

Validation du modèle sur des cas simples

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

IV.1 Description des catalyseurs utilisés

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

IV.1.1 Alumine

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

Tableau IV-1 : Données sur l'alumine alpha

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

IV.1.2 Pd/Alumine

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

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



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

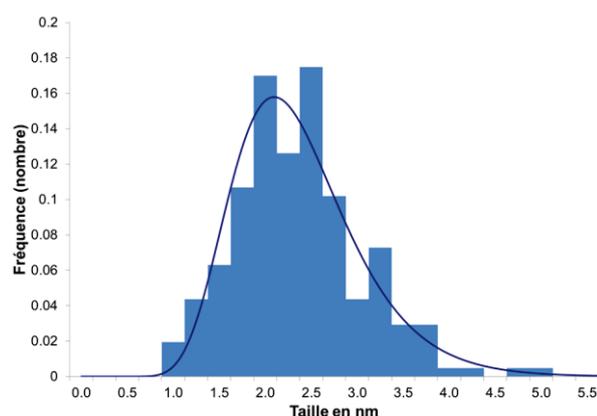


Figure IV-2 : Histogramme de répartition de la taille des particules de palladium.

IV.1.3 Ni/Alumine [49]

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

IV.2 Caractérisation hydrodynamique du banc de manipulation

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

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

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

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

IV.2.1 Mode opératoire

IV.2.1.1 Configurations étudiées

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

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

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

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

Équation IV-1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV.2.1.2 Mode opératoire

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

circuit via un débitmètre analogique. Cela permet de garder un débit constant dans l'installation. La diminution ou l'augmentation de la concentration des réactifs est ensuite enregistrée par le spectromètre de masse. La Figure IV-3 et la Figure IV-4 illustrent le mode opératoire.

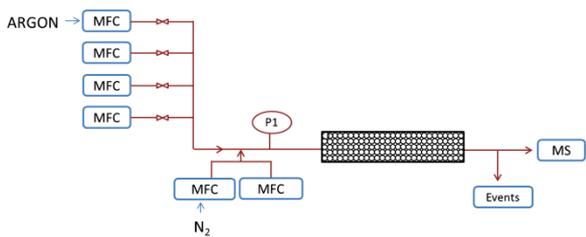


Figure IV-3 : réalisation d'un échelon, cas avant l'arrêt de l'azote

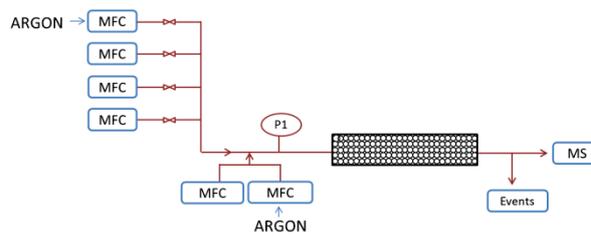


Figure IV-4 : réalisation d'un échelon, cas après l'arrêt de l'azote

L'ouverture et la fermeture des débitmètres analogiques sont enregistrées par un ordinateur de contrôle. Il est ainsi possible de rentrer directement dans le simulateur les débits des gaz.

Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Conditions opératoires utilisées lors de la DTS.

Débit d'argon	130 mL.min ⁻¹
Débit d'azote ou d'argon qui participe à l'échelon	30mL.min ⁻¹
Masse de billes de verre	9,8191g
Masse de billes d'alumine	4,1740g

IV.2.1.3 Allure des courbes obtenues

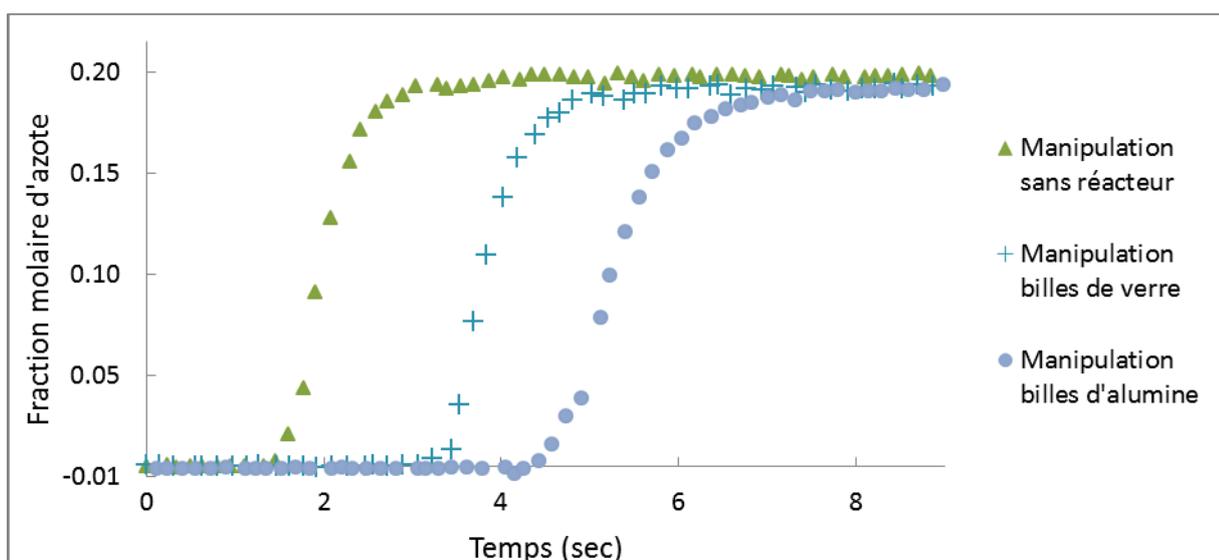


Figure IV-5 : Courbes expérimentales obtenues lors de la réalisation d'échelon sur l'azote dans les cas sans réacteur (▲) avec réacteur rempli de bille de verre (+) et dans le cas du réacteur rempli de billes d'alumine (●).

L'allure des courbes obtenues lors de ces premiers tests de DTS (Figure IV-5) semble logique qualitativement. Dans le cas des réacteurs remplis de billes (verre et alumine), le changement de concentration en azote est détecté plus tardivement que lors du test où il n'y a pas de réacteur. Cela semble normal puisque le fluide a une plus grande distance à parcourir. Enfin, le temps le plus lent de sortie des réactifs est obtenu avec des billes d'alumines poreuses. Cela correspond au temps de passage dans la porosité du catalyseur. Il devrait donc être possible de calculer la diffusivité effective grâce aux tests avec les billes de verre et les billes d'alumine.

IV.2.2 Exploitation des résultats

IV.2.2.1 Cas sans réacteur

Dans un premier temps, des manipulations sans réacteur ont été réalisées. Les tubes en amont et en aval du réacteur ont été directement connectés. Initialement, les manipulations effectuées et les simulations étaient décalées. Les simulations avaient en moyenne 1,5 secondes d'avance sur les manipulations. Sur une expérience de 6 secondes en moyenne, ce temps de retard n'est pas négligeable. Dans un premier temps, des modifications sur le banc de manipulation ont été réalisées afin d'identifier des volumes morts. La suppression des capteurs de pression, qui aurait pu être source de volume mort, n'a pas donné de résultats concluants. Il en est de même sur les vannes quatre voies. Les lignes ont aussi testées. Il a donc été supposé que le spectromètre de masse ou le capillaire permettant la jonction entre le banc et le spectromètre créaient ce décalage.

Un autre analyseur a été utilisé afin de comparer les temps de réponse des deux analyseurs et d'identifier ainsi la raison du retard. Un TCD (thermal conductivity detector) a été ajouté au banc de manipulation. Les conditions opératoires ont donc été modifiées pour pouvoir s'adapter aux contraintes du TCD (Faible débit de gaz : $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, écart de conductivité thermique entre les deux fluides). On utilisera dans ce cas un faible débit et l'azote sera remplacé par de l'hydrogène. La taille du réacteur a aussi été augmentée ainsi que la masse des billes d'alumine.

Dans un premier temps, le TCD a été placé en amont du capillaire et à la suite du réacteur comme le montre la Figure IV-6. Un échelon d'hydrogène a été réalisé. L'argon est introduit via un débitmètre analogique puis au temps t_0 , un flux d'hydrogène de même débit que celui d'argon est introduit et l'argon est arrêté.

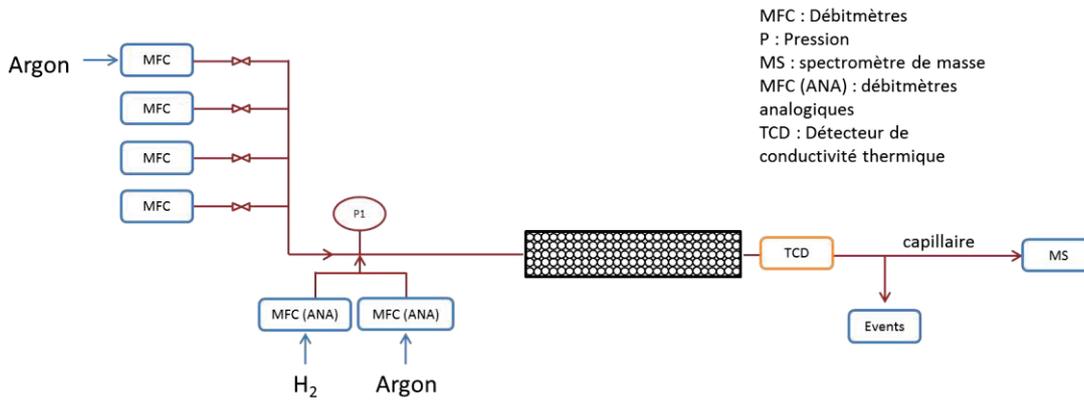


Figure IV-6 : Mise en place du TCD avant le capillaire du spectromètre de masse.

Les résultats obtenus sont donnés en Figure IV-7.

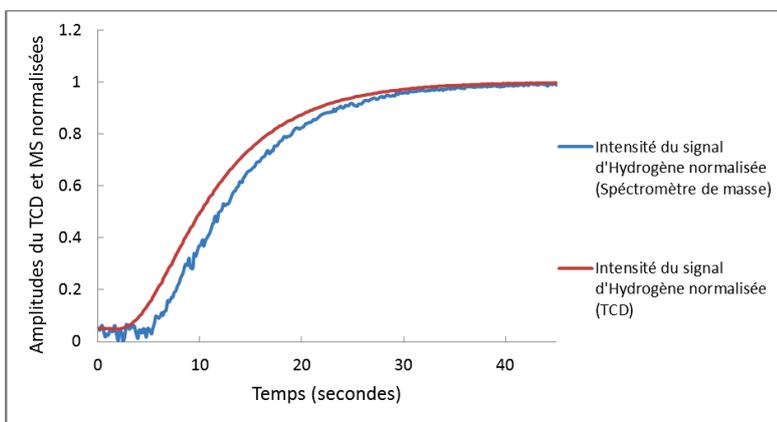


Figure IV-7 : Evolutions des signaux d'hydrogène obtenus par le TCD et par le spectromètre de masse (TCD placé avant le capillaire).

Un décalage de 1,5 secondes est observé. Ce décalage correspond au temps de passage dans le capillaire et dans le spectromètre de masse. Or le temps de séjour dans le capillaire est estimé à 0,3 seconde dû à son très faible diamètre. Une autre expérience est alors réalisée mais avec le TCD placé après le capillaire comme le montre la Figure IV-8.

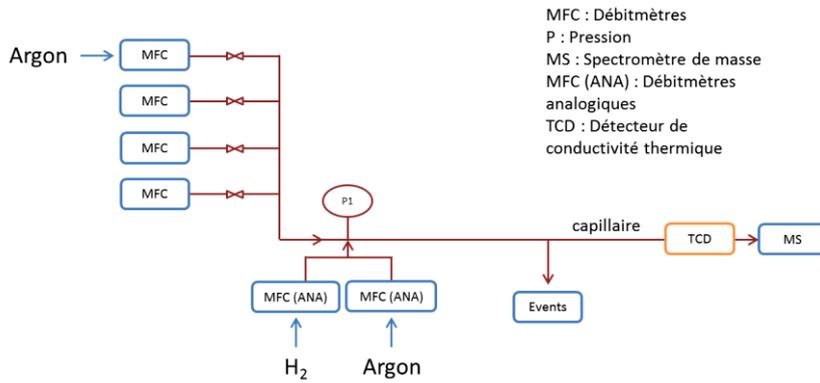


Figure IV-8 : Schéma du montage utilisé avec le TCD placé après le capillaire.

Les résultats obtenus grâce à cette manipulation sont décrits en Figure IV-9.

