

Laboratoire
Catalyse & Spectrochimie

De la cinétique au mécanisme réactionnel et ... vice versa ...

Olivier MARIE





Cinétique : pour quoi faire?

La thermodynamique donne l'état d'équilibre.

Le temps pour l'atteindre peut être plus ou moins long...

Conversion et sélectivité varient en fonction du réacteur utilisé. La connaissance d'une loi cinétique facilite le dimensionnement d'un procédé

Une loi cinétique permet de confirmer ou infirmer un mécanisme réactionnel

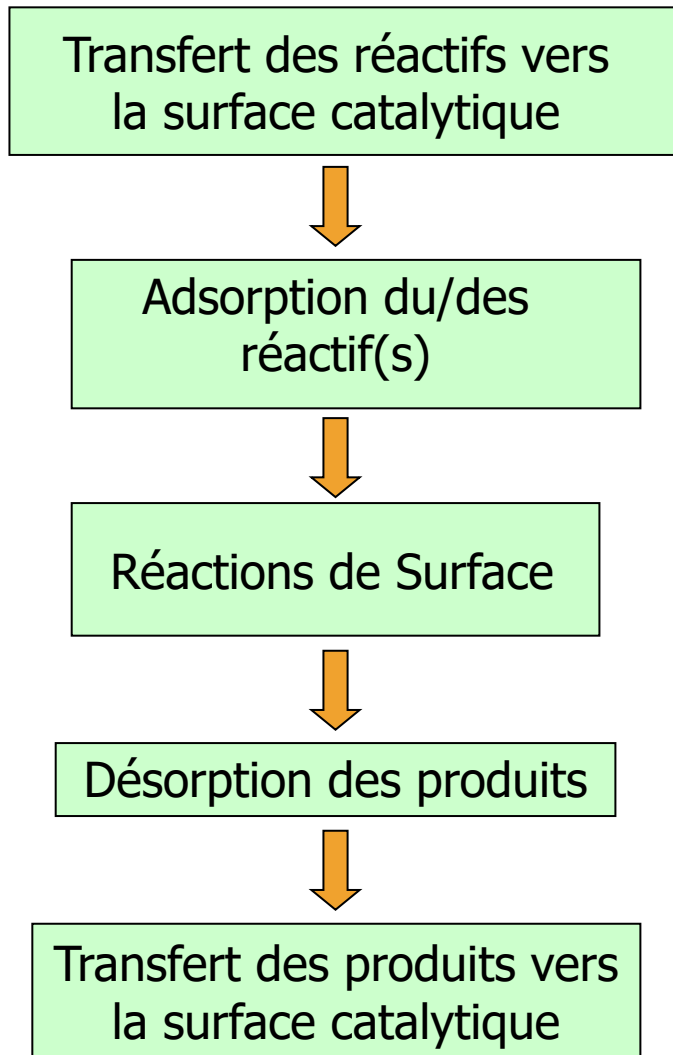


L. Vanoye



Génie de la réaction chimique, D. Schweich, TEC & DOC Lavoisier, 2001
Cinétique et Catalyse, G. Scacchi, TEC & DOC Lavoisier, 2011
Chemical reactor analysis and design, G.F. Froment, Wiley, 2011
Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley, 2011

Introduction: catalyse hétérogène

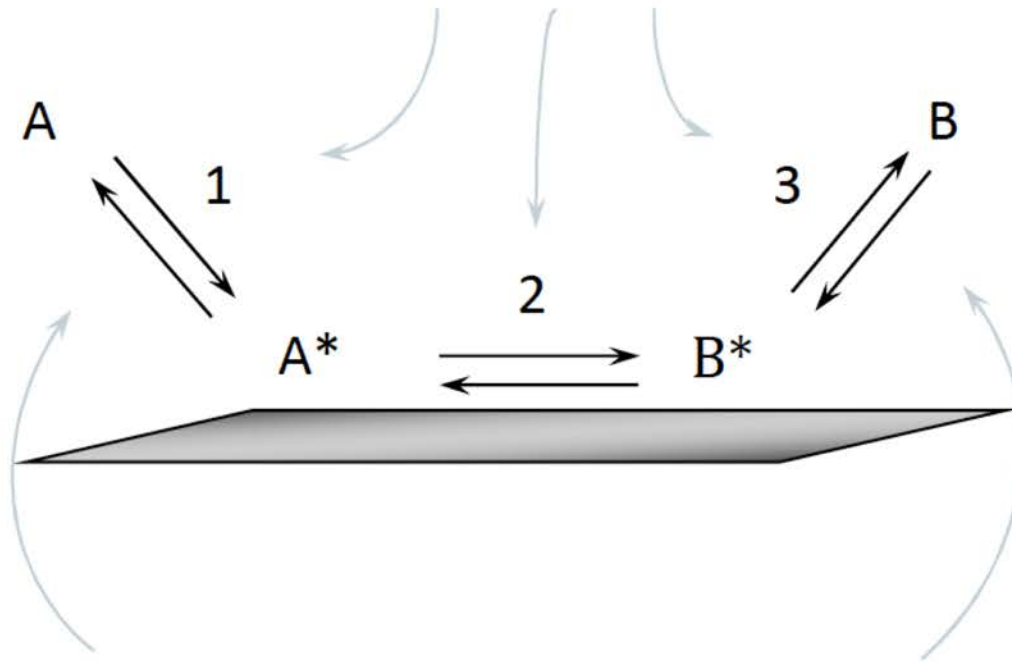


Etape physique
Transfert de masse par diffusion
Spontané et irréversible

Etapes chimiques
Etude cinétique

Etape physique
Transfert de masse par diffusion
Spontané et irréversible

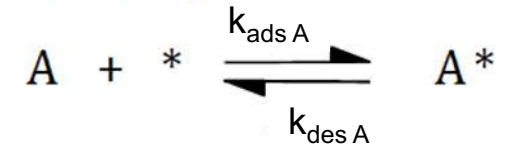
processus élémentaires



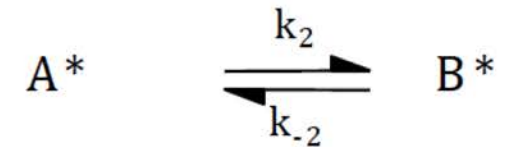
'adsorption de Langmuir'

* site catalytique vacant

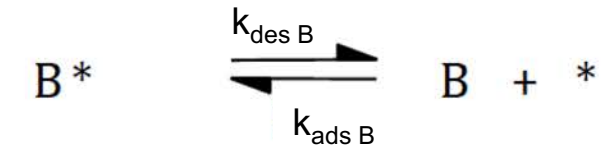
1. adsorption



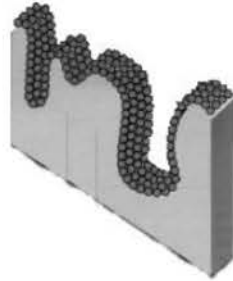
2. réaction en surface



3. désorption



Cinétique ↔ **ordre réactionnel** ↔ **Mécanisme**



Nobel chimie
1932

Chimisorption :
adsorption non dissociative

Hypothèses :

- surface du solide uniforme
- une seule molécule par site (monocouche)
- pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement θ de la surface du solide
- équilibre entre les molécules sorbées et libres, tel que



$$r_{\text{adsorption}} = r_{\text{désorption}} \Rightarrow k_{\text{ads}} P_A [*] = k_{\text{dés}} [A^*]$$

$$L : \text{concentration totale en sites superficiels} = [*] + [A^*]$$

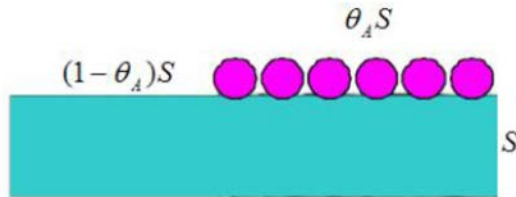
$$\text{Taux de couverture en A, } \theta_A = [A^*]/L$$

$$K_{\text{ads}} \text{ (ou } b_A) : \text{constante thermo d'adsorption} = k_{\text{ads}} / k_{\text{dés}}$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

