

**DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT**

**(Arrêté du 25 mai 2016)**

Date de la soutenance : **31 octobre 2018**

Nom de famille et prénom de l’auteur : **URMES Caroline**

Titre de la thèse : « Expérimentation et modélisation dynamiques de réacteurs catalytiques : vers une meilleure description du processus catalytique».



Résumé

**Sujet : expérimentation et modélisation dynamiques de réacteurs catalytiques : vers une meilleure description du processus catalytique**

La modélisation cinétique est une tâche incontournable lorsque l'on veut évaluer les performances d'un procédé chimique, pétrochimique ou de raffinage. Elle permet de mettre en évidence les voies réactionnelles dominantes ainsi que les réactions secondaires qui peuvent altérer le rendement, la sélectivité et la qualité des produits désirés. Elle donne également des informations sur le catalyseur, utiles à son optimisation.

L’étude réalisée dans le cadre de cette thèse visait à mettre en place une méthodologie d’étude cinétique en régime transitoire et plus particulièrement via l’introduction d’oscillations périodiques. L’état de l’art avait permis d’observer une meilleure efficacité du régime transitoire par rapport au régime permanant. En effet, le régime transitoire permet d’avoir plus d’informations mécanistiques, et généralement nécessite moins d’expériences. Les manipulations en régime permanent sont en revanche longues et nombreuses. De plus, les études en stationnaire se focalisent souvent sur l’étape cinétiquement déterminante. Le régime transitoire semble être une bonne alternative afin d’obtenir plus rapidement les vitesses des étapes élémentaires d’une réaction. Cependant, en régime transitoire les conditions expérimentales sont plus délicates, il est donc nécessaire d’avoir des équipements spécifiques, pour la réalisation des perturbations ainsi que pour l’analyse de la réponse.

Lors de cette thèse, le régime transitoire créé par des oscillations périodiques de concentration a été choisi. En effet, l’étude bibliographique réalisée a permis de mettre en évidence que ce type de perturbations permet d’avoir plus d’informations, notamment sur le nombre de types de sites actifs à la surface du catalyseur, par rapport aux échelons ou aux pulses. Un banc a été adapté pour effectuer ces types d'expériences. Dans un premier temps, un système permettant de générer des oscillations périodiques de concentration en opposition de phase a dû être mis en place. De plus, un analyseur infrarouge possédant une fréquence d’acquisition très rapide a été créé sur mesure par ThermoFisher et installé sur notre banc. Une analyse plus performante et mieux appliquée à la réaction étudiée a ainsi été obtenue par rapport au spectromètre de masse généralement utilisé lors des manipulations en régime transitoire.

Une méthodologie basée sur une analyse dynamique doit alors être développée afin de pouvoir exploiter les informations obtenues lors des opérations transitoires du réacteur. Cette méthodologie se décompose en deux parties :

* la modélisation dynamique du réacteur et du catalyseur.
* la mise en place d'une stratégie expérimentale permettant de définir les séquences transitoires judicieuses pour sensibiliser les descripteurs catalytiques pertinents (espèces adsorbées, type de site, modification de sites,...).

 De plus, avec les oscillations périodiques, la réponse du système est comprise dans un changement du gain et de la phase du signal. Par conséquent, une méthodologie basée sur le calcul de ses paramètres a été développée. Puis des manipulations sur la réaction d’hydrogénation sélective de l’acétylène ont été testées et exploitées.

**Mots-clés :** Modélisation de réacteur, régime transitoire, oscillations périodiques, micro-cinétique, hydrogénation sélective de l’acétylène

--------------------------------------------------------------------------------------------------------

**Thermodynamic characterization of methyl ester / n-alkane systems representative of biodiesel / diesel mixtures**

**Abstract**

Experimental data of thermodynamic properties of mixtures used in the composition of new fuel generations are very rare in the literature.

The aim of this thesis is to contribute to setting up a thermophysical database of constituents used in the composition of biodiesel / diesel mixtures over a wide range of pressure and temperature (1 Pa to 200 kPa).

Thanks to the static apparatus available in the laboratory (UMR 5615-Lyon1) and to the various methodologies developed to determine phase equilibrium, the acquisition of reliable data has been obtained for 8 pure substances and their binary mixtures.

The vapor pressures of the pure compounds are in good agreement with the literature data in the range above 1 kPa whereas no data has been found to compare with experimental values of the pure compounds or mixtures below 1 kPa.

A good correlation of the experimental results was obtained using two thermodynamic models, NRTL and UNIQUAC.

The study of the volumetric properties obtained by densimetry, led us to interpret the different interactions that could exist in a binary mixture consisting of ester and alkane and to estimate quantitatively the different contributions to the excess molar volume.

Key words: Diesel, biodiesel, methyl esters of fatty acids, liquid-vapor equilibrium, excess molar volume, thermodynamic modeling.