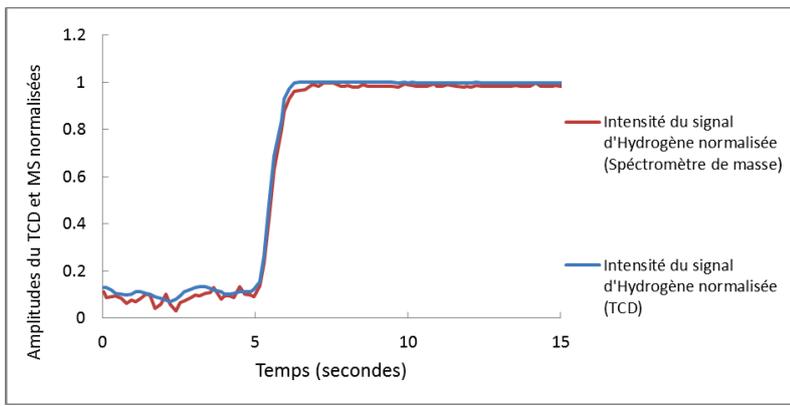


Figure IV-9 : Evolution du signal d'hydrogène via l'analyse du TCD et via le spectromètre de masse.

Dans la manipulation présentée ici les signaux sont superposés. Par conséquent, l'écart entre la simulation et les manipulations ne semble pas provenir du spectromètre de masse. Le capillaire est donc mis en cause. Afin de palier au décalage entre les simulations et la manipulation, une ligne fictive sera ajoutée au code afin de prendre en compte le retard créé par le capillaire.

Un terme de dispersion est aussi ajouté sur le capillaire.

Les manipulations et les simulations ainsi obtenues sont présentées en Figure IV-10.

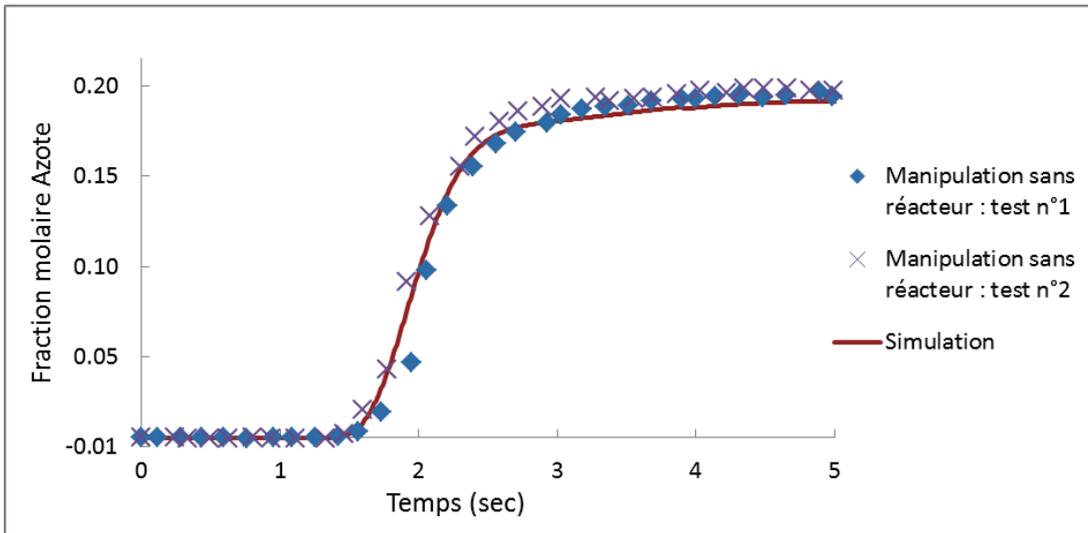


Figure IV-10 : Evolution de la fraction molaire en azote dans le cas sans réacteur.

Le cas présenté en Figure IV-10 est celui de la manipulation sans réacteur. La manipulation a été réalisée plusieurs fois afin de tester la répétabilité de la manipulation. Pour les tests suivants avec réacteur, les paramètres utilisés sur ce test sont fixés. Ils correspondent aux vitesses dans les lignes, longueurs des lignes ainsi qu'à la ligne ajoutée pour prendre en compte le retard dû au capillaire. La corrélation d'Arris a été utilisée afin de déterminer les termes de dispersion dans les lignes. Cependant, ces termes de dispersion sont assez faibles et ont donc été négligés.

IV.2.2.2 Cas avec le réacteur rempli de billes de verre non poreuses

Une manipulation avec un réacteur rempli de billes de verre est ensuite réalisée. Les conditions opératoires (débit, concentration des gaz internes, température..) sont les mêmes que pour le cas sans réacteur.

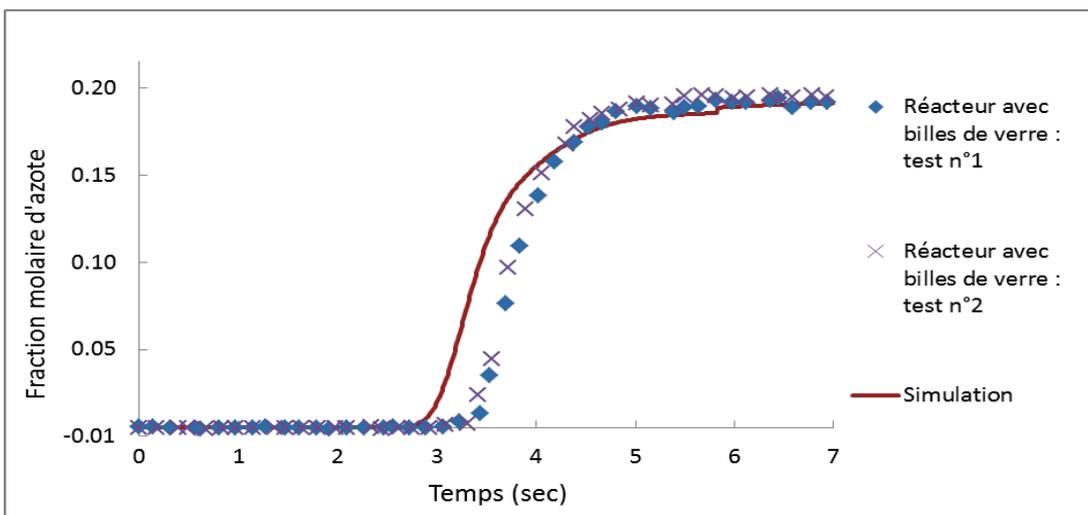


Figure IV-11 : Evolution de la fraction molaire en azote dans le cas avec réacteur rempli de billes de verre

De même que pour le cas sans réacteur, les manipulations ont été réalisées deux fois afin de vérifier la répétabilité des manipulations (Figure IV-11). Comme indiqué dans la partie précédente, la

corrélation de Gunn a été utilisée afin de calculer le nombre de Peclet puis le terme de dispersion axiale dans le réacteur. Le terme de dispersion axiale ainsi obtenu dans le réacteur est de $1,5 \times 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$. L'influence du terme de dispersion axiale est négligeable sur l'allure des courbes. Il est considéré nul dans le réacteur. On remarque ici un décalage entre les courbes expérimentales et le modèle. Le décalage est présent au démarrage des courbes et n'est donc pas attribué au terme de dispersion axial précédemment obtenu. Il a premièrement été supposé qu'une zone de volume mort était présente dans le réacteur. Cependant, ce décalage n'est pas présent dans le cas du réacteur rempli de billes d'alumine. A ce jour, la raison du décalage n'a pas encore été élucidée.

IV.2.2.3 Cas du réacteur rempli de billes d'alumine

Le dernier cas étudié est celui du réacteur rempli de billes d'alumine poreuse. De même que pour le cas avec les billes de verre, les conditions opératoires (débit, concentration des gaz internes, température..) sont les mêmes que pour le cas sans réacteur.

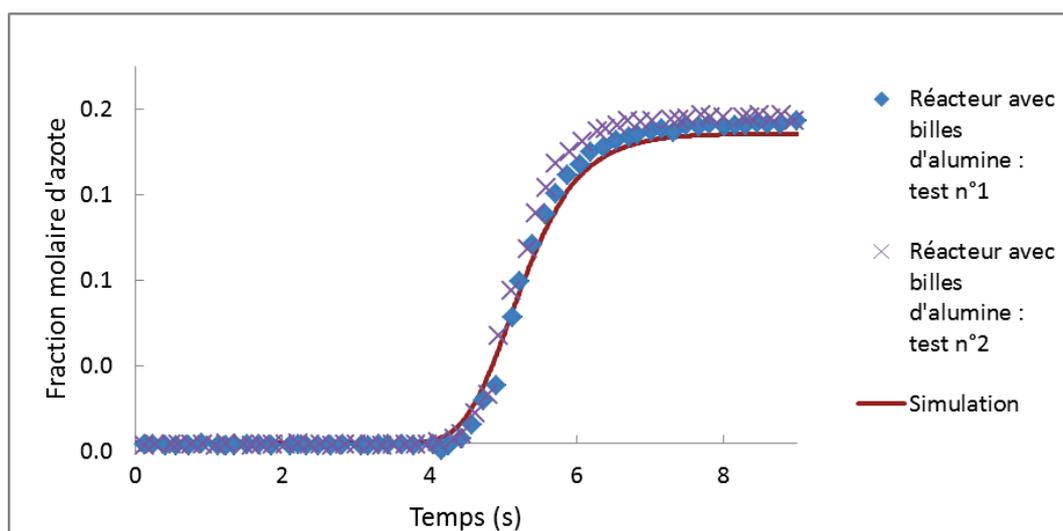


Figure IV-12 : Evolution de la fraction molaire en azote dans le cas du réacteur rempli de billes d'alumine poreuse

La Figure IV-12 montre l'évolution de la fraction molaire en azote en fonction du temps dans le cas du réacteur rempli de billes d'alumine.

Par rapport au cas des billes de verre, le coefficient de transfert gaz/solide ainsi que la diffusivité effective ont été ajoutés. La comparaison entre le modèle et l'expérience est convenable.

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le coefficient de transfert gaz/solide a été calculé en utilisant la corrélation de Yoshida. Cette corrélation permet de calculer le nombre de Sherwood puis le coefficient de transfert. De même, pour le calcul de la diffusion effective, la corrélation de Fuller est utilisée pour calculer le terme de diffusion molaire. La porosité du catalyseur est connue et

n'ayant pas d'information plus précise sur la tortuosité du catalyseur, cette dernière a été prise égale à 2.

On obtient : $k_{gs} = 3,2 \times 10^{-2} m \cdot s^{-1}$

$D_{eff} = 1,2 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$

Un résumé des trois manipulations est présenté en Figure IV-13.

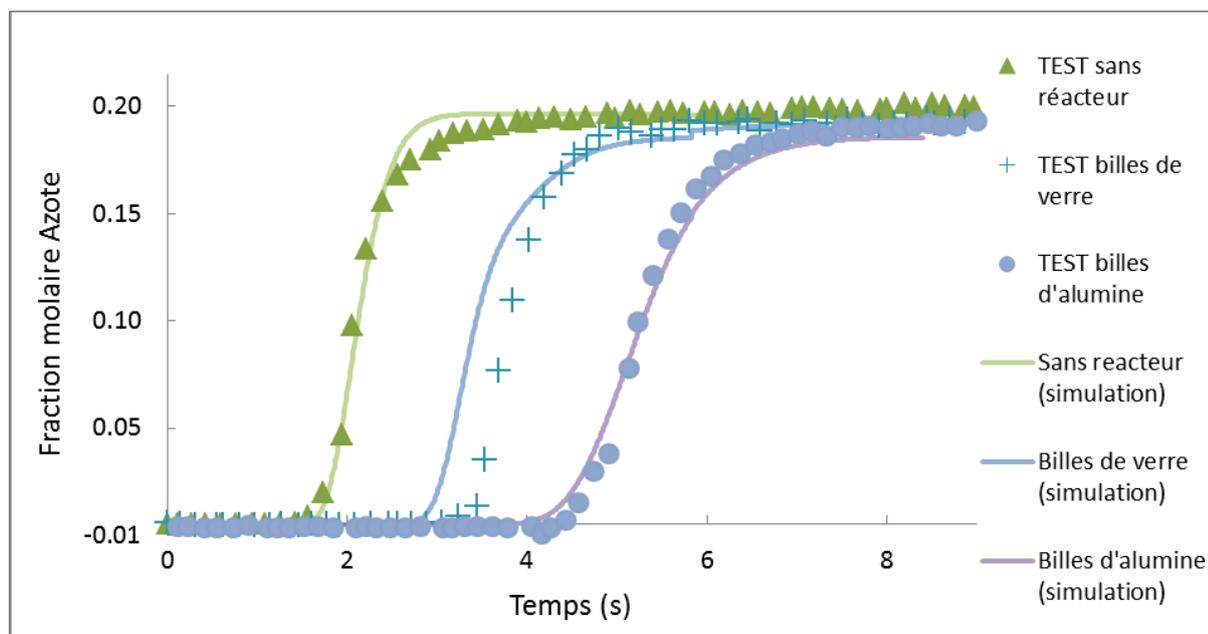


Figure IV-13 : Comparaison entre les simulations (-) et les manipulations réalisées dans les cas sans réacteur (▲) avec réacteur rempli de billes de verre (+) et dans le cas du réacteur rempli de billes d'alumine (●).