Introduction – Isotherme de Langmuir

Chimisorption

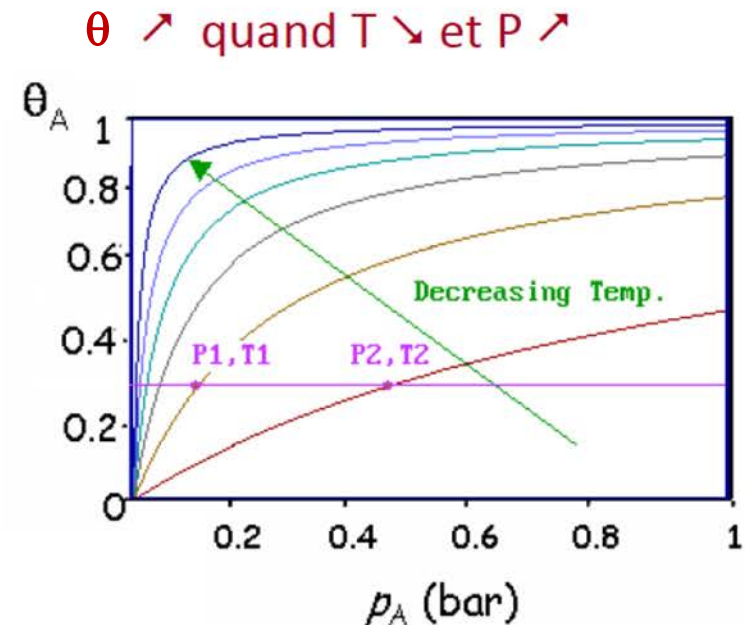
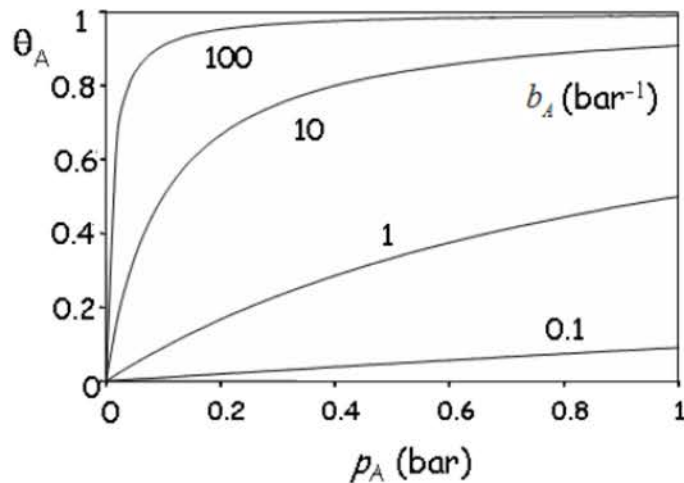


$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

$\theta \rightarrow bp$ à basse pression

$\theta \rightarrow 1$ à haute pression

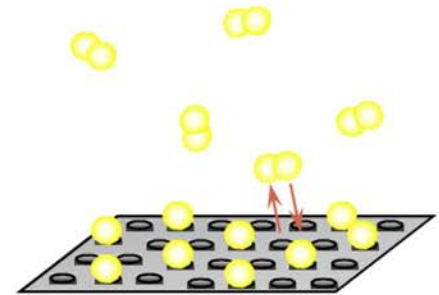
à p donnée, θ est déterminé par la valeur de b



Chimisorption : adsorption dissociative



$$\theta_H = \frac{\sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}$$



A l'équilibre, $r_{\text{adsorption}} = r_{\text{désorption}} \Rightarrow k_{\text{ads H}_2} p_{\text{H}_2} (1 - \theta_H)^2 = k_{\text{dés}} \theta_H^2$

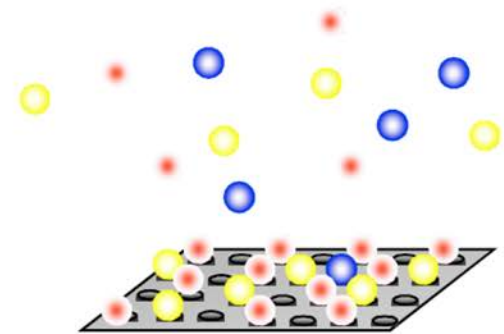
adsorption compétitive

plusieurs gaz adsorbés simultanément

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B + b_A p_A}$$

$$\theta = 1 - (\theta_A + \theta_B)$$



Généralisation pour n'importe quel gaz I :

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + \sum_I b_I p_I}$$

Précautions préliminaires...

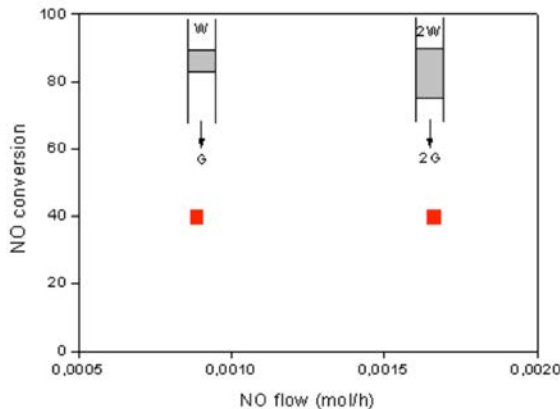
!! Vérifier l'absence de limitations par transfert:

Inter-particulaire

standard SCR reaction results for IE 23% and 90% Cu-SSZ-13 catalysts at various space velocities. In the absence of inter-particle mass-transfer limitations, NO_x conversion is expected to increase *n*-fold as the space velocity decreases *n*-fold. Based on this criterion,

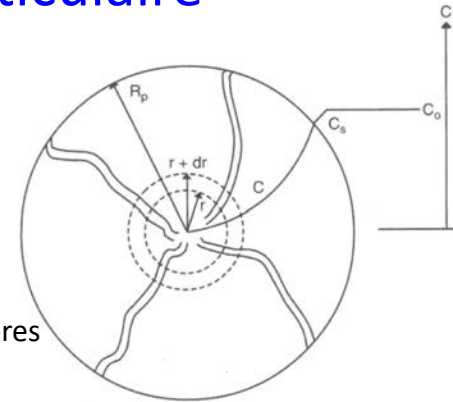
Attention, ce n'est pas la règle générale...

Vérifier l'égalité des cinétiques de réaction à iso vitesse spatiale (temps de séjour) en modifiant débit de réactifs et masse de catalyseur dans les mêmes proportions.



