et structural de la littérature [70] comme présenté dans l'équation (3-17).

$$\Sigma_v = Nb_C * 15.9 + Nb_H * 2.31 + Nb_O * 6.11 + Nb_N * 4.54 \quad (3-17)$$

Avec la pression et la température du système, il est alors possible de calculer la diffusion moléculaire du mélange binaire (cf. équation (3-18)).

$$D_M = \frac{0.00143 * T^{1.75}}{P * 10^{-5} * M_{AB}^{0.5} (\Sigma_{v_A}^{1/3} + \Sigma_{v_B}^{1/3})^2} * 10^{-4} \quad (3-18)$$

Avec

$$M_{AB} = 2 * \left( \frac{1}{MM_A * 1000} + \frac{1}{MM_B * 1000} \right)^{-1} \quad (3-19)$$

La méthode de Fuller [126] a été choisie car elle est considérée comme la méthode théorique présentant le moins d'écart aux valeurs expérimentales parmi les différentes méthodes proposées [70].

Dans le cas de la transformation d'EtOH et AcH en BD, le mélange gazeux n'est pas binaire. Ainsi, le coefficient de diffusion moléculaire pour chaque composé A dans le mélange gazeux a été déterminé en considérant B comme étant un mélange gazeux moyen ne tenant pas compte du composé A (cf. équation (3-20)).

$$D_{M,A} = \frac{0.00143 * T^{1.75}}{P * 10^{-5} * M_{AB}^{0.5} (\Sigma_{v_A}^{1/3} + \overline{\Sigma_{v_B}}^{1/3})^2} * 10^{-4} \quad (3-20)$$

Avec

$$M_{AB} = 2 * \left( \frac{1}{MM_A * 1000} + \frac{1}{\overline{MM_B} * 1000} \right)^{-1} \quad (3-21)$$

avec  $\overline{MM_B}$  la masse molaire du mélange gazeux moyen de tous les composés de l'effluent, excepté le composé A.

Dans le cadre du calcul de la dispersion axiale du gaz, le coefficient de diffusion moléculaire de l'azote est utilisé pour le calcul du nombre de Schmidt. En effet, ce composé est largement majoritaire au sein de l'effluent (ratio molaire {EtOH + AcH}/N<sub>2</sub> = 1).

N.B. : Pour le calcul du module de Weisz-Prater, soit le critère d'estimation des limitations diffusionnelles internes (cf. Paragraphe 4.4.2), un coefficient de diffusion moléculaire pour chaque composé est calculé.

- Nombre de Peclet axial

Le nombre de Peclet représente le rapport entre transport par convection et transport par dispersion. Il existe un nombre de Peclet dit axial ( $Pe_a$ ), utilisé dans le calcul du coefficient de dispersion axiale, prenant en compte l'impact de la géométrie des particules du lit catalytique sur le mélange de la phase fluide (cf. équation (3-12)). Une corrélation a été proposée par Gunn [125] pour le calcul de ce  $Pe_a$  (cf. équation (3-22)).

$$\frac{1}{Pe_a} = X_{ax}(1 - \varphi_{ax})^2 + X_{ax}^2 \varphi_{ax}(1 - \varphi_{ax})^3 * \left( \exp\left(-\frac{1}{X_{ax} * \varphi_{ax} * (1 - \varphi_{ax})}\right) - 1 \right) + \frac{(\varepsilon_g + \varepsilon_p)}{\tau_{ax} * Re * Sc} \quad (3-22)$$

avec  $X_{ax}$  : la probabilité de déplacement axial calculé comme suit :

$$X_{ax} = \frac{Re * Sc}{21.13 * (\varepsilon_g + \varepsilon_p)} \quad (3-23)$$

avec  $\varphi_{ax}$  : un facteur de forme

$$\varphi_{ax} = 0.17 + 0.33 * \exp\left(-\frac{24}{Re}\right) \quad (3-24)$$

Et  $\tau_{ax}$  d'une valeur de 1,4 correspondant à une particule sphérique dans les données fournies par Gunn [125].

#### 4.3.4 Résolution numérique

Le bilan matière donné dans l'équation (3-10) est en régime transitoire. Les équations différentielles ont été discrétisées et leur intégration temporelle a été réalisée en utilisant un solveur de type prédicteur-correcteur (LSODE [127]). Les dérivées spatiales ont été discrétisées selon un schéma explicite, avec les spécificités suivantes pour les termes de convection et de diffusion du bilan matière.

- Convection

Le terme convectif du bilan matière est discrétisé selon un schéma de discrétisation décentré amont, respectant parfaitement le bilan matière, car il représente le déplacement dans le sens de la vitesse du fluide et que la composition du gaz en entrée de réacteur est connue (composition équivalente à celle de la charge). La teneur des éléments en un nœud  $n$  dépend donc de la teneur des éléments en un nœud  $n-1$  lorsque la vitesse de fluide est supérieure à 0.