Ainsi la DTS a permis de déterminer les valeurs des termes de diffusion interne et de coefficient de transfert gaz/solide. On voit clairement que la diffusion dans le catalyseur décale en temps la réponse du signal. En régime transitoire, nos signaux seront donc aussi décalés. Pour s'affranchir de ce décalage, on travaillera dans un premier temps avec un catalyseur broyé.

IV.3 Etude d'adsorptions sur un catalyseur 20%pds Ni/Al₂O₃

L'objectif de cette étude est de mettre en place les premiers tests en dynamique et en réaction sur le banc de manipulation et de voir les données qu'il est possible d'extraire de la méthode. L'analyse est réalisée uniquement avec un infra-rouge. Ces tests doivent permettre de vérifier qu'il est possible d'obtenir un signal périodique stable avec un rapport signal sur bruit convenable. Cela permettra aussi de valider le modèle créé. Les manipulations sont ici réalisées avec un catalyseur broyé de nickel supporté sur alumine car celui-ci est très chargé en métal (20%pds en nickel) par rapport au catalyseur au palladium (0,05%pds). D'après les expressions du décalage de phase obtenues par la méthode analytique, plus le nombre de sites actifs est élevé et plus le décalage de phase est

important. Ainsi, si le gain est encore dans une plage convenable, on s'attend à avoir un décalage important ou au moins plus important que sur un catalyseur moins chargé en métal. Les résultats obtenus par ces manipulations seront ensuite comparés aux résultats obtenus en utilisant la méthode de Nievergeld [24].

IV.3.1 Mode opératoire

Lors des manipulations, le CF_4 est utilisé comme traceur. Dans les manipulations, le traceur servira à simuler l'hydrodynamique dans le réacteur. C'est une espèce qui est supposée ne pas s'adsorber à la surface du catalyseur et qui ne réagit pas avec les autres espèces en présence dans le réacteur. Des oscillations de débit volumique entre le CF_4 et le(s) réactif(s) sont réalisées en opposition de phase. Cela permet de garder un débit total stable lorsqu'il n'y a pas de décalage de phase. De l'argon est aussi utilisé afin de diminuer le temps de séjour dans la cellule infrarouge.

Le schéma du banc utilisé lors de cette étude est illustré en Figure IV-14.

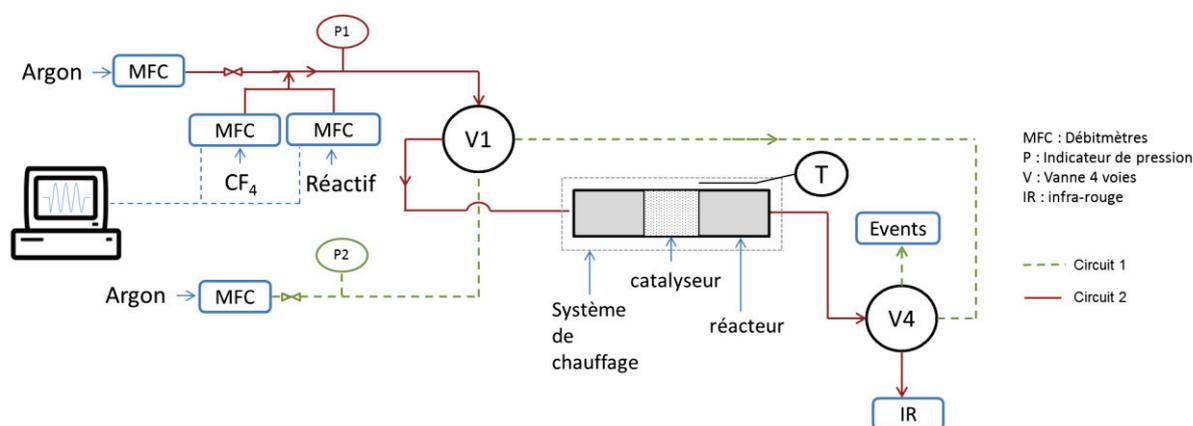


Figure IV-14 : Schéma de manipulation utilisé lors des études d'adsorption (passage des réactifs dans le réacteur)

Afin de vérifier que les oscillations entre le(s) réactif(s) et le traceur sont bien en opposition de phase avant l'entrée dans le réacteur, un contrôle est réalisé avant chaque manipulation. Pour cela, les vannes V1 et V4 sont basculées. Ainsi, les gaz de la réaction sont envoyés vers le by-pass puis sont analysés. De l'argon est aussi utilisé dans le deuxième circuit. Cela permet de maintenir le catalyseur sous flux inerte lorsque les gaz de la réaction sont envoyés vers le by-pass. Le schéma utilisé est illustré en Figure IV-15.

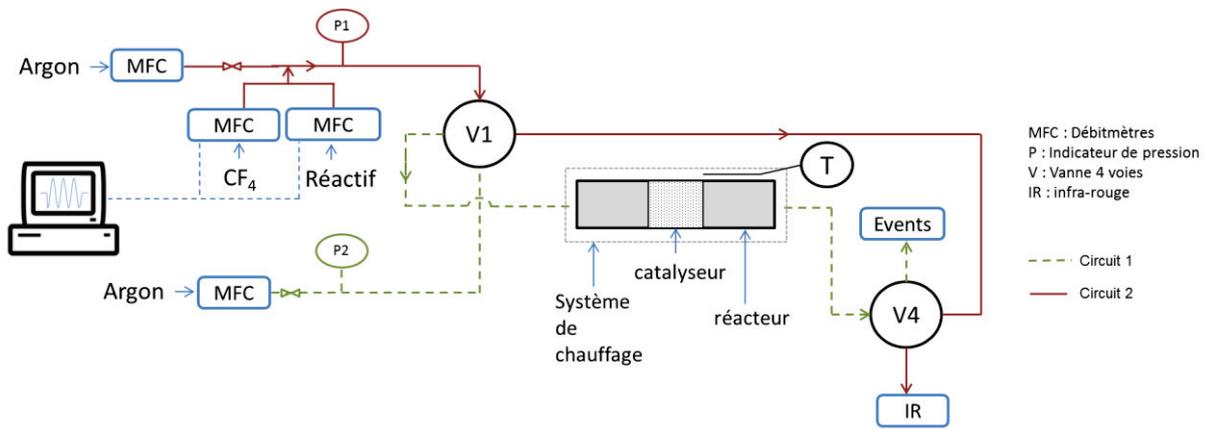


Figure IV-15 : Schéma de manipulation utilisé afin de vérifier le déphasage entre le CF_4 et le réactif via le by-pass (passage des réactifs dans by-pass)

Dans le cas sans réacteur, le réactif et le CF_4 doivent être en opposition de phase. Dans le cas avec passage dans le réacteur, un décalage de phase est attendu. Le réactif s'adsorbe à la surface du catalyseur provoquant un retard de phase du réactif par rapport au traceur.

La valeur expérimentale de ce décalage de phase est obtenue en ajustant les courbes expérimentales par une fonction sinusoïdale (Équation IV-1 et Équation IV-2). Ceci permet de déterminer la fréquence, l'amplitude, la moyenne et la phase des signaux.

$$C_{réactif} = \langle C_{réactif} \rangle + A_{réactif} \sin(2\pi ft + \varphi_{réactif}) \quad \text{Equation IV-1}$$

$$C_{CF_4} = \langle C_{CF_4} \rangle + A_{CF_4} \sin(2\pi ft + \varphi_{CF_4}) \quad \text{Equation IV-2}$$

Un optimiseur utilisant la méthode du gradient réduit généralisé (GRG) est utilisé pour minimiser la somme des moindres carrés. Le décalage de phase est obtenu en soustrayant la phase du réactif à celle du traceur. Il est corrigé de π radians pour prendre en compte le fait que le réactif et le traceur sont introduits en opposition de phase dans le réacteur. Le réactif et le traceur sont injectés en opposition de phase afin que débit total soit le plus constant possible. Cela permet de stabiliser la pression dans le réacteur. Le décalage de phase créé ensuite est subi et à une influence sur le débit total. L'Équation IV-3 est aussi obtenue.

$$\Phi = \varphi_{réactif} - \varphi_{CF_4} - \pi \quad \text{Equation IV-3}$$

Expérimentalement, il faut bien vérifier que les signaux ne sont pas décalés d'une ou de plusieurs périodes. Le cas échéant, il faut retrancher la période à la valeur du décalage de phase obtenu.

IV.3.2 Adsorption de C₂H₄

Le réacteur est un tube en acier inoxydable avec un diamètre interne de 3,73 mm pour une longueur de 8cm. Le réacteur est chargé avec 400 mg du catalyseur Ni/Al₂O₃ broyé entre 100 et 200 µm. L'analyse infrarouge a été utilisée afin d'observer les gaz en sortie de réacteur.

L'éthylène et le CF₄ sont introduits dans le réacteur pour différentes fréquences et en opposition de phase. De l'argon a été utilisé afin que le débit total soit de 200 mL.min⁻¹. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Conditions opératoires lors de l'étude de l'adsorption moléculaire du C₂H₄

Débit de C ₂ H ₄	19 mL.min ⁻¹ (auxquels sont ajoutés 1 mL.min ⁻¹ d'argon contenu dans la bouteille)
Débit de CF ₄	20 mL.min ⁻¹
Débit d'argon	160 mL.min ⁻¹
Masse de catalyseur	0,4016 g (broyé entre 100µm et 200µm)
Température	25°C – 35°C - 50°C
Fréquence	Entre 0,1Hz and 1,5Hz

La Figure IV-16 et la Figure IV-17 montrent le type de courbes obtenues à la sortie du by-pass et à la sortie du réacteur.

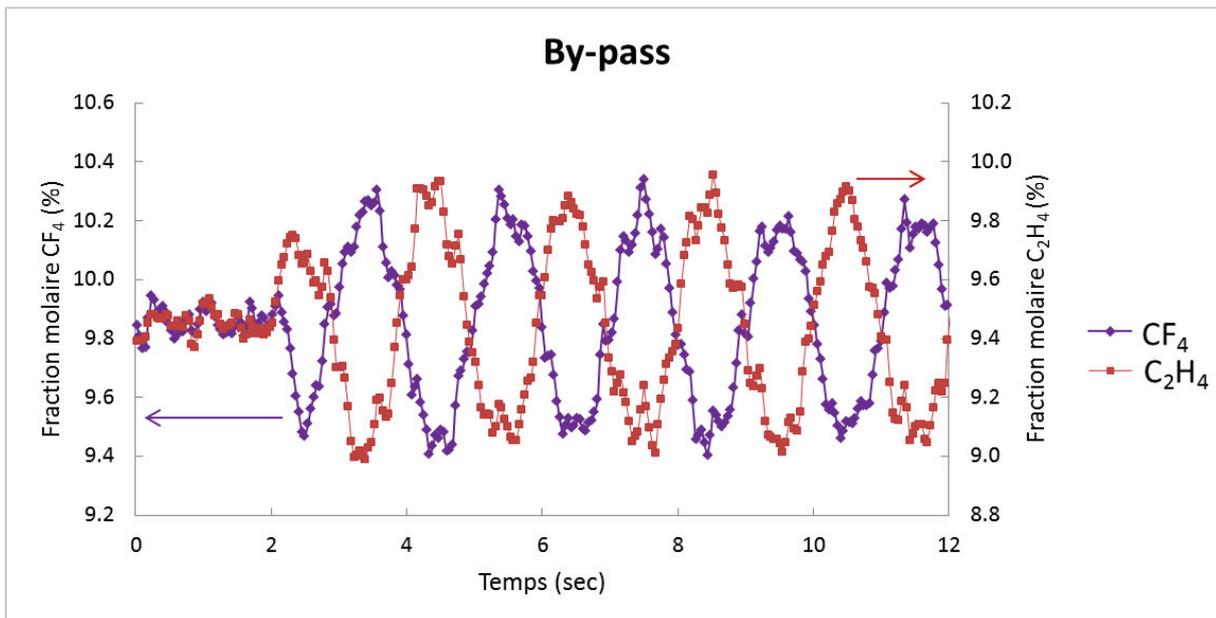


Figure IV-16 : Evolution des fractions molaires en CF_4 et en C_2H_4 , analysée par Infrarouge, en sortie de By-pass, en fonction du temps. Fréquence de 0,5Hz et température ambiante.