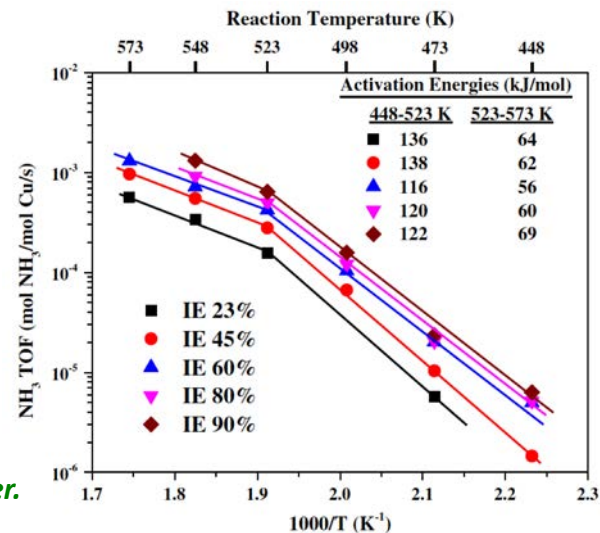
Intra-particulaire

$$r_{obs} = \frac{(k D)^{1/2} C_0^{(n+1)/2}}{R_p}$$



k : cte cinétique intrinsèque
D : Diffusivité du réactif dans les pores
n : ordre de réaction intrinsèque
 ref. 1

Vérifier l'effet de la taille des particules, sinon :



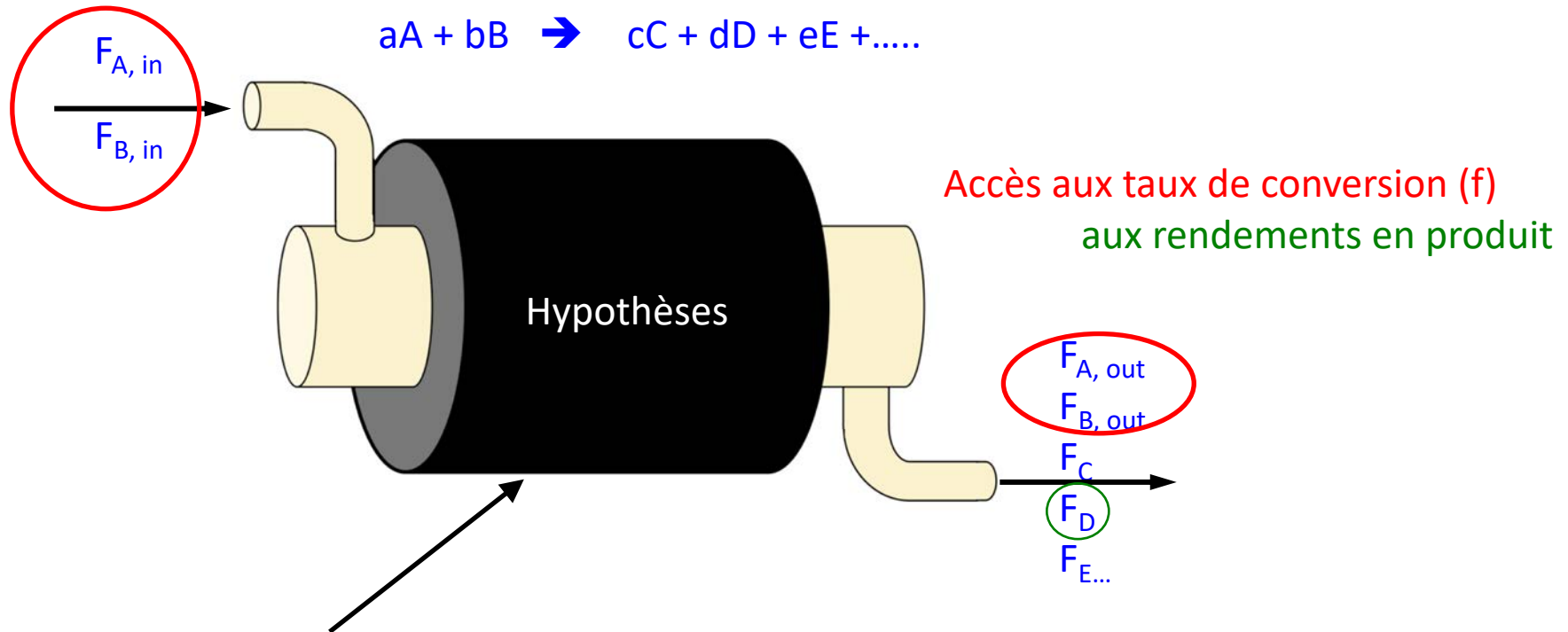
$$E_{obs} = E_a/2$$

Limitation
diffusionnelle
aux T° > 523 K

ref. 2

1) Vannice, M.A., *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005, New-York: Springer.
 2) Gao, F., et al., *J Catal.*, (2013) 300 20-29

I. Approche paramétrique

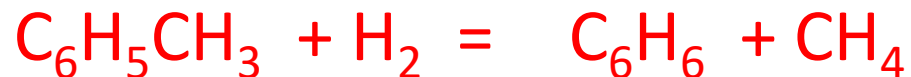


Catalyseur + mécanisme =
boîte noire

Calcul de la vitesse
Le + commun = vitesse initiale
($f < 10-15\%$)



I. Approche paramétrique

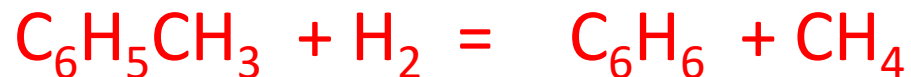


catalyseur silice-alumine

Expérience n°	Vitesse $r / 10^{-10}$ $\text{mol.g}_{\text{ca}}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Pression partielle			Benzène P_B / atm
		Toluène P_T / atm	Hydrogène P_H / atm	Méthane P_M / atm	
1	71,0	1	1	1	0
2	71,3	1	1	4	0
3	41,6	1	1	0	1
4	19,7	1	1	0	4
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	0	5
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
10	47,0	0,5	1	0	0
11	117,0	5	1	0	0
12	127,0	10	1	0	0
13	131,0	15	1	0	0
14	133,0	20	1	0	0



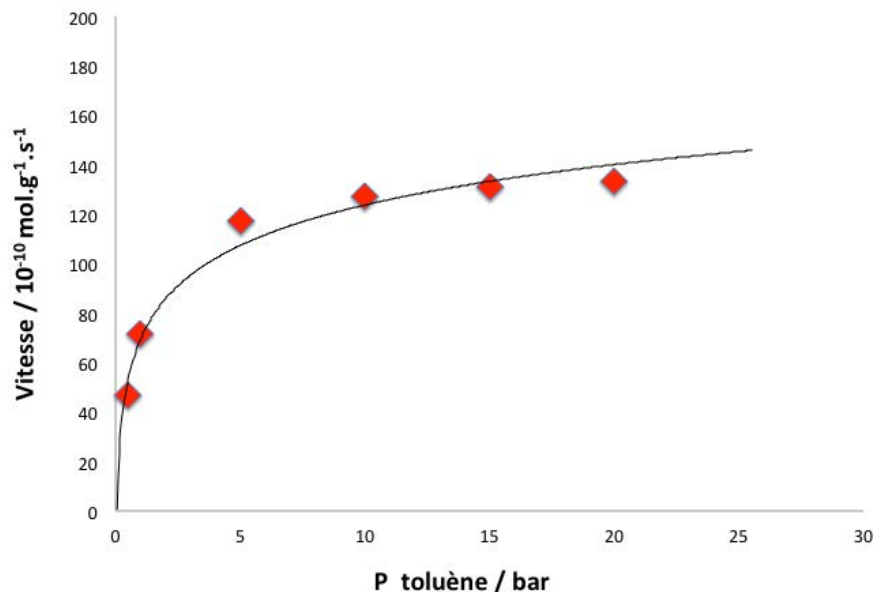
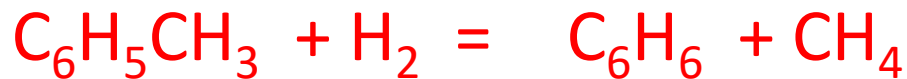
I. Approche paramétrique



Impact du Toluène

Expérience n°	Vitesse $r / 10^{-10}$ $\text{mol.g}_{\text{ca}}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Pression partielle			Benzène P_B / atm
		Toluène P_T / atm	Hydrogène P_H / atm	Méthane P_M / atm	
1	71,0	1	1	1	0
2	71,3	1	1	4	0
3	41,6	1	1	0	1
4	19,7	1	1	0	4
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	0	5
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
10	47,0	0,5	1	0	0
11	117,0	5	1	0	0
12	127,0	10	1	0	0
13	131,0	15	1	0	0
14	133,0	20	1	0	0