- Dispersion

Le terme de dispersion quant à lui est discrétisé selon un schéma centré [128]. La dispersion est la résultante du mélange. Ainsi le phénomène doit tenir compte des teneurs des éléments présents en un nœud  $n-1$ ,  $n$  et  $n+1$ .

Le bilan discrétisé est explicité dans l'Annexe 3. Le type de discrétisation de l'équation de vitesse de gaz (cf. équation (3-11)) est similaire à celui choisi pour le bilan matière (cf. Paragraphe 4.3.1). Le bilan discrétisé est présenté dans l'Annexe 4.

#### 4.3.5 Etude de sensibilité des paramètres numériques

Un des paramètres numériques sensibles est le nombre de points de discrétisation le long du réacteur. Il doit être optimisé en tenant compte :

- De la précision des valeurs simulées, qui s'améliore avec le nombre de points de discrétisation ;
- Du temps de calcul, qui augmente avec le nombre de points.

Afin d'optimiser ce paramètre, une étude de la variation de la composition de l'effluent a été mise en place en faisant varier le nombre de pas de discrétion. Les comparaisons ont été réalisées en simulant l'évolution de la concentration des composés en se basant sur le schéma réactionnel SR1 (cf. Tableau 3-4). La simulation de référence comprend 150 points, elle est néanmoins exclue car les temps d'optimisation seraient trop élevés. Un écart seuil de 5 % sera retenu pour considérer que le nombre de points choisis permet de reproduire la simulation de référence.

Le nombre de points de discrétisation retenu pour la modélisation est donc de 50 car elle présente des résultats similaires à une simulation avec 150 points et un temps de résolution raisonnable.

**Tableau 3-4 – Etude de sensibilité des paramètres numériques**

Nombre de points de discrétisation	Temps maximal de simulation	Ecart maximal des débits calculés	Moyenne des écarts
150 (référence)	80 s	/	/
20	5 s	15 %	4 %
40	11 s	7 %	2 %
50	15 s	5 %	1 %

#### 4.4 Limitations diffusionnelles

Le transfert de matière entre les différentes phases et la diffusion au sein du grain de catalyseur peuvent être pris en compte, auquel cas, il faut considérer trois phases différentes : la phase gaz libre, la phase gaz dans le film externe et la phase gaz dans les pores du grain (cf. Figure 3-15). Dans le cas où la diffusion des réactifs dans le film est moins rapide que les vitesses de réactions chimiques, l'apport des molécules nécessaires aux réactions chimiques est limitant, la présence de limitations diffusionnelles externes doit alors être considérée. Il en va de même dans le cas où la diffusion des réactifs dans le grain est le phénomène limitant, impliquant alors la nécessité de tenir compte de la présence de limitations diffusionnelles internes.

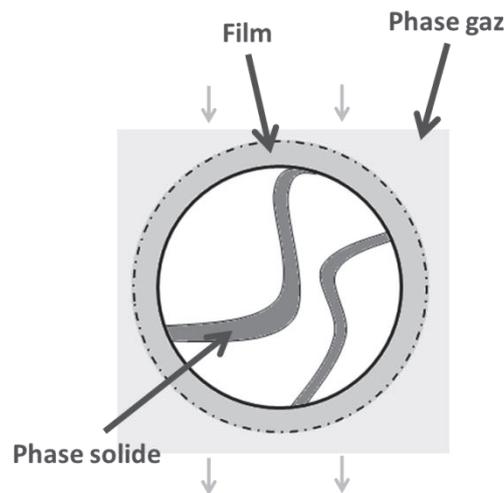


Figure 3-15 – Phases des bilans de matières

Cependant, lorsque la cinétique des réactions ou l'adsorption des molécules en surface est le phénomène limitant, les limitations diffusionnelles externes et internes deviennent alors négligeables.

Comme indiqué précédemment, le modèle de réacteur élaboré dans la présente étude considère l'absence de limitation diffusionnelle. La validité de cette hypothèse est confirmée à l'aide de deux critères : la fraction de résistance externe et le module de Weisz-Prater, permettant d'évaluer s'il y a présence ou non, de limitations diffusionnelles externes et internes respectivement.