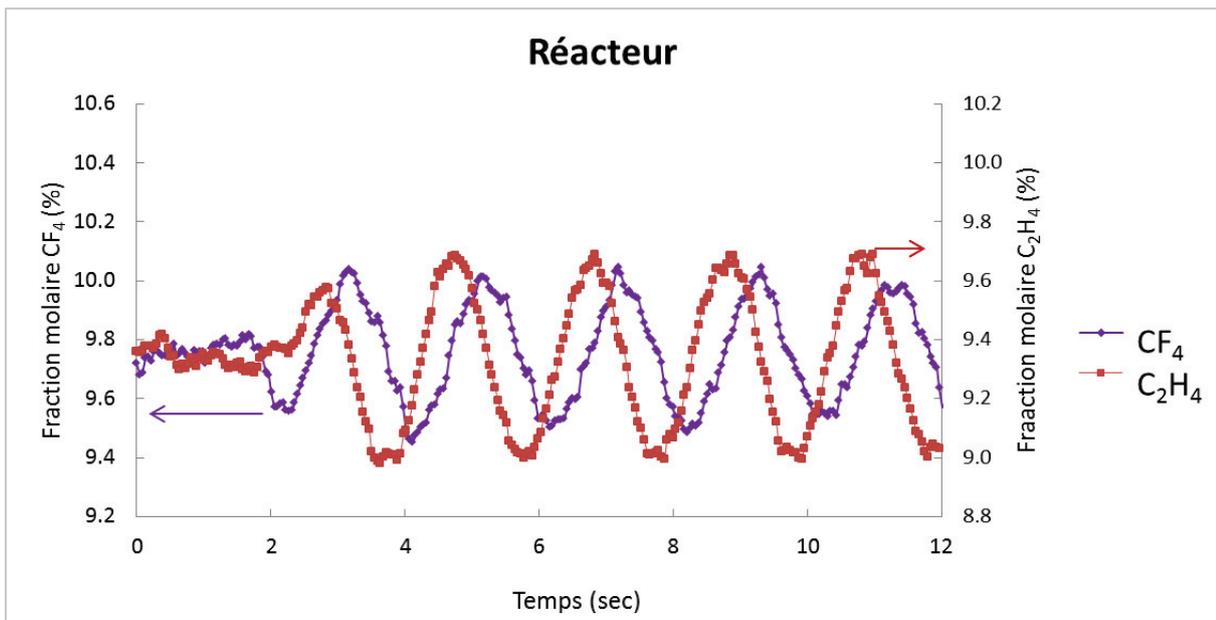


Figure IV-17 : Evolution des fractions molaires en CF_4 et en C_2H_4 , analysée par Infrarouge, en sortie de réacteur, en fonction du temps. Fréquence de 0,5Hz à 25°C.

La manipulation présentée en Figure IV-16 permet de vérifier l'opposition de phase entre le traceur et le réactif. Dans le cas présenté en Figure IV-16, le décalage expérimental est de 3,06 radians, ce qui est proche de π comme souhaité. En moyenne, sur les manipulations réalisées à 25°C, le décalage de phase est de 3,12 radians avec un écart-type de 0,09 radian. Afin d'être le plus précis possible, des tests en by-pass seront réalisés à chaque fréquence en parallèle des manipulations effectuées dans le réacteur pour éviter toute déviation des débitmètres.

Avant de démarrer les oscillations, une durée en fonctionnement stationnaire est réalisée afin que l'équilibre soit atteint. Entre chaque manipulation, une durée d'au moins 30 secondes est réalisée en

stationnaire. Sur la Figure IV-16 et la Figure IV-17, l'échelle des abscisses a été tronquée afin de se focaliser sur la forme des oscillations mais une durée de 30 secondes a bien été respectée avant de démarrer les oscillations. Pour des abscisses comprises entre 0 et 2 secondes, c'est pour cela que les profils de concentration en CF_4 et en C_2H_4 sont plats.

Les décalages de phase ont été estimés pour différentes fréquences afin de déterminer l'évolution du déphasage en fonction de la fréquence. On considère ici une adsorption moléculaire, par conséquent, l'expression analytique correspondant à une adsorption moléculaire a été utilisée pour déterminer la constante d'équilibre d'adsorption.

Les expressions analytiques utilisées pour calculer la constante d'équilibre dans le cas d'une adsorption moléculaire sont rappelées en Équation IV-6 et Équation IV-7.

$$\phi = w(-T_R - T_{R_2} \frac{C_{NM}k_1k_{-1}T_1^2}{1+w^2T_1^2}) \quad \text{Équation IV-6}$$

$$|H(w)| = e^{\left(-T_{R_2} \frac{C_{NM}k_1k_{-1}T_1^3w^2}{1+w^2T_1^2}\right)} \quad \text{Équation IV-7}$$

$$\text{Avec } T_R = (\varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p) \frac{L_R}{v}; T_{R_2} = (1 - \varepsilon) \frac{L_R}{v}; T_1 = \frac{1}{k_1C_A^{SS} + k_{-1}}$$

Dans ces équations, seules les constantes d'adsorption et de désorption sont inconnues. Comme montré dans la partie III.4.3, la méthode est sensible à la constante d'équilibre d'adsorption mais pas à la constante d'adsorption et la constante de désorption. Ainsi même en travaillant sur le gain et sur le décalage de phase, les constantes d'adsorption et de désorption seront très corrélées. Par conséquent, on travaillera ici sur le rapport des deux, c'est à dire la constante d'équilibre d'adsorption K .

Les courbes du décalage de phase et du gain en fonction de la fréquence pour les trois températures étudiées sont données en Figure IV-18 et en Figure IV-19.

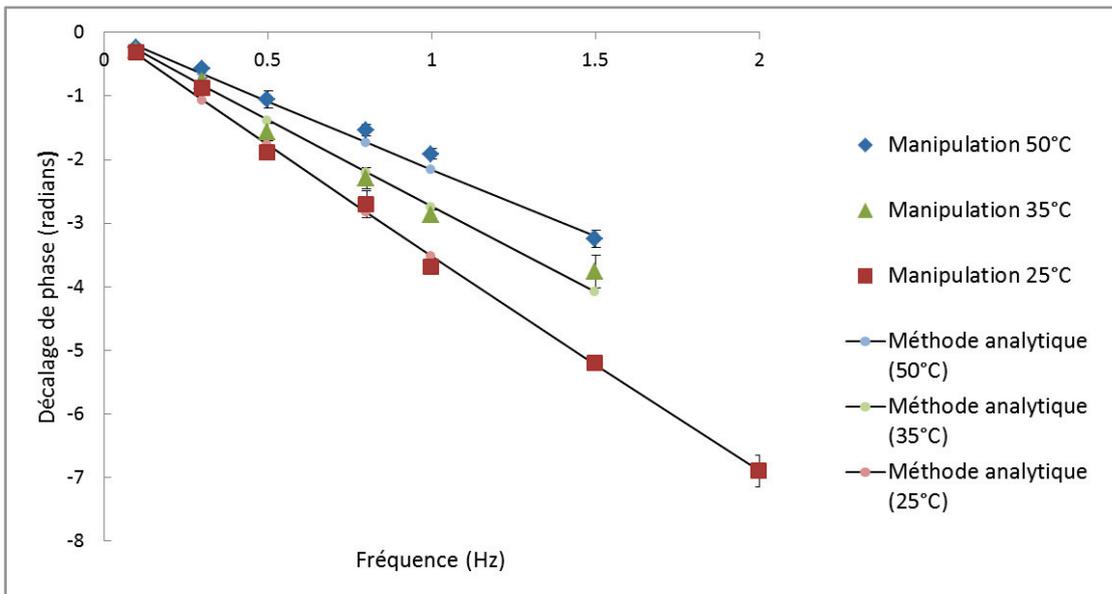


Figure IV-18 : Adsorption du C_2H_4 sur le catalyseur Ni/Al_2O_3 . Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour différentes températures (Manipulations et méthode analytique)

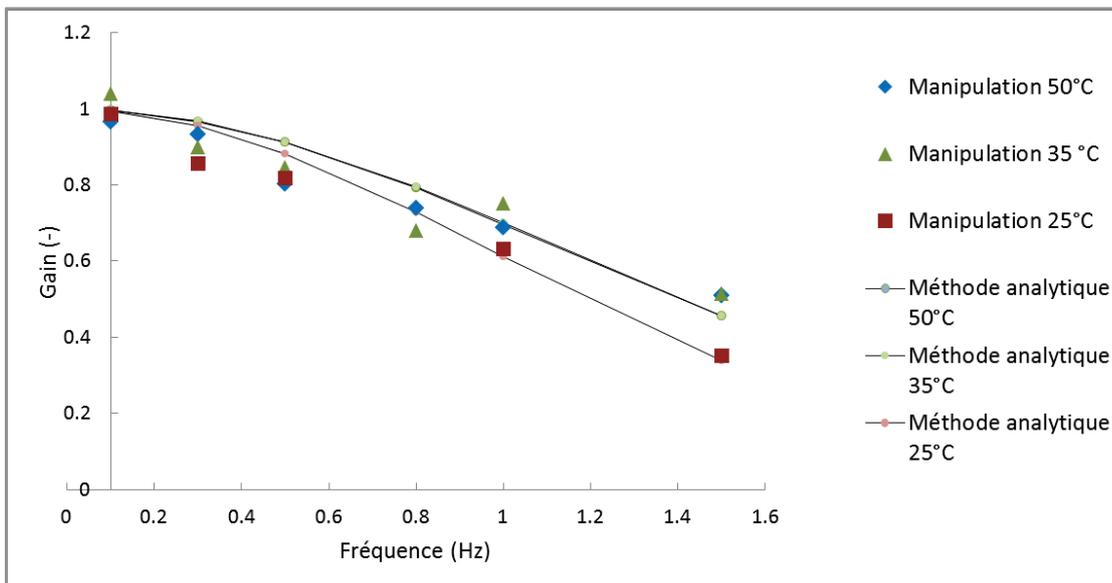


Figure IV-19 : Adsorption du C_2H_4 sur le catalyseur Ni/Al_2O_3 . Evolution du Gain en fonction de la fréquence pour différentes températures (Manipulations et méthode analytique).

Un profil linéaire de l'évolution du décalage de phase en fonction de la fréquence est observé. Ce profil était attendu de par l'expression du décalage de phase obtenue par la méthode de Nievergeld [24]. En effet, le décalage de phase est proportionnel au temps de séjour dans le lit catalytique ainsi que la cinétique de la réaction d'adsorption.

Pour le gain, un profil relativement plat est observé pour des fréquences inférieures à 0,6Hz. Ensuite le gain diminue fortement de 80% à environ 50%. De même que pour le décalage de phase, ce type de profil était attendu pour une adsorption moléculaires [24]. Pour les manipulations effectuées à 35 et 50°C, les deux courbes sont superposées. Avec les informations sur le gain uniquement, il aurait

été complexe ici de déterminer les constantes d'équilibre d'adsorption pour les différentes températures ainsi que les chaleurs d'adsorption.

Les constantes d'équilibre d'adsorption obtenues via la méthode analytique sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Constantes d'équilibre d'adsorption obtenues dans le cas de l'adsorption du C₂H₄ sur le catalyseur de nickel.

Température	K (Pa ⁻¹)	Ecart-type
25 °C	2,72 × 10 ⁻⁶	8,2 × 10 ⁻⁷
35 °C	2,00 × 10 ⁻⁶	6,1 × 10 ⁻⁷
50 °C	1,34 × 10 ⁻⁶	1,4 × 10 ⁻⁷

La loi de Van't Hoff est utilisée afin de calculer la chaleur d'adsorption ainsi que l'entropie de la réaction d'adsorption.

$$\ln(K) = \frac{-\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad \text{Equation IV-4}$$

L'évolution de ln(K) en fonction de 1/T est présentée en Figure IV-20. Une régression linéaire permet ensuite de déterminer ΔH_{ads} et ΔS_{ads}.