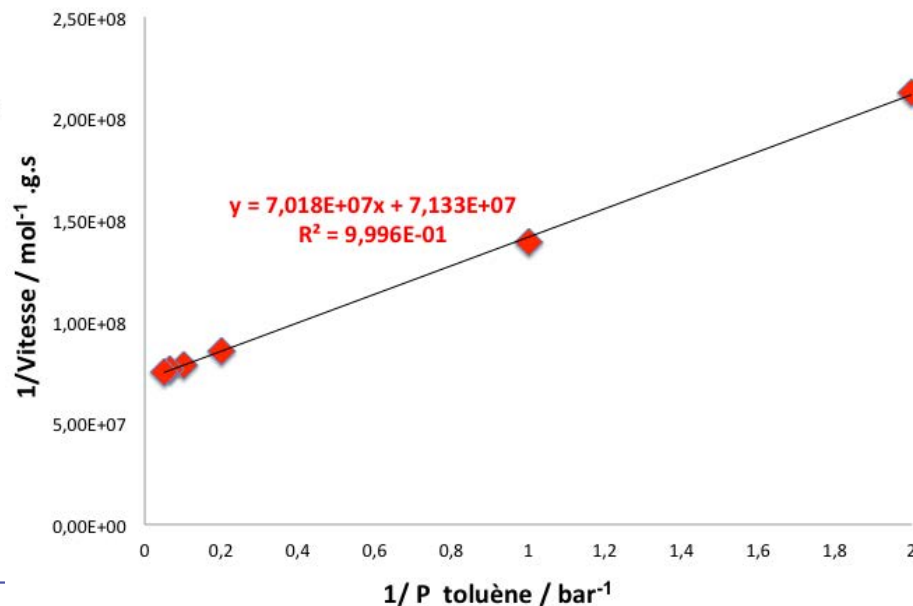
I. Approche paramétrique



$$\text{Vitesse} \propto \theta_{\text{Tol}} = \frac{b_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}}}{1 + b_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}}}$$

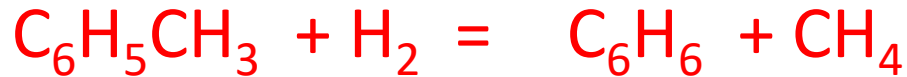
∃ chimisorption du Toluène

$$\frac{1}{\text{Vitesse}} \propto \frac{1 + b_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}}}{b_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}}}$$





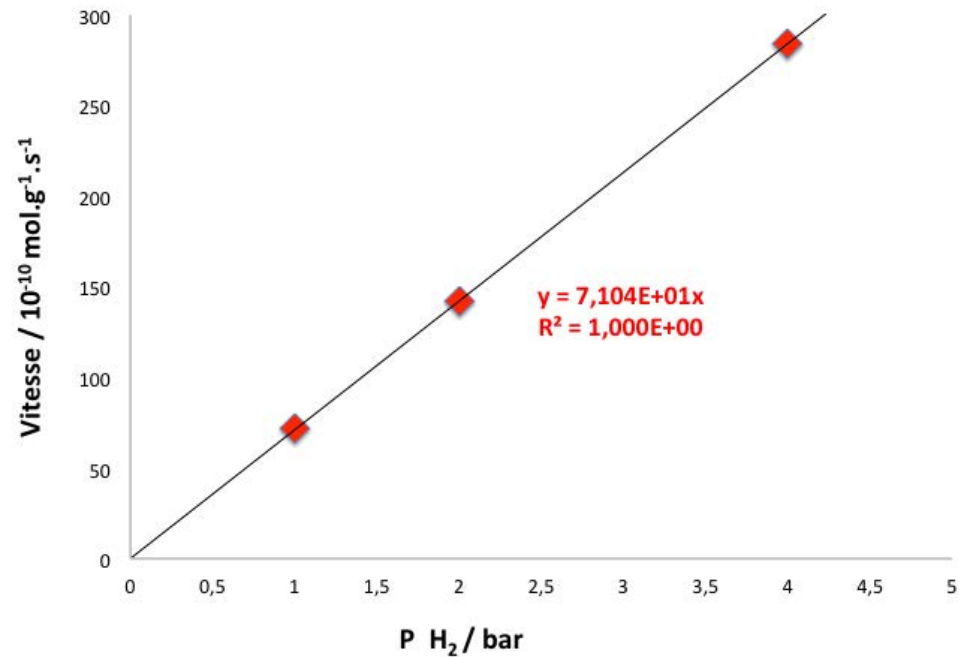
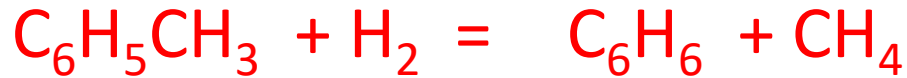
I. Approche paramétrique



Impact de l'hydrogène

Expérience n°	Vitesse $r / 10^{-10}$ $\text{mol.g}_{\text{ca}}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Pression partielle			Benzène P_B / atm
		Toluène P_T / atm	Hydrogène P_H / atm	Méthane P_M / atm	
1	71,0	1	1	1	0
2	71,3	1	1	4	0
3	41,6	1	1	0	1
4	19,7	1	1	0	4
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	0	5
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
10	47,0	0,5	1	0	0
11	117,0	5	1	0	0
12	127,0	10	1	0	0
13	131,0	15	1	0	0
14	133,0	20	1	0	0

I. Approche paramétrique

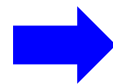


Vitesse \propto P_{H₂}

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

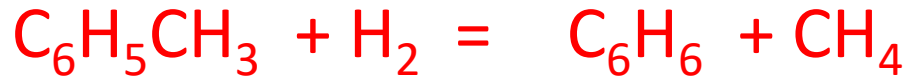
$$b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \ll 1$$

$$\text{Vitesse} \propto \theta_{\text{H}_2}$$



\exists très faible adsorption du H₂

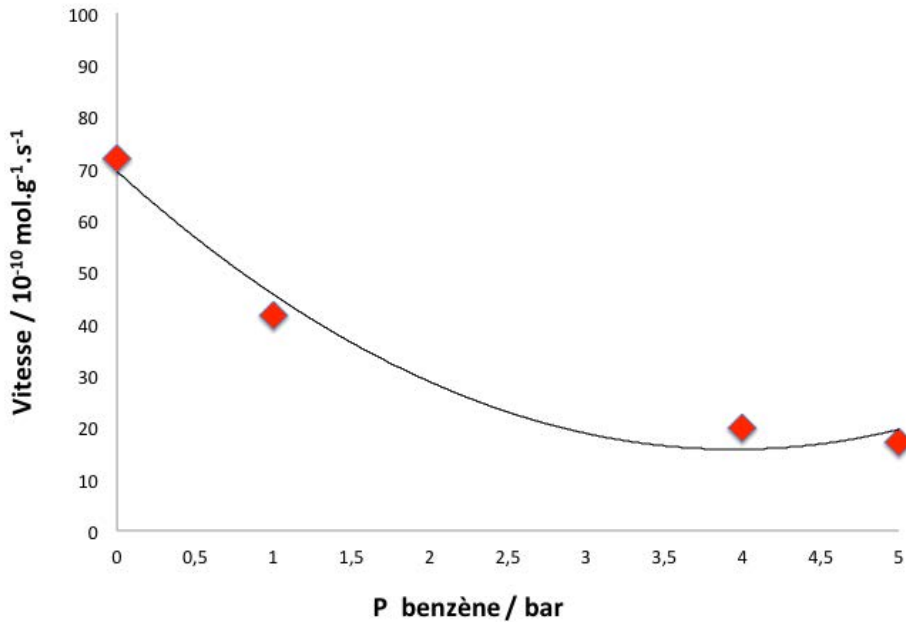
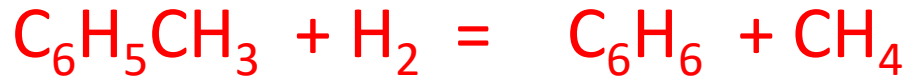
I. Approche paramétrique