##### 4.4.1 Fraction de résistance externe

La fraction de résistance externe  $f_{jex}$  permet d'évaluer l'impact des limitations diffusionnelles externes sur le système. Ces limitations diffusionnelles externes sont présentes dans la zone dite du « film » (cf. Figure 3-15). Elles caractérisent la limitation du transfert de matière entre la phase gaz proprement dite et l'entrée dans le grain. Cette fraction de résistance externe est propre à chaque molécule (cf. équation (3-25)).

$$f_{ex,i} = \frac{C_i^g - C_{isu}}{C_i^g} = \frac{|\sum_j \bar{r}_j| L}{\rho_s k_{gs,i} C_i^g} \quad (3-25)$$

L'équation ci-dessus requiert l'utilisation des cinétiques apparentes, soit celles déterminées en tenant compte des concentrations en phase gaz.

Pour des raisons similaires, le coefficient standard  $k_{gs}^\circ$  peut être utilisé à la place du coefficient  $k_{gs}$ . En effet  $k_{gs}^\circ$  est toujours plus faible que  $k_{gs}$  (cf. équation (3-26)). La fraction de résistance externe sera donc toujours surévaluée.

$$k_{gs,i}^\circ = x_{f,i} * k_{gs,i} \quad (3-26)$$

avec  $x_{f,i}$  le facteur de film ( $\leq 1$ ).

$k_{gs}^\circ$  est estimé via le nombre de Sherwood (cf. équation (3-27)), représentant le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert de masse par diffusion.

$$Sh_i = \frac{k_{gs,i}^\circ * d_p}{D_{M,i}} \quad (3-27)$$

Dans le cadre d'un réacteur solide/gaz, le nombre de Sherwood peut s'exprimer, pour chaque molécule, via l'équation de Kunii & Levenspiel [124] (cf. équation (3-28)).

$$Sh_i = 2 + 1.8 * Re^{1/2} * Sc_i^{1/3} \quad (3-28)$$

avec  $Re$  et  $Sc$  respectivement nombres de Reynolds et de Schmidt.

L'absence de limitations diffusionnelles se traduit par  $C_i^g = C_{isu}$  avec  $C_i^g$  et  $C_{isu}$  respectivement les concentrations en phase gaz et à la surface de grain.

Par la suite, l'absence de limitation diffusionnelle sera considérée pour une fraction de résistance inférieure à 5 %.

#### 4.4.2 Module de Weisz-Prater

Le module de Weisz-Prater (cf. équation (3-29)) est un critère utilisé afin de déterminer l'impact des limitations diffusionnelles internes du système, en évaluant la capacité du gaz à diffuser à l'intérieur du grain.

$$\varphi'_{su,i} = \frac{|\sum_j \bar{r}_j| L^2}{\rho_s D_{e,i} C_{su,i}} \quad (3-29)$$

Ce critère permet d'estimer l'influence de la diffusion au sein de la particule sur les vitesses de réaction. Pour  $\varphi'_{su}$  inférieur à 0,3, les limitations diffusionnelles internes peuvent être négligées.

- Diffusivité moyenne constante dans les pores  $D_e$

Cette diffusivité moyenne comprend le phénomène de convection éventuelle due à la réaction [124]. Elle est assimilée ici à la diffusivité effective  $D'_e$ . Les équations ci-dessous permettent de calculer  $D'_e$  en phase gaz pour des pores de rayon supérieur à  $5.10^{-9}$  m environ [124].

$$D'_{e,i} = \frac{\beta_p}{\tau_p} D_i \quad (3-30)$$

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{M,i}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (3-31)$$

$$D_{K,i} = \frac{2d_{pore}}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M M_i}} \quad (3-32)$$

L'équation (3-30) donne la diffusivité effective en fonction de la porosité, de la tortuosité  $\tau_p$  et du coefficient de dispersion. Cette équation est valide pour  $2 < \tau_p < 5$ . La tortuosité du solide n'étant pas connue, une valeur arbitraire de 3 a été utilisée.

L'équation (3-31) ou relation de Bosanquet, permet d'obtenir le coefficient de dispersion à partir de la diffusion moléculaire et de la diffusivité de Knudsen. Cette dernière, prenant en compte la collision avec les parois des pores dans le phénomène de diffusion, est déterminée via l'équation (3-32).

#### 4.4.3 Modèle piston dispersif avec limitations diffusionnelles

La fraction de résistance externe et le module de Weisz-Prater sont donc systématiquement calculés pour s'assurer de l'absence de limitations diffusionnelles interne ou externe.

Cependant, des modèles plus complexes ont été développés pour le cas où les critères en démontreraient le besoin :

- Modèle avec prise en compte de limitation diffusionnelle externe au grain, constitué de bilans matière au sein de la phase gaz et au sein du film gaz autour du grain ;
- Modèle avec prise en compte des limitations diffusionnelles externe et internes, composé de bilan matière au sein de la phase gaz, du film gaz et à l'intérieur du grain.

Pour chacun de ces modèles, l'équation permettant de déterminer la vitesse du gaz est modifiée en conséquence.