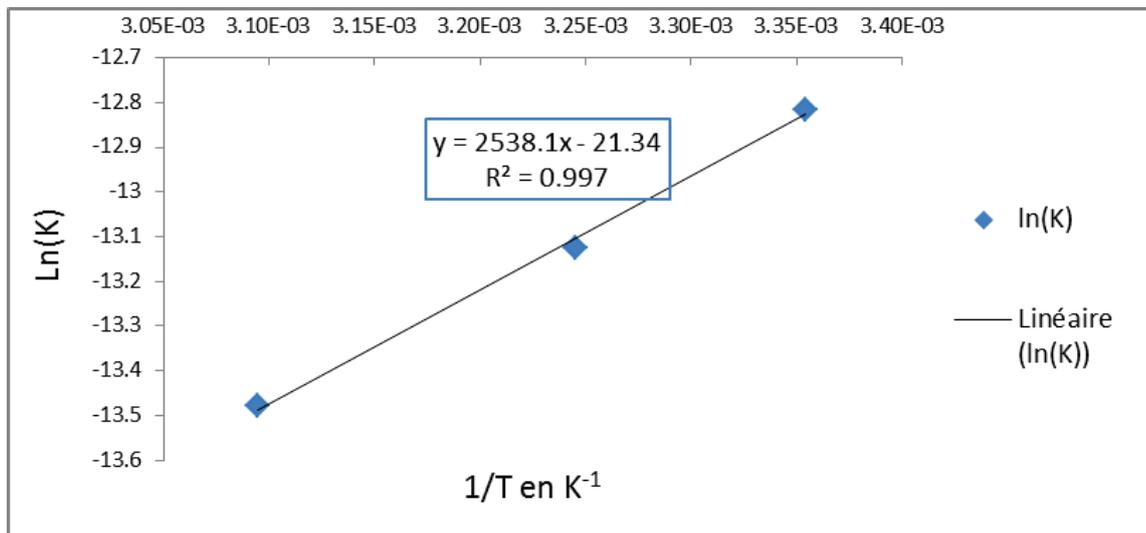


Figure IV-20 : Evolution de ln(K) en fonction de l'inverse de la température pour les trois températures étudiées lors de l'adsorption de l'éthylène sur le catalyseur de nickel.

On obtient ΔH_{ads} = -21,1 ± 6 kJ/mol et ΔS_{ads} = -177,4 J/mol/K

L'analyse fréquentielle a été utilisée afin de vérifier si le code permettait bien de simuler le cas d'adsorption moléculaire du C₂H₄ (Figure IV-21).

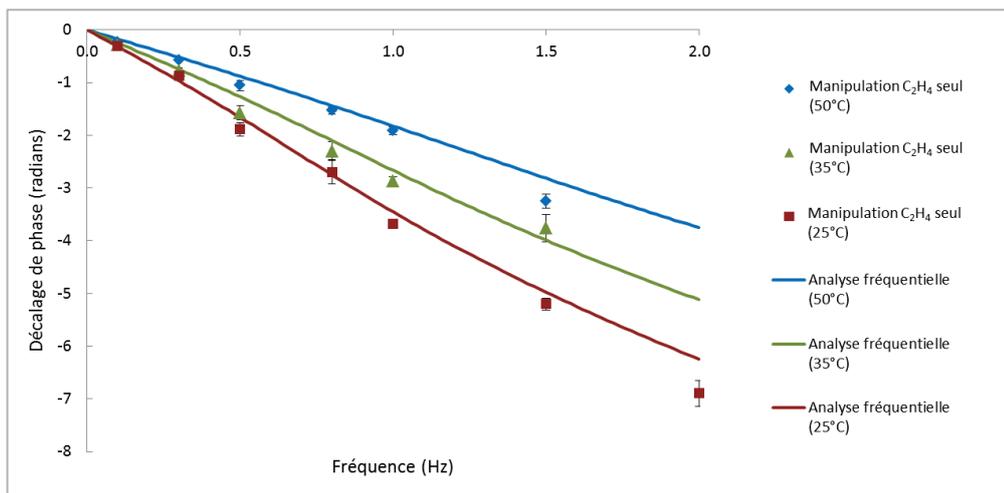


Figure IV-21 : Comparaison entre l'évolution du décalage de phase sur les manipulations et les simulations via l'analyse fréquentielle.

Les résultats obtenus par l'analyse fréquentielle sont satisfaisants et montrent une bonne cohérence entre le modèle fréquentiel et la méthode analytique pour les différentes températures étudiées.

Cependant, la valeur de l'enthalpie d'adsorption est très basse. Pour cette valeur, on s'attend à ce que le phénomène observé corresponde à de la physisorption plutôt que de la chimisorption. Cette valeur est aussi basse par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature. Dans les travaux de Brown et al. [51], une chaleur d'adsorption initiale de l'ordre de $-120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 300 Kelvin, sur une surface de Ni {110}, est obtenue. Dans les travaux de Vattuone [52], une enthalpie de $-100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est obtenue. Dans ces deux études, des formations d'espèces CCH, CH₂ et CH sont observées. Les processus sont donc ici des adsorptions irréversibles. Les résultats obtenus lors de nos manipulations sont donc très bas par rapport à la littérature. Un autre test a été réalisé afin de comparer deux méthodes et de pouvoir voir si la méthode des oscillations périodiques est à remettre en cause.

Des échelons ont été réalisés dans les mêmes conditions que la méthode avec des oscillations. Dans un premier temps, de l'argon est injecté dans le réacteur puis un basculement de la vanne 4 voies V1 est effectué afin d'injecter un mélange d'argon, CF₄ et C₂H₄ dans les mêmes proportions que dans le Tableau IV-3. Une illustration de cette manipulation est en Figure IV-22 et Figure IV-23.

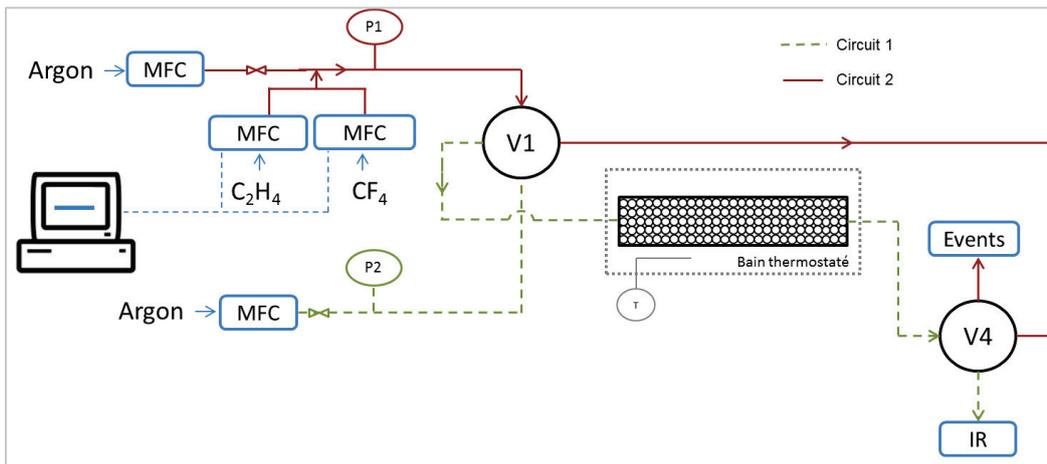


Figure IV-22 : Schéma de manipulation avant le basculement de la vanne V1. L'argon est analysé par l'infrarouge.

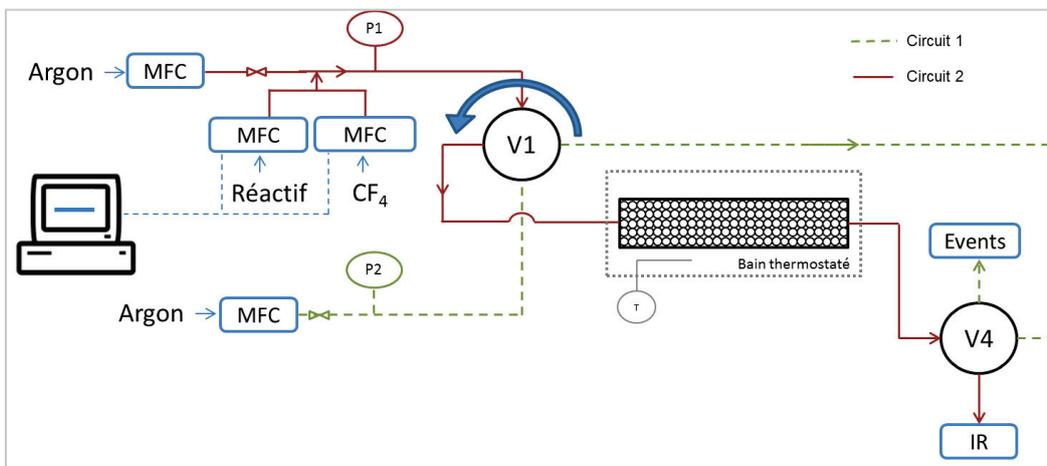


Figure IV-23 : Schéma de manipulation après le basculement. Le CF₄ et le C₂H₄ sont analysés par l'infrarouge.

Les manipulations ont été réalisées trois fois afin de tester la répétabilité de la manipulation.

Les résultats obtenus lors de ce test sont en Figure IV-24 et Figure IV-25 pour les trois températures étudiées.

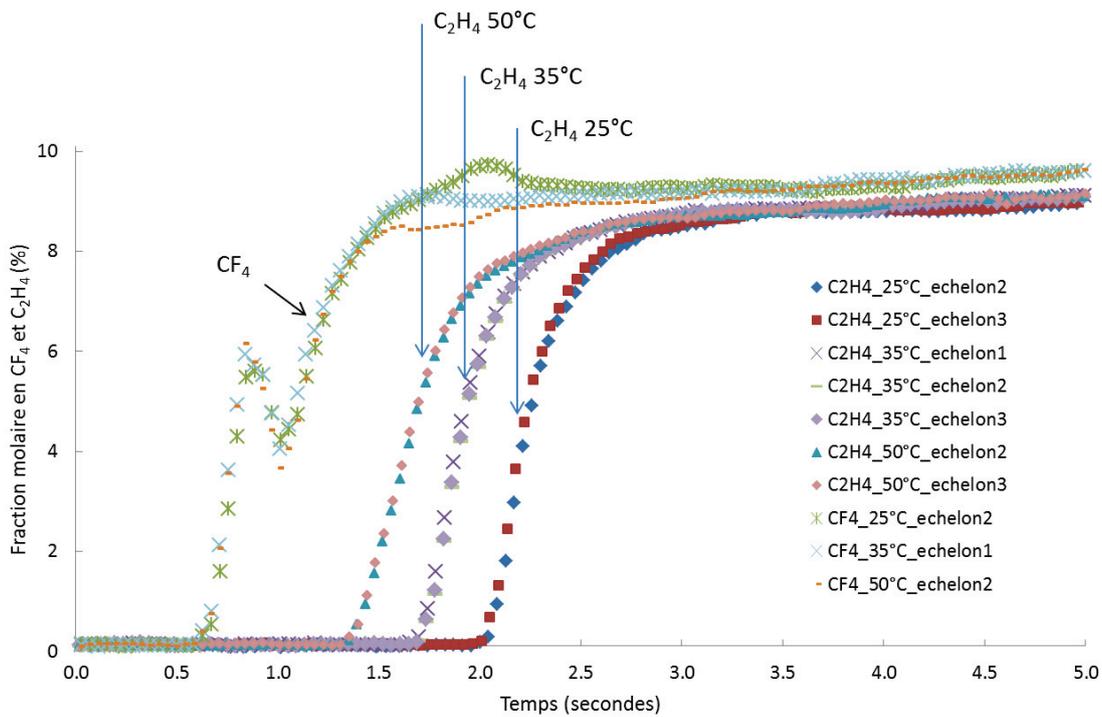


Figure IV-24 : Evolution des pourcentages molaires en CF_4 et C_2H_4 en fonction du temps à 25, 35 et 50°C, suite au basculement entre les circuits 1 et 2 du banc de manipulation (dans le sens circuit 1 puis basculement vers le 2).