Impact du benzène

Expérience n°	Vitesse $r / 10^{-10}$ $\text{mol.g}_{\text{ca}}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Pression partielle			Benzène P_B / atm
		Toluène P_T / atm	Hydrogène P_H / atm	Méthane P_M / atm	
1	71,0	1	1	1	0
2	71,3	1	1	4	0
3	41,6	1	1	0	1
4	19,7	1	1	0	4
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	0	5
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
10	47,0	0,5	1	0	0
11	117,0	5	1	0	0
12	127,0	10	1	0	0
13	131,0	15	1	0	0
14	133,0	20	1	0	0

I. Approche paramétrique

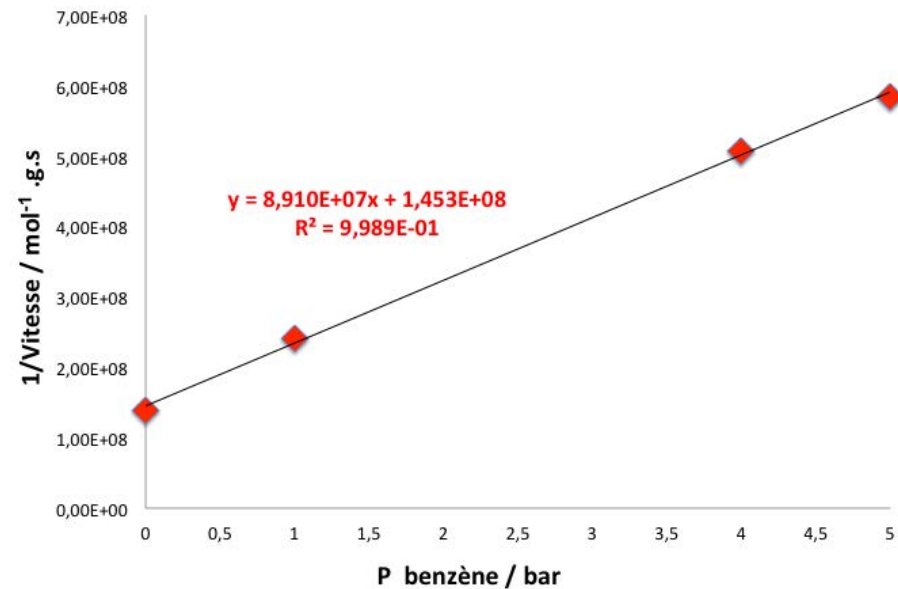
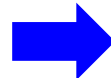


Vitesse non $\propto P_{\text{benzène}}$

\exists adsorption du benzène

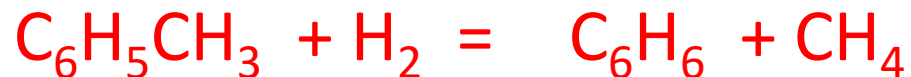
$$\text{Vitesse} \propto \frac{x}{1 + b_{\text{benz}} P_{\text{benz}}}$$

$$\frac{1}{\text{Vitesse}} \propto \frac{1 + b_{\text{benz}} P_{\text{benz}}}{x}$$





I. Approche paramétrique

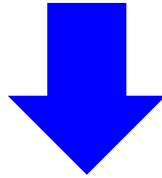


Impact du méthane

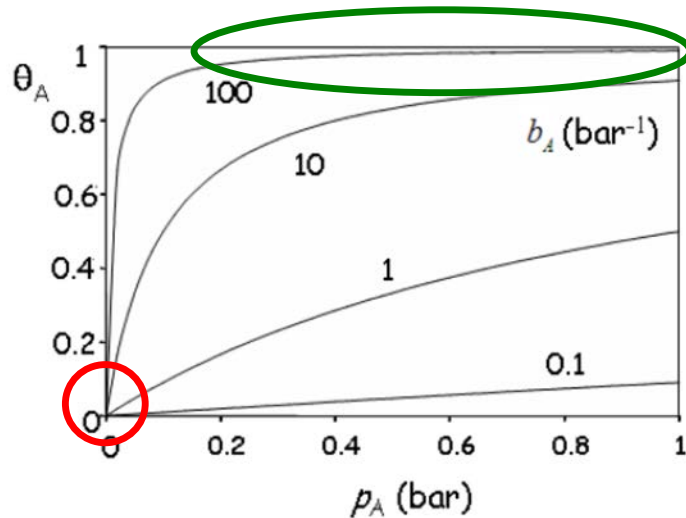
Expérience n°	Vitesse $r / 10^{-10}$ $\text{mol.g}_{\text{ca}}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Pression partielle			Benzène P_B / atm
		Toluène P_T / atm	Hydrogène P_H / atm	Méthane P_M / atm	
1	71,0	1	1	1	0
2	71,3	1	1	4	0
3	41,6	1	1	0	1
4	19,7	1	1	0	4
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	0	5
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
10	47,0	0,5	1	0	0
11	117,0	5	1	0	0
12	127,0	10	1	0	0
13	131,0	15	1	0	0
14	133,0	20	1	0	0

I. Approche paramétrique

r indépendante de P_{CH_4}



ordre zéro en méthane !



Impact du méthane

Adsorption partielle		
Composant	Méthane	Benzène
Ordre	P_M / atm	P_B / atm
	1	0
	4	0

$b_{CH_4} P_{CH_4} \gg 1$
 Vitesse $\propto \theta_{CH_4} \approx 1$

Surface recouverte d'une monocouche de méthane!

1	1	0	0
1	2	0	0

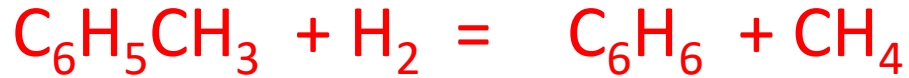
NON!

Aucune adsorption du CH_4



I. Approche paramétrique:

bilan analyse phase gaz



$$\text{Vitesse} \propto \theta_{\text{Tol}} = \frac{b_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}}}{1 + b_{\text{Tol}} P_{\text{Tol}}}$$

$$\text{Vitesse} \propto P_{\text{H}_2}$$

$$\text{Vitesse} \propto \frac{x}{1 + b_{\text{benz}} P_{\text{benz}}}$$

$$r = \frac{\alpha P_{\text{Tol}} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{Tol}} P_{\text{tol}} + b_{\text{benz}} P_{\text{benz}}} \quad \text{ou} \quad \frac{\alpha P_{\text{Tol}} P_{\text{H}_2}}{1 + \beta P_{\text{tol}} P_{\text{benz}}}$$

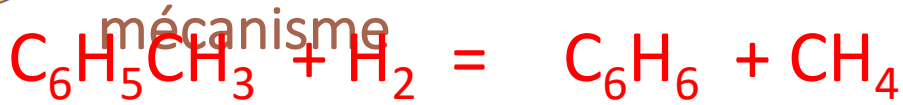
- ∃ très faible adsorption de H_2
- ∃ chimisorption du Toluène
- ∃ adsorption du benzène