Le modèle de réacteur étant désormais établi, le dernier outil numérique à mettre en place est l'optimiseur qui sera utilisé afin d'estimer les paramètres cinétiques.

## 5 Estimations paramétriques

L'optimiseur est utilisé afin d'estimer les paramètres cinétiques, soient les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation, permettant ainsi l'obtention des constantes cinétiques via la loi d'Arrhenius pour toutes températures. L'estimation de ces paramètres consiste à réduire l'écart entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales choisies pour l'optimisation. De plus, de par la complexité de la composition de l'effluent, une stratégie de calage doit être développée.

### 5.1 Optimiseur

Les paramètres optimaux d'un modèle sont obtenus par minimisation de la fonction objective par itération. L'optimiseur utilisé dans cette étude pour réaliser une telle minimisation est basé sur l'algorithme Levenberg-Marquardt [129, 130]. Cet algorithme applique une régression afin de minimiser une réponse unique, appelée fonction objective, au travers de la méthode des moindres carrés. La minimisation est appliquée sur l'écart entre les débits simulés et les débits expérimentaux des composés observés de différents tests, *i.e.* les composés utilisés comme référence pour le calage des paramètres cinétiques (cf. équation (3-33)).

$$SSQ = \sum_{j=1}^n \left( \sum_{i=1}^m (\dot{m}_i^{exp} - \dot{m}_i^{sim})^2 \right)_j \quad (3-33)$$

avec  $SSQ$  la fonction objective,  $\dot{m}_i^{exp}$  la concentration expérimentale du composé  $i$ ,  $\dot{m}_i^{sim}$  la concentration simulée du même composé,  $m$  le nombre de variables observées et  $n$  le nombre d'expériences.

Les concentrations expérimentales des composés utilisées dans le cadre de cette méthode sont les variables observées, soient les valeurs vers lequel doivent tendre les valeurs simulées correspondantes.

Dans le cadre d'optimisation utilisant des variables observées très différentes, *i.e.* des concentrations de différents ordres de grandeur, la minimisation est négligée pour les valeurs les plus faibles au profit des valeurs les plus élevées. Or, comme présentées dans la Figure 3-13, les concentrations des composés intermédiaires supposés sont en très faibles concentrations face aux produits majoritaires, soient l'EtOH, l'AcH et le BD. La fonction objective sera donc normalisée quand nécessaire afin de s'affranchir de cet effet, comme présentée dans l'équation (3-34).

$$SSQ = \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_i^{exp} - C_i^{sim}}{C_i^{exp}} \right)^2 \quad (3-34)$$

## 5.2 Stratégie d'estimation

La complexité du schéma réactionnel induit un grand nombre de paramètres cinétiques à estimer. De ce fait une stratégie d'optimisation a été mise en place.

Des blocs de réactions seront considérés afin d'estimer les paramètres cinétiques des réactions par lot. Par exemple, les formations d'éthylène et d'éther diéthylique impactent peu la formation des autres composés, leurs paramètres cinétiques pourront donc être estimés à part.

Les méthodes présentées ici font toutes l'objet d'itérations. Elles ne peuvent être traitées totalement indépendamment. En effet la majorité des réactions sont des réactions réversibles. La modification d'une constante cinétique peut donc avoir un effet non-négligeable sur la production de différents composés. Un jeu d'itérations entre les différents blocs de réactions sera donc mis en place pour recalculer les paramètres cinétiques jusqu'à atteindre le jeu de paramètres cinétiques optimal.

Les outils expérimentaux et numériques ayant maintenant été décrits, ils peuvent être exploités afin d'éprouver le premier schéma réactionnel SR1 ayant été établi d'après la littérature.

## 6 Conclusion

La stratégie de thèse a été présentée, en exposant notamment les verrous qui devront être levés. Pour cela, des outils expérimentaux et numériques seront utilisés. Cette stratégie est basée sur une vision itérative de l'utilisation desdits outils.

Les outils expérimentaux à disposition sont une unité de type EHD et une unité de laboratoire. L'unité EHD a permis de générer une base de données expérimentale en faisant varier les conditions opératoires du procédé en amont de l'étude. L'unité de laboratoire sera utilisée pour des expériences dédiées afin d'étudier spécifiquement les réactions supposées. A cette fin, des composés supposés intermédiaires de réactions seront utilisés en tant que réactifs.

Un modèle de réacteur de type piston dispersif sans limitations diffusionnelles et isotherme a été développé. Des lois cinétiques de type lois d'ordre ont été implémentées dans ce modèle. Un optimiseur Levenberg-Marquardt sera utilisé pour l'estimation des paramètres cinétiques.

Un premier schéma réactionnel SR1 basé sur la littérature a été développé dans le chapitre précédent. Sa pertinence sera éprouvée par les différents outils à disposition.