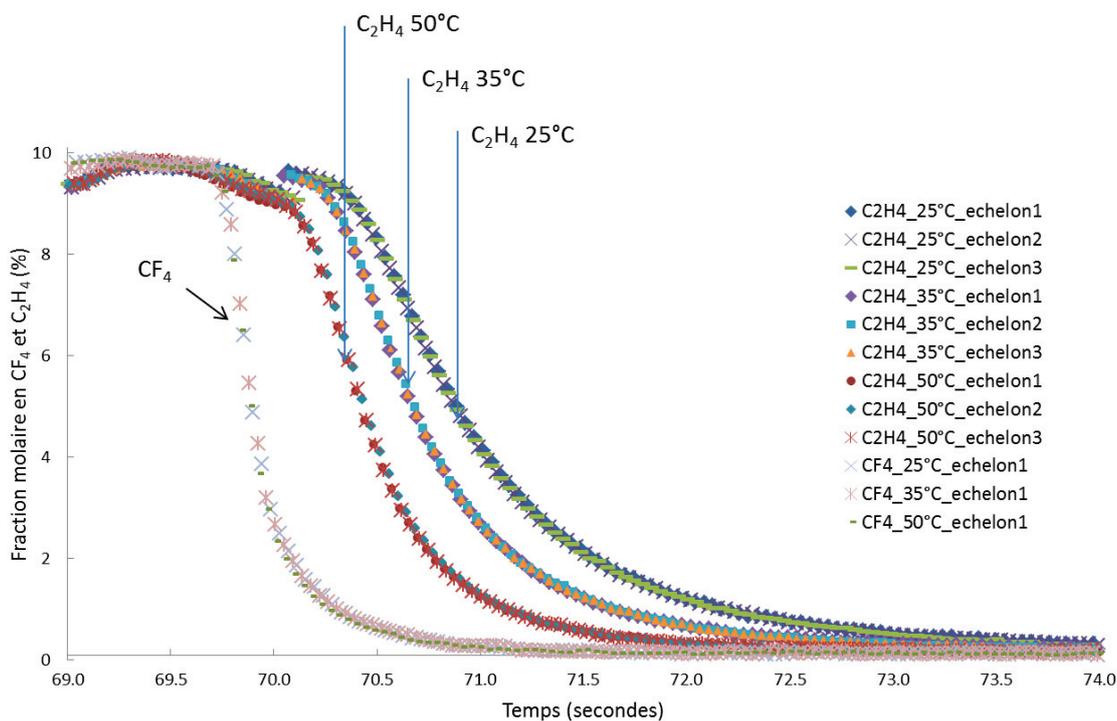


Figure IV-25 : Evolution des pourcentages molaires en CF_4 et C_2H_4 en fonction du temps à 25, 35 et 50°C, suite au basculement entre les circuits 1 et 2 du banc de manipulation (dans le sens circuit 2 puis basculement vers le 1).

De même que pour les manipulations avec la méthode d'oscillations périodiques, les écarts entre les courbes sont cohérents. La courbe correspondant à la température la plus haute est la moins décalée par rapport au traceur. La courbe avec la plus basse température est en revanche très décalée par rapport au traceur. De plus, les tests de répétabilité entre les manipulations sont corrects.

Les écarts des courbes pour les différentes températures étudiées permettent de remonter à la quantité d'éthylène adsorbé à la surface du catalyseur. La quantité de sites actifs disponible à la surface du catalyseur étant connue, il est possible d'estimer le taux de recouvrement du catalyseur en éthylène pour les trois températures. En utilisant l'isotherme de Langmuir, la constante d'équilibre d'adsorption est ensuite calculée.

La méthodologie est la suivante :

- Les temps d'adsorption (écart entre la courbe du CF₄ et C₂H₄) sont estimés pour les trois températures. Les aires entre les courbes des échelons sont calculées.
- La multiplication entre ce temps d'adsorption et le débit molaire d'entrée en C₂H₄ permet de calculer la quantité de moles adsorbées à la surface du catalyseur.
- La concentration de sites actifs par kg de catalyseur est connue (0,6mol.kg⁻¹). Cela permet d'estimer le taux de recouvrement en C₂H₄.
- La constante d'équilibre pour chacune des températures est ensuite calculée selon

$$\text{l'isotherme de Langmuir : } K = \frac{\theta_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4} - \theta_{C_2H_4} C_{C_2H_4}}$$

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Constantes d'équilibre d'adsorption obtenues pour 25,35 et 50°C avec la méthode des échelons

Température	Monté		Descente	
	Moles de C ₂ H ₄ adsorbées	K (Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	Moles de C ₂ H ₄ desorbées	K (Pa ⁻¹ .s ⁻¹)
25 °C	2,9 × 10 ⁻⁵	9,5 × 10 ⁻⁶	2,4 × 10 ⁻⁵	7,6 × 10 ⁻⁶
35 °C	1,8 × 10 ⁻⁵	5,7 × 10 ⁻⁶	1,7 × 10 ⁻⁵	5,5 × 10 ⁻⁶
50 °C	1,5 × 10 ⁻⁵	4,6 × 10 ⁻⁶	1,1 × 10 ⁻⁵	3,3 × 10 ⁻⁶

La chaleur d'adsorption ainsi obtenue est telle que $\Delta H_{ads} = -19,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les montés d'échelon et $\Delta H_{ads} = -24,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les descentes.

Les manipulations réalisées via les échelons donnent deux chaleurs d'adsorption qui sont très proches de la valeur trouvée par les oscillations périodiques. Ainsi la méthode n'est pas à remettre en cause ici. De plus, sur les échelons, on peut remarquer que l'adsorption semble être réversible. Les temps l'adsorption et de désorption sont en effet très proches. Les adsorptions proposées par Brown et al. [51] et Vattuone et al. [52] conduisent à rompre des liaisons carbone. Ces processus sont irréversibles. On suppose à ce stade que l'adsorption observée ici est celle du C₂H₄ en configuration π d'où la faible valeur par rapport à la littérature. Dans les travaux d'Iijima [53], seules les adsorptions

de type Van der Waal's, une enthalpie d'adsorption telle $\Delta H_{ads} = -23,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est obtenue. Cette énergie correspond bien à nos valeurs.

IV.3.3 Adsorption de C_2H_2

Une autre manipulation d'adsorption a été réalisée sur le C_2H_2 . La dernière manipulation réalisée sur des cas « simples » sera l'étude de l'adsorption compétitive du C_2H_2 et C_2H_4 . Ainsi avant de réaliser cette manipulation, l'étude de l'adsorption seule de C_2H_2 a été réalisée afin de pouvoir estimer la constante d'équilibre d'adsorption.

Les conditions opératoires utilisées lors de ce test sont regroupées dans le Tableau IV-6:

Tableau IV-6 : Conditions opératoires lors de l'étude de l'adsorption du C_2H_2 sur un catalyseur de monoxyde de nickel.

Débit de C_2H_2	4mL.min^{-1}
Débit de CF_4	4 mL.min^{-1}
Débit d'argon	192 mL.min^{-1}
Masse de catalyseur	0,2015 g (broyé entre $100\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$)
Température	$20^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$
Fréquence	Entre $0,1\text{Hz}$ and $0,5\text{Hz}$

Les résultats obtenus expérimentalement ainsi que la comparaison avec la méthode analytique sont en Figure IV-26. De même que pour l'adsorption du C_2H_4 , une adsorption moléculaire a été supposée.

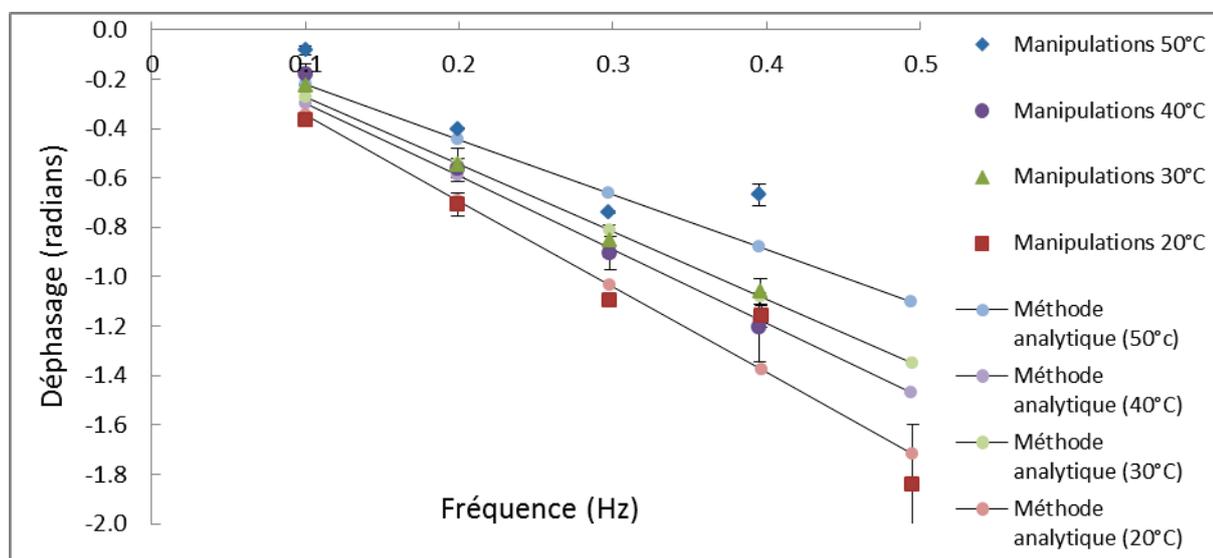


Figure IV-26 : Adsorption du C_2H_2 sur un catalyseur de Nickel pour différentes températures.

De même que pour le C_2H_4 , une régression des moindres carrés est effectuée afin de déterminer la constante d'adsorption d'équilibre pour les différentes températures étudiées ainsi que l'énergie d'activation de la réaction. Les résultats obtenus sont dans le tableau suivant.

Tableau IV-7 : Constantes d'équilibre d'adsorption pour le C₂H₂ aux quatre températures étudiées.

Température	K (Pa ⁻¹)	Ecart-type
20 °C	4,05. 10 ⁻⁶	3,4 × 10 ⁻⁷
30 °C	3,17. 10 ⁻⁶	2,1 × 10 ⁻⁷
40 °C	3,94. 10 ⁻⁶	4 × 10 ⁻⁷
50 °C	2,16. 10 ⁻⁶	6,5 × 10 ⁻⁷

L'énergie d'activation de l'adsorption est telle que :

$$E_a = -16,1 \pm 4 \text{ kJ/mol}$$

De même que pour le cas précédent, on suppose ici que l'enthalpie obtenue correspond à la physisorption. L'acétylène s'adsorberait ici aussi en configuration π .

IV.3.4 Adsorption compétitive de C₂H₄ et C₂H₂

Le dernier cas d'étude sur le catalyseur chargé de nickel est l'adsorption compétitive. Pour ces manipulations, le catalyseur et le réacteur utilisés sont les mêmes que dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et l'acétylène. L'alimentation est composée d'argon, d'acétylène, d'éthylène et de CF₄. A l'aide des débitmètres analogiques, des oscillations d'un mélange acétylène/éthylène et de CF₄ sont générées en opposition de phase avec une amplitude de ± 1 mL/min (8,3%). (Un mélange acétylène/éthylène sur le premier débitmètre et le CF₄ sur le second). Les conditions opératoires sont données dans le Tableau IV-8 avec un débit total de 200 mL.min⁻¹. Les manipulations ont été effectuées à 25°C pour des fréquences de 0,1 à 1,5 Hz.

Tableau IV-8 : Conditions opératoires lors de l'étude de l'adsorption du C₂H₂ sur un catalyseur de monoxyde de Nickel.

Débit de C ₂ H ₂ // C ₂ H ₄	20 mL.min ⁻¹ (1 mL.min ⁻¹ de C ₂ H ₂ et 19 mL.min ⁻¹ de C ₂ H ₄)
Débit de CF ₄	20 mL.min ⁻¹
Débit d'argon	160 mL.min ⁻¹
Masse de catalyseur	0,4016 g (broyé entre 100 μ m et 200 μ m)
Température	25 °C
Fréquence	Entre 0,1 Hz and 1,5 Hz

Les évolutions des fractions molaires en fonction du temps pour une fréquence de 0,1Hz, dans le by-pass et dans le réacteur sont données en Figure IV-27 et en Figure IV-28.

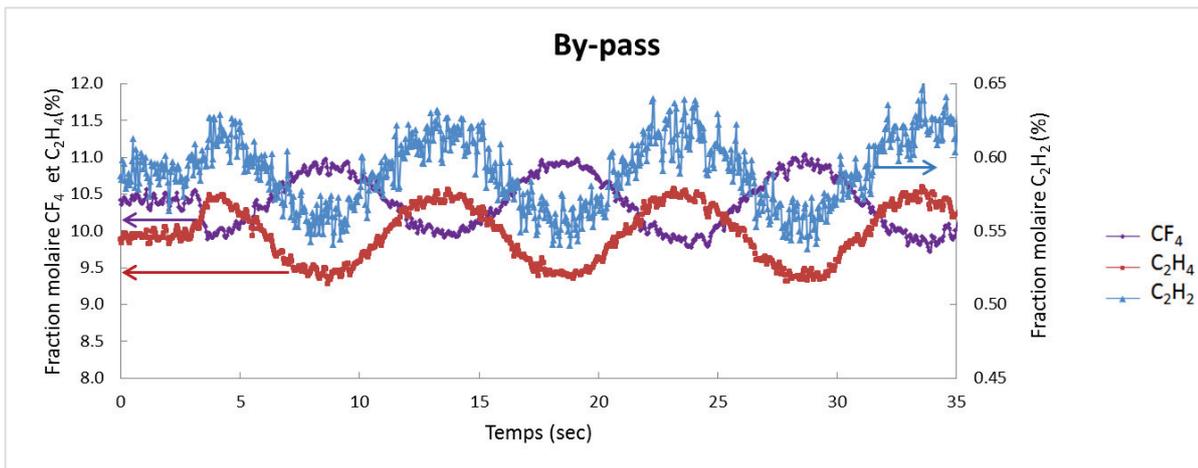


Figure IV-27 : Evolution de la fraction molaire en C_2H_2 , C_2H_4 et CF_4 dans le By-pass : 0,1Hz à température ambiante.