Mécanisme de type Eley-Rideal



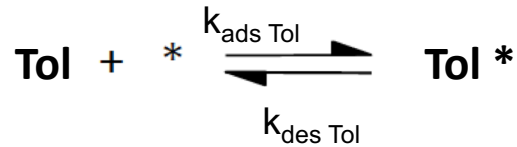
I. Approche paramétrique:

proposition de

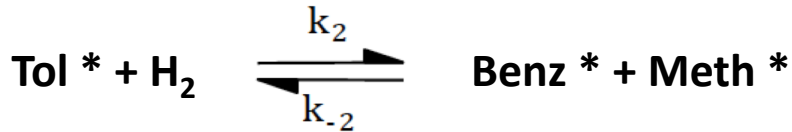


Hypothèses

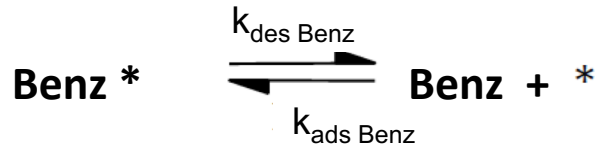
1. adsorption



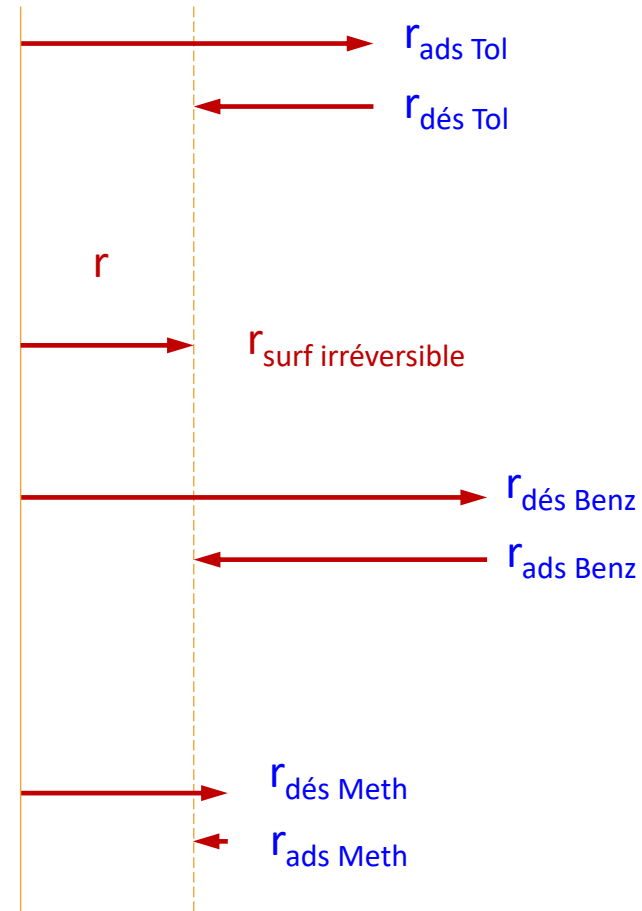
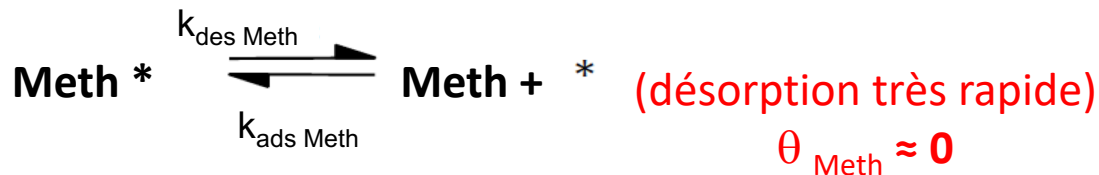
2. réaction en surface



3. désorption

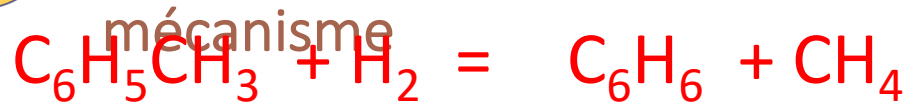


4. désorption



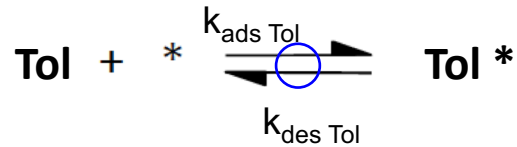
I. Approche paramétrique:

proposition de



Hypothèses

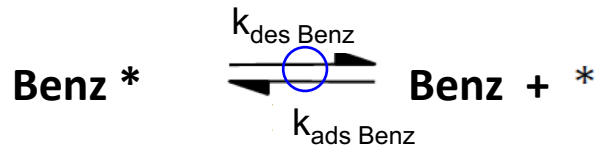
1. **adsorption** **Quasi-équilibrée**



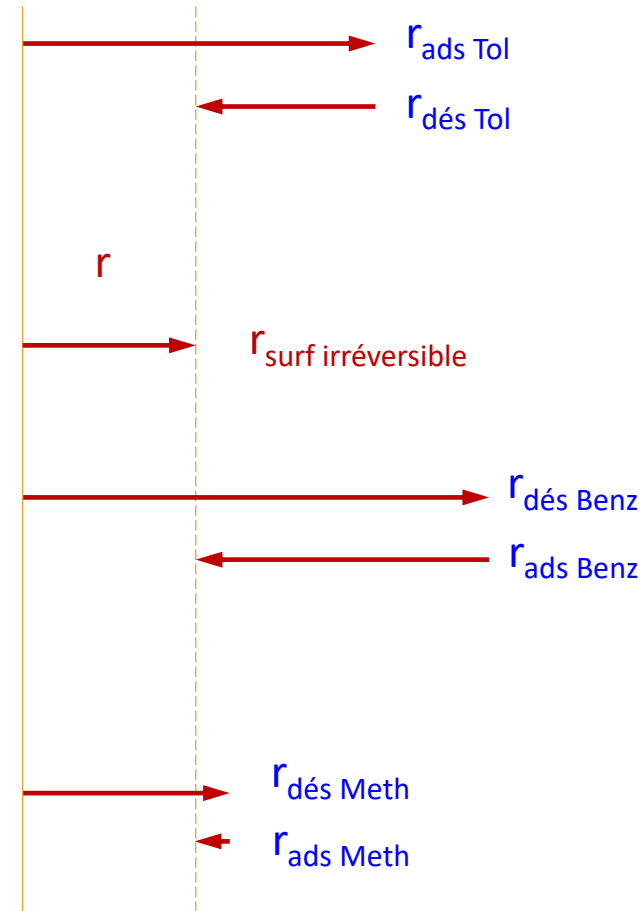
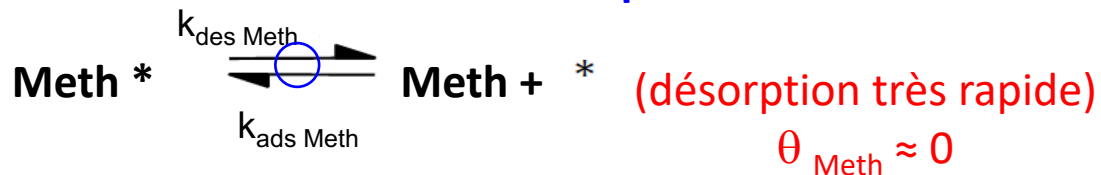
2. **réaction en surface** **Limitante**