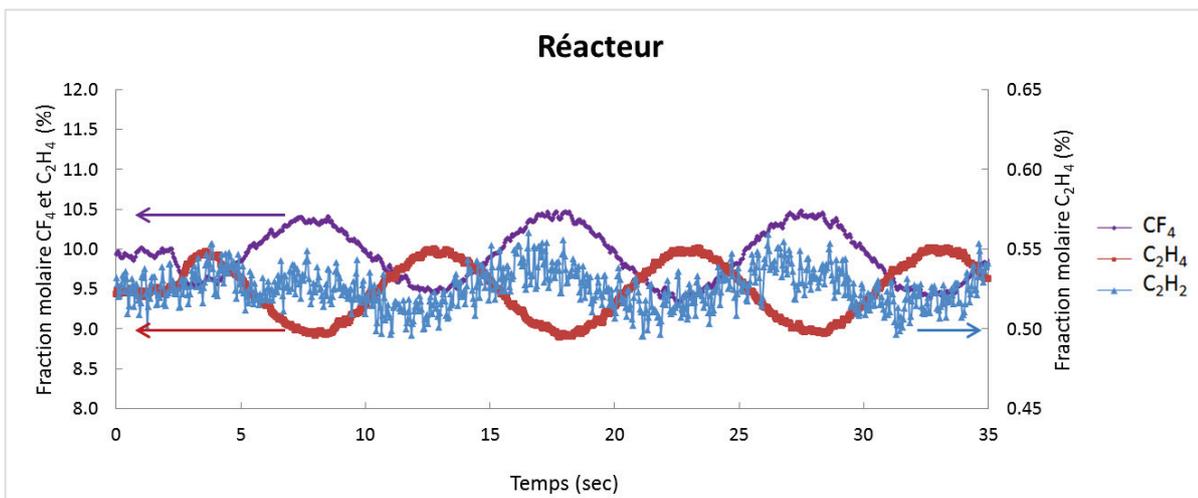


Figure IV-28 : Evolution de la fraction molaire en C_2H_2 , C_2H_4 et CF_4 en sortie de réacteur. Oscillation en entrée à 0,1Hz et à 25°C.

L'évolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le C_2H_4 est montrée dans la Figure IV-29. Une comparaison est réalisée avec la manipulation d'adsorption du C_2H_4 seul, ces deux manipulations étant réalisées dans les mêmes conditions.

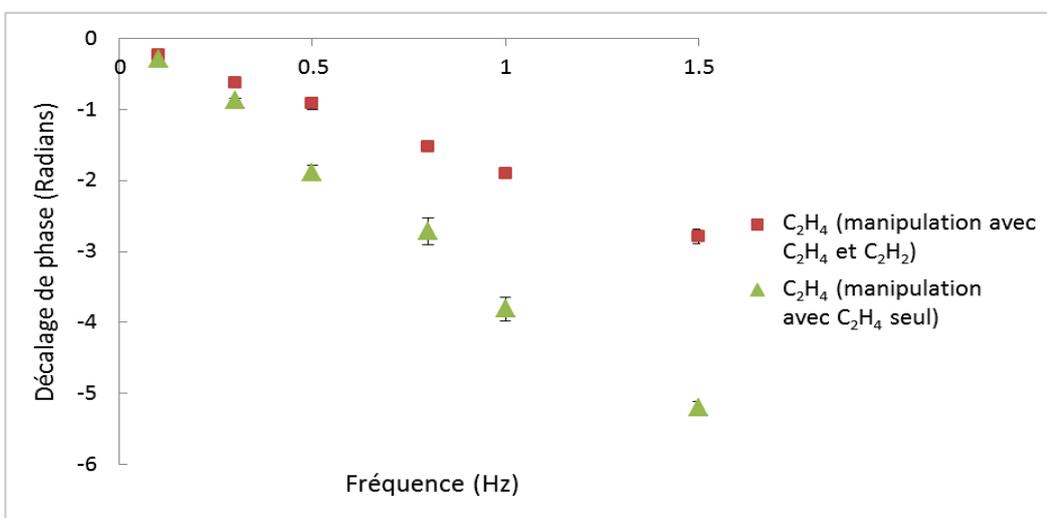


Figure IV-29 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour le cas du C_2H_4 . Les manipulations en compétition d'adsorption (Tableau IV-8) et celles d'adsorption du C_2H_4 seul (Tableau IV-3) sont présentées.

De même que pour le cas de l'adsorption du C_2H_4 seul, une évolution linéaire du décalage de phase en fonction de la fréquence est obtenue. Cependant dans le cas de la manipulation où du C_2H_4 et C_2H_2 sont introduits, on observe que le décalage de phase est moins important que dans le cas du C_2H_4 seul. Cela semble logique puisque dans ce cas, l'acétylène s'adsorbe également à la surface du catalyseur, réduisant ainsi le nombre de sites actifs libres disponible pour le C_2H_4 .

Dans ce cas d'étude d'adsorption compétitive, les expressions analytiques sont trop complexes à obtenir, par conséquent, la méthode analytique n'est pas utilisée dans cette partie. La méthode fréquentielle a été utilisée (voir ci-dessous avec le tracé du C_2H_2).

Dans le cas du C_2H_2 les tendances obtenues étaient difficilement exploitables avec une amplitude de 5%. Les oscillations sont bruitées et plus la fréquence augmente et plus il est compliqué d'obtenir un signal avec des oscillations propres. Il était surtout compliqué de déterminer le démarrage des oscillations. Dans le cas du C_2H_2 , le décalage de phase est bien plus important que le C_2H_4 . C'est par exemple le cas pour une fréquence de 0,2 Hz où le signal du C_2H_2 est en phase avec celui du CF_4 (Figure IV-30). Quand le signal est décalé, il est capital de savoir quand les oscillations démarrent pour ne pas attribuer un mauvais décalage de phase. Il a donc été choisi d'augmenter l'amplitude des oscillations à 15% (c'est le cas pour la Figure IV-30).

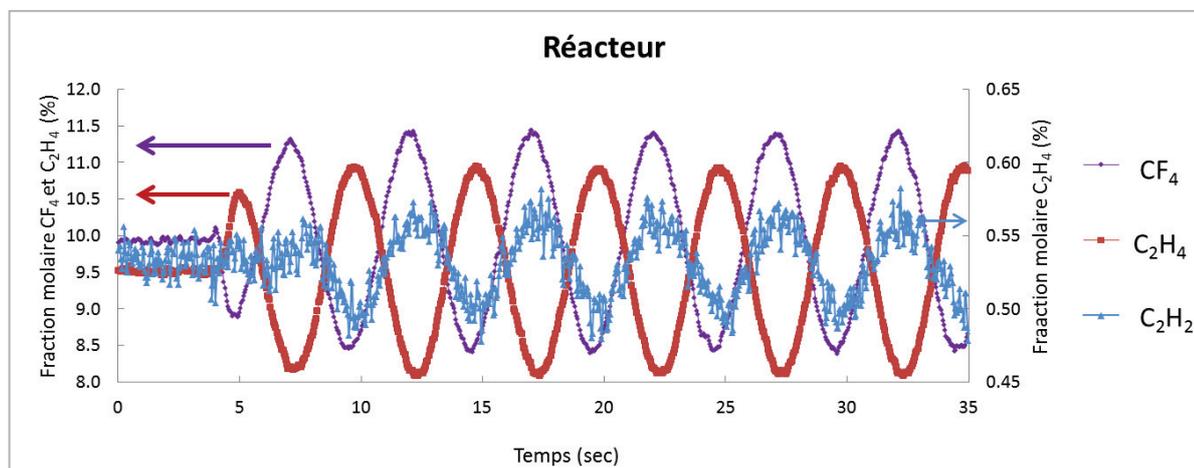


Figure IV-30 : Evolution des fractions molaires en CF_4 , C_2H_4 et C_2H_2 en sortie de réacteur. Oscillations de 0,2Hz à 25°C, amplitude des oscillations de 15%.

L'évolution des décalages de phase en fonction de la fréquence pour le C_2H_2 et le C_2H_4 sont montrés dans la Figure IV-31 pour une amplitudes des signaux d'entrée de 15%. Dans le cas du C_2H_4 , les décalages de phase avec des amplitudes de 5 et 15% sont identiques. Pour le C_2H_2 cette comparaison ne peut pas être réalisée car les résultats avec une amplitude de 5% sont trop bruités.

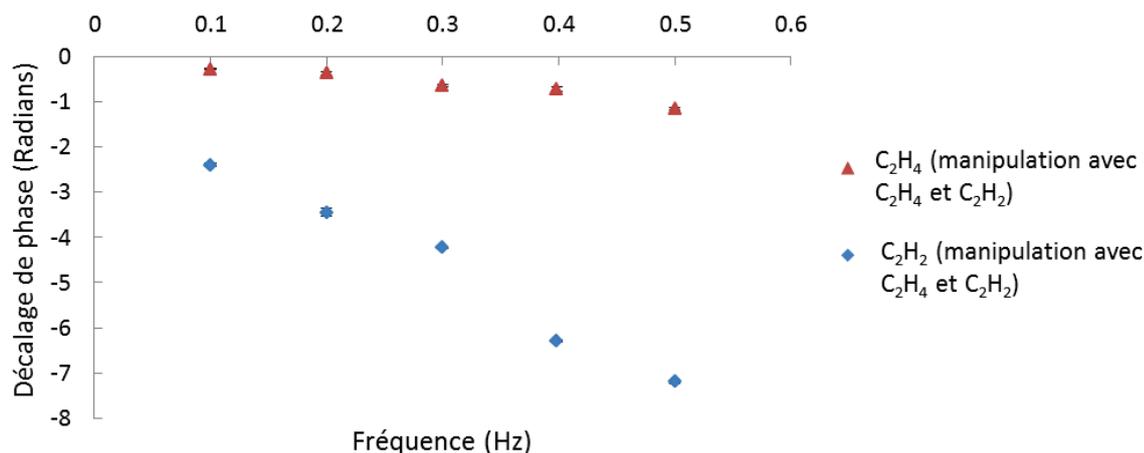


Figure IV-31 : Evolution des décalages de phase en fonction de la fréquence pour le C_2H_2 et le C_2H_4 dans les conditions du Tableau IV-8.

Les décalages de phase obtenus sont linéaires. On voit nettement que le décalage de phase du C_2H_2 est bien plus important que celui du C_2H_4 alors que le C_2H_4 est introduit en excès par rapport au C_2H_2 . La méthode fréquentielle est utilisée afin de voir si les constantes cinétiques précédemment obtenues permettent de simuler les manipulations réalisées ici. Les résultats sont en Figure IV-32.