3. **désorption** **Quasi-équilibrée**



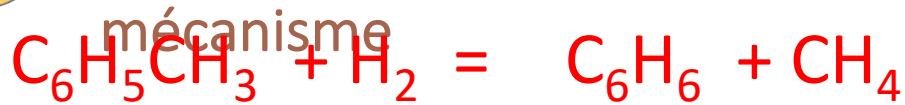
4. **désorption** **Quasi-équilibrée**





I. Approche paramétrique:

proposition de



$$1) k_{\text{ads Tol}} \cdot P_{\text{Tol}} \cdot [*] = k_{\text{dés Tol}} [\text{Tol}^*]$$

$$K_{\text{ads Tol}} = b_{\text{Tol}} = [\text{Tol}^*] / (P_{\text{Tol}} \cdot [*])$$

$$2) r = k_2 P_{\text{H}_2} \cdot [\text{Tol}^*]$$

$$3) k_{\text{dés benz}} [\text{Benz}^*] = k_{\text{ads benz}} \cdot P_{\text{benz}} \cdot [*]$$

$$K_{\text{ads Benz}} = b_{\text{benz}} = [\text{Benz}^*] / (P_{\text{Benz}} \cdot [*])$$

$$4) [\text{Meth}^*] \approx 0$$

Bilan des sites superficiels :

$$L = [*] + [\text{Tol}^*] + [\text{Benz}^*]$$

$$L = [*] (1 + b_{\text{Tol}} \cdot P_{\text{Tol}} + b_{\text{Benz}} \cdot P_{\text{Benz}})$$

$$2) r = k_2 P_{\text{H}_2} \cdot b_{\text{Tol}} \cdot P_{\text{Tol}} \cdot [*]$$

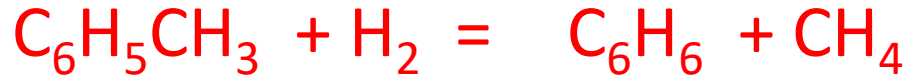
$$r = \frac{k_2 \cdot b_{\text{Tol}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Tol}} \cdot L}{(1 + b_{\text{Tol}} \cdot P_{\text{Tol}} + b_{\text{Benz}} \cdot P_{\text{Benz}})}$$

En accord avec
l'équation empirique



I. Approche paramétrique:

Accès aux valeurs numériques



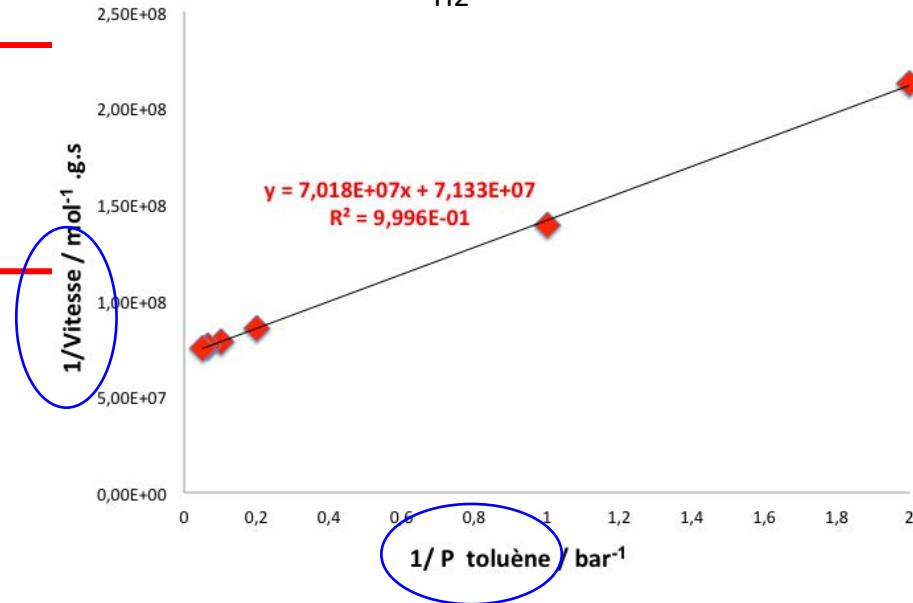
$$\frac{1}{r} = \frac{(1 + b_{\text{Tol}} \cdot P_{\text{Tol}} + b_{\text{Benz}} \cdot P_{\text{Benz}})}{k_2 \cdot b_{\text{Tol}} P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Tol}} \cdot L}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{(1 + b_{\text{Benz}} \cdot P_{\text{Benz}})}{k_2 \cdot b_{\text{Tol}} P_{\text{H}_2} \cdot L} \cdot \frac{1}{P_{\text{Tol}}} + \frac{1}{k_2 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot L}$$

$$o.o = 7,13 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_2 \cdot L = 1,40 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$$

Expériences 7, 12 à 14
 $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$



La connaissance exacte de k_2 nécessite...

...la connaissance du nombre total de site **actifs** L



A quoi ça sert?

Proposition d'un mécanisme réactionnel de type Eley-Rideal:

➡ améliorer le catalyseur en augmentant sa capacité d'adsorption du toluène

Accès à une constante cinétique intrinsèque:

➡ valable pour une température donnée sous n'importe quelle condition de flux réactionnel (composition, pression...) sous réserve que le régime cinétique chimique soit maintenu...
Absence de limitation diffusionnelle.



I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Etude semi-empirique afin d'optimiser des conditions opératoires

Cas des réactions successives et/ou parallèles

Procédés soumis à des contraintes de risque chimique

(limite d'explosivité...

Exemple de l'oxydation du Toluène à 300°C sur catalyseur de type V_2O_5 (10wt%)/ TiO_2

Toluène : LIE = 1,2% et LES = 7,1% (en teneur volumique dans l'air)

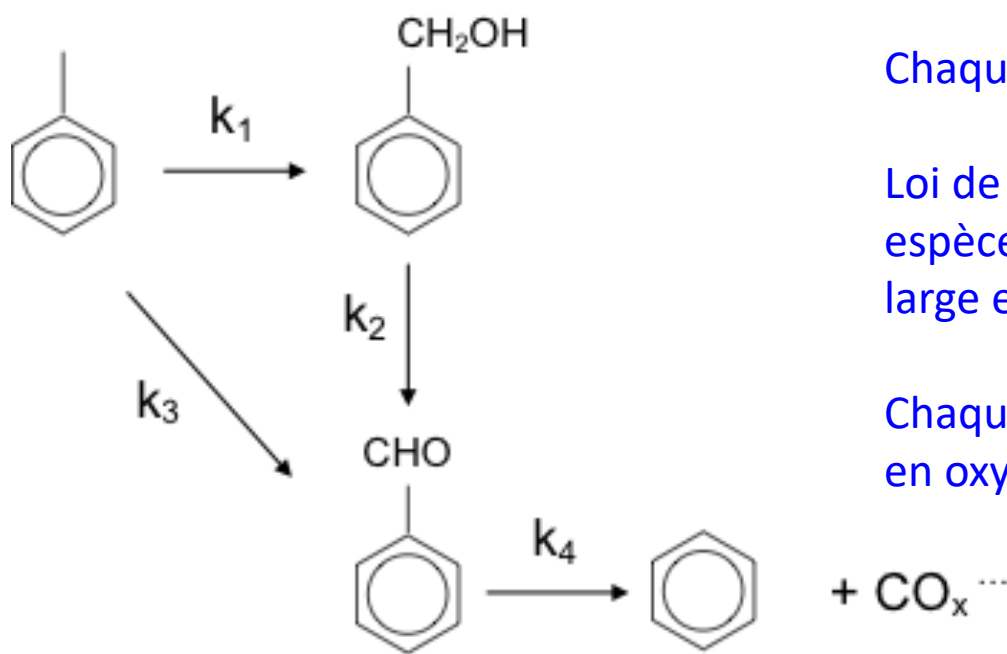
➔ Les pressions partielles et T° sont imposées par le procédé

Objectif : optimisation du temps de séjour dans un réacteur piston pour obtenir le rendement maximum en benzaldéhyde.

I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Un schéma réactionnel est proposé :



Hypothèses:

Chaque réaction est élémentaire!!!

Loi de puissance d'ordre 1 pour chacune des espèces mise en jeu sauf O_2 (ordre 0 car large excès).

Chaque réaction est irréversible (classique en oxydation).