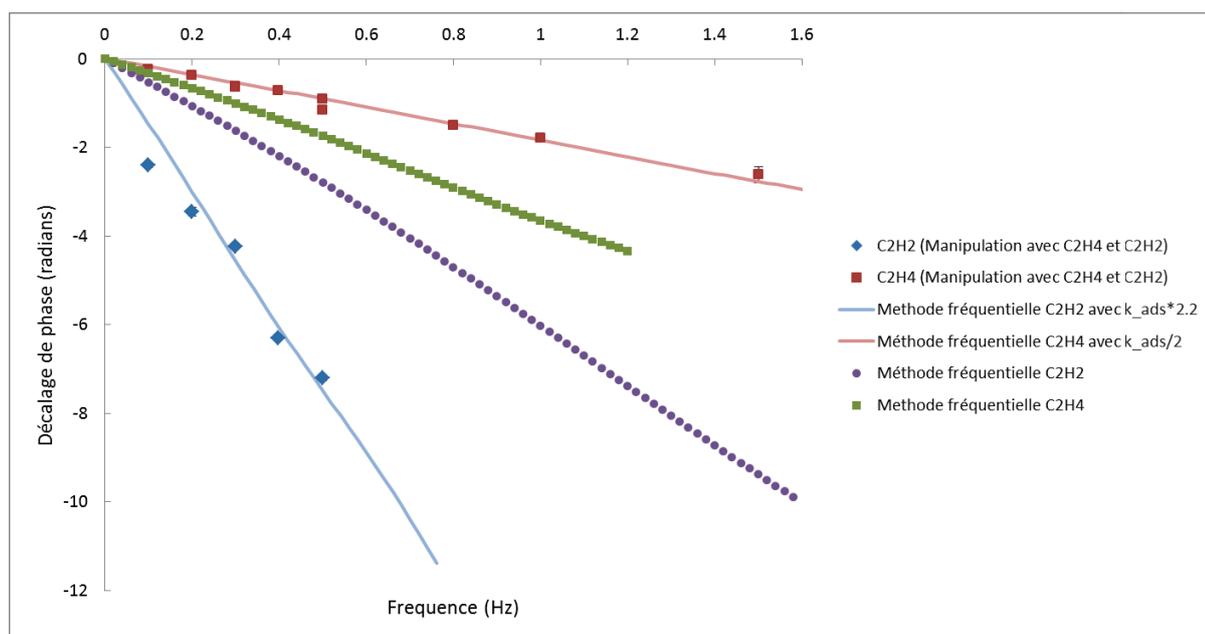


Figure IV-32 : Evolution du décalage de phase en fonction de la fréquence pour l'adsorption compétitive du C_2H_4 et du C_2H_2 sur le catalyseur de nickel : Manipulation et simulation utilisant la méthode fréquentielle.

En gardant les mêmes paramètres cinétiques obtenus pour les adsorptions seules du C_2H_2 et C_2H_4 , la simulation ne correspond pas aux manipulations réalisées. Le décalage de phase du C_2H_2 est plus fort que celui du C_2H_4 ce qui était attendu. On s'attend en effet à ce que le C_2H_2 soit plus fortement adsorbé que le C_2H_4 . Cependant, le décalage de phase est trop important pour le C_2H_4 par rapport à la manipulation et celui du C_2H_2 est trop faible. Un ajustement des constantes cinétiques a été réalisé

pour voir à partir de quelle valeur une bonne comparaison pouvait être réalisée. Il faut multiplier la constante d'adsorption du C₂H₂ par 2,2 et diviser celle du C₂H₄ par 2 (Tableau IV-9).

Tableau IV-9 : Comparaison entre les constantes d'adsorption obtenues dans les manipulations avec un seul composé et celles lors de l'adsorption compétitive.

	K C ₂ H ₄ (Pa ⁻¹)	K C ₂ H ₂ (Pa ⁻¹)
Adsorption composé seul (25°C)	2,72 × 10 ⁻⁶	4,05 × 10 ⁻⁶
Adsorption compétitive (25°C)	1,36 × 10 ⁻⁶	8,9 × 10 ⁻⁶

Ainsi la cinétique observée ici ne suit pas un modèle de Langmuir. On ne peut pas grâce aux manipulations avec les composés seuls prévoir l'évolution du système en compétition d'adsorption. Il est aussi possible que l'adsorption ait lieu sur deux sites actifs ce que le modèle ne prend pas en compte. Un résultat surprenant est que lors de l'adsorption compétitive le C₂H₂ est beaucoup plus déphasé que lors de l'adsorption du composé seul. On s'attendait à ce que ce décalage soit égal ou inférieur au cas où le composé est seul. En effet, les sites actifs sont aussi occupés par l'éthylène dans le cas de l'adsorption compétitive ce qui devrait réduire le décalage.

IV.4 Adsorption compétitive sur le palladium

Le catalyseur utilisé est le palladium supporté sur de l'alumine ayant une concentration de 0,05% poids. Il est sous forme broyé dont le diamètre des particules est de 100 à 200 µm. Une masse de 0,20g a été utilisée, dans un réacteur en verre de 2,8 mm de diamètre. Le catalyseur a été réduit pendant 2 heures à 150°C dans un four, sous hydrogène et argon avec des débits respectifs de 50 mL/min. La composition de l'alimentation est identique à celle de l'adsorption compétitive sur le nickel (Tableau IV-10). Les manipulations ont été effectuées à 25, 45 et 55°C pour des fréquences de 0,1 à 2 Hz.

Tableau IV-10 : Conditions opératoires lors de l'étude de l'adsorption du C₂H₂ sur un catalyseur de monoxyde de Nickel.

Débit de C ₂ H ₂ // C ₂ H ₄	20mL.min ⁻¹ (1 mL.min ⁻¹ de C ₂ H ₂ et 19 mL.min ⁻¹ de C ₂ H ₄)
Débit de CF ₄	20 mL.min ⁻¹
Débit d'argon	160 mL.min ⁻¹
Masse de catalyseur	0,2 g (broyé entre 100µm et 200µm)
Température	25, 45 et 55°C
Fréquence	Entre 0,1Hz and 2Hz

Les évolutions des décalages de phase en fonction de la fréquence pour les trois températures étudiées sont en Figure IV-33, Figure IV-34 et Figure IV-35.

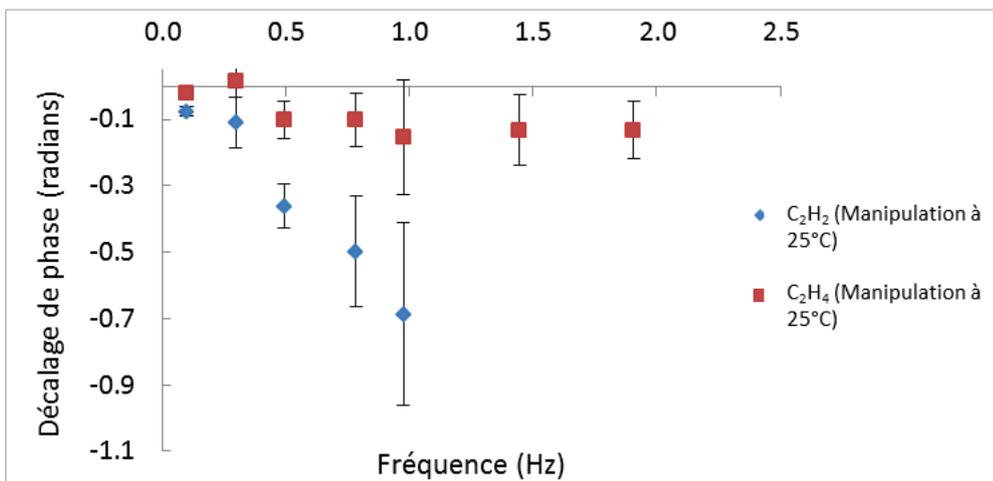


Figure IV-33 : Evolution du décalage de phase pour le C₂H₂ et C₂H₄ sur le catalyseur de palladium à 25°C.

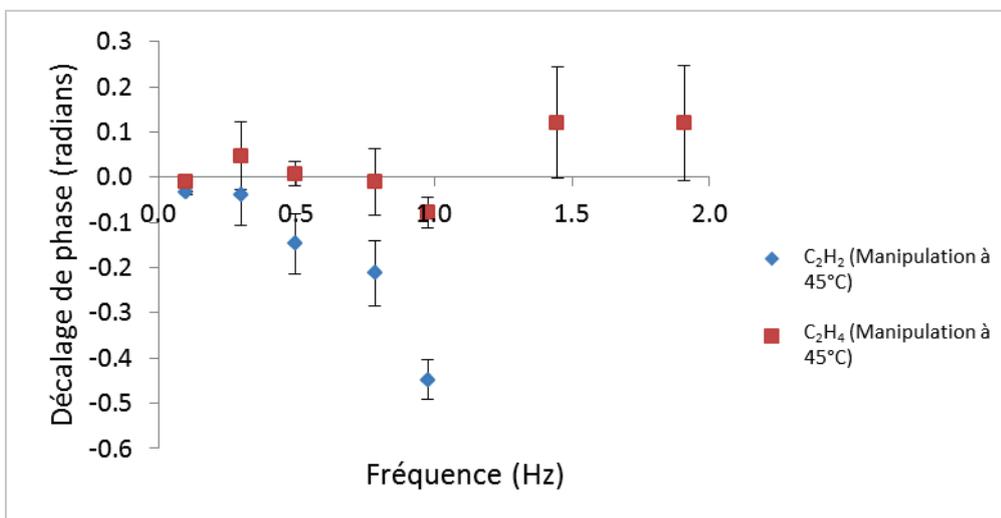


Figure IV-34 : Evolution du décalage de phase pour le C₂H₂ et C₂H₄ sur le catalyseur de palladium à 45°C.

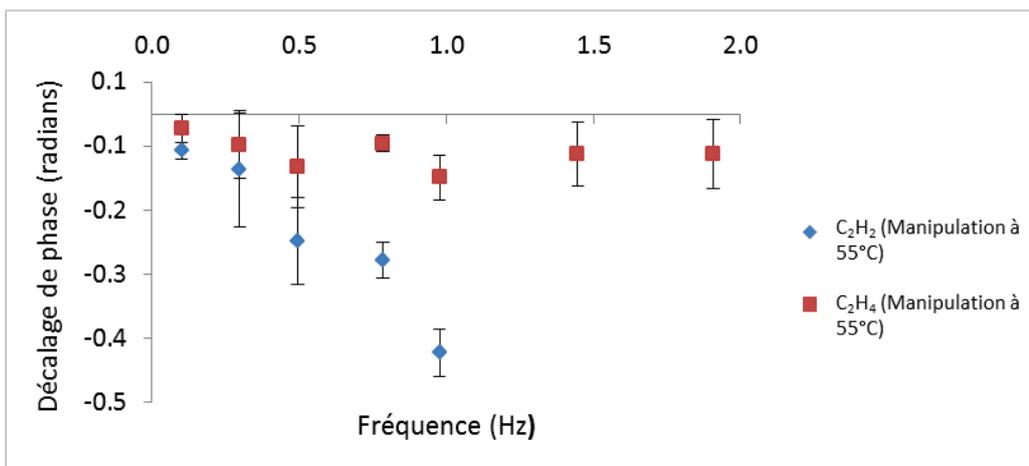


Figure IV-35 : Evolution du décalage de phase pour le C₂H₂ et C₂H₄ sur le catalyseur de palladium à 55°C.

Les figures précédentes montrent un faible décalage de phase du C₂H₄ par rapport au C₂H₂. Ce décalage est presque nul à 45 et 55°C. Ceci montre une très faible adsorption du C₂H₄ sur les sites

catalytiques du palladium en présence d'acétylène. Ces résultats sont en accord l'étude de Borodzinski et al. [35] pour laquelle deux sites actifs semblent être à la surface du catalyseur : un site de petite taille où s'adsorbe le C_2H_2 et un site de grande taille, en plus faible quantité, où s'adsorbe le C_2H_4 .

IV.5 Conclusion

Les manipulations réalisées dans cette partie avaient pour objectif d'une part de connaître l'hydrodynamique du banc de manipulation et d'autre part de mettre en place les premiers tests en transitoire. La distribution de temps de séjour a permis de déterminer le coefficient de transfert externe ainsi que la diffusion effective dans le grain de catalyseur. Dans un premier temps, il a été décidé de travailler avec un catalyseur broyé en poudre afin d'obtenir un décalage de phase moins impacté par les phénomènes de diffusion interne et externe.

Sur les manipulations d'adsorption, les résultats obtenus sur le catalyseur de Ni/Al_2O_3 et de Pd/Al_2O_3 sont satisfaisants. Ils montrent que le décalage de phase est visible mais surtout les résultats obtenus sont logiques. Les décalages de phase sont plus importants à basse température qu'à température élevée. Les chaleurs d'adsorption obtenues sur le catalyseur de Ni/Al_2O_3 correspondent à la physisorption de l'acétylène et de l'éthylène. Sur les adsorptions des composés seuls, des évolutions linéaires des décalages de phase en fonction de la fréquence sont observés ce qui correspond bien à ce que Nievergeld avait prédit.

Dans le cas du catalyseur avec le palladium (0,05%pd) le décalage de phase reste visible et l'on constate que l'éthylène semble très peu s'adsorber à la surface du catalyseur par rapport à l'acétylène.

Ainsi, les premiers tests en dynamiques ont été mis en place et montrent que des décalages sont observables et exploitables. Le gain semble ici donner moins d'informations que le décalage de phase. La dernière étape est donc désormais l'application de la méthodologie à l'hydrogénation sélective de l'acétylène.