I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Première étape : valider le schéma réactionnel proposé

JOURNAL OF CATALYSIS 47, 11-27 (1977)

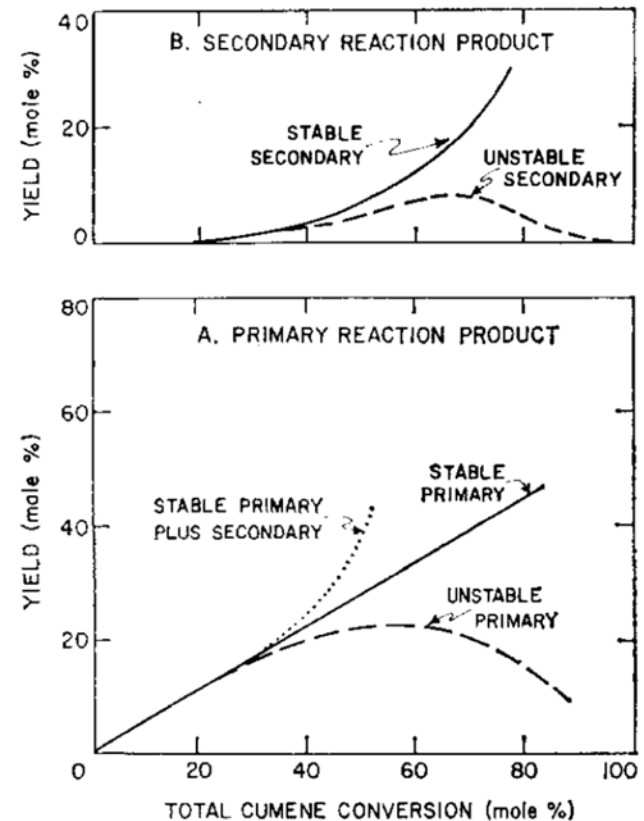
On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Cumene

DONALD BEST¹ AND BOHDAN W. WOJCIECHOWSKI²

Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario

Received February 23, 1976; revised October 20, 1976

- Tracer les courbes rendements = $f(\text{conversion})$
- ⇒ Accès à la nature 1^{re} ou 2^{re} des produits de réaction
- ⇒ Accès à la stabilité des produits





I. Approche paramétrique

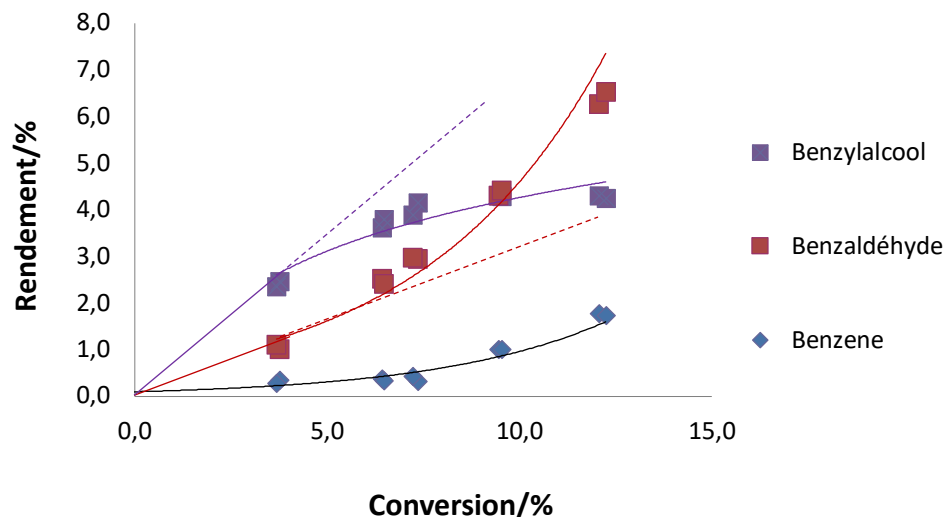
niveau macroscopique

Première étape : valider le schéma réactionnel proposé

$T = 300^{\circ}\text{C}$; $m \text{ V}_2\text{O}_5 (10\text{wt\%})/\text{TiO}_2 = 300 \text{ mg}$; $[\text{Tol}] = 0,15\%$ dans l'air; $300 \text{ mL/min} > Q_{\text{tot}} > 60 \text{ mL/min}$

Qtot / ml/min	Tau/s	Conversion /%	Alcool Benzyl/%	Benzaldéhyde /%	Benzène /%
300	0,06	3,8	2,5	1,0	0,3
300	0,06	3,7	2,3	1,1	0,3
102	0,18	7,4	4,1	2,9	0,3
102	0,18	7,2	3,9	3,0	0,4
150	0,12	6,4	3,6	2,5	0,4
150	0,12	6,5	3,8	2,4	0,3
75	0,24	9,5	4,3	4,3	1,0
75	0,24	9,5	4,3	4,4	1,0
60	0,30	12,1	4,3	6,3	1,8
60	0,30	12,2	4,2	6,5	1,7

Courbe de sélectivité en oxydation du toluène



Alcool Benzylique : produit primaire / instable

Benzaldéhyde : produit primaire et secondaire

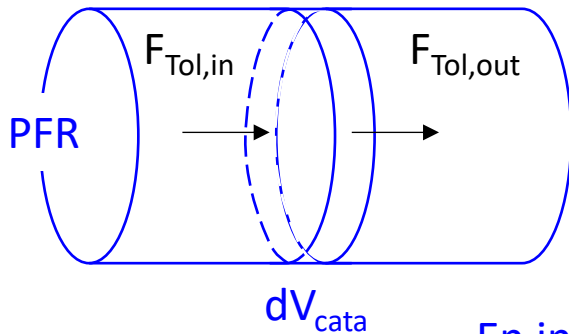
Toluène : produit secondaire

Accord avec le schéma réactionnel

I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Deuxième étape : bilan matière et équation de vitesse de transformation



$$n_{\text{Tol,out}} = n_{\text{Tol,in}} - dn_{\text{Tol,acc}} + dn_{\text{Tol,réaction}}$$

En régime stationnaire et exprimé en débit

$$F_{\text{Tol,out}} = F_{\text{Tol,in}} + dn_{\text{Tol,réaction}} / dt$$

En introduisant la concentration et $dn_{\text{Tol,réaction}} / dt = (-r_1 - r_3) * dV_{\text{cata}}$

$$(C_{\text{Tol,out}} - C_{\text{Tol,in}}) * Q_{\text{tot}} = (-r_1 - r_3) * dV_{\text{cata}}$$

En introduisant $d\tau = dV_{\text{cata}} / Q_{\text{tot}}$ et $r_i = k_i C_{\text{Tol}}$

$$(C_{\text{Tol,out}} - C_{\text{Tol,in}}) = -(k_1 + k_3) C_{\text{Tol,in}} * d\tau$$

En introduisant $C_{\text{tol}} = x_{\text{Tol}} * C_{\text{Tot}}$

$$x_{\text{Tol,out}} = x_{\text{Tol,in}} - (k_1 + k_3) x_{\text{Tol,in}} * d\tau$$



I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

On applique le même principe aux produits de réaction

$$X_{\text{alc benzyl,out}} = X_{\text{alc benzyl,in}} + (k_1 * X_{\text{Tol,in}} - k_2 * X_{\text{alc benzyl,in}}) * d\tau$$

$$X_{\text{benzaldéhyde,out}} = X_{\text{benzaldéhyde,in}} + (k_3 * X_{\text{Tol,in}} + k_2 * X_{\text{alc benzyl,in}} - k_4 * X_{\text{benzaldéhyde,}\tau}) * d\tau$$

$$X_{\text{benzène,out}} = X_{\text{benzène, in}} + k_4 * X_{\text{benzaldéhyde, in}} * d\tau$$

On discrétise les 4 équations pour un intervalle $\Delta\tau$ très petit

$$X_{\text{Tol,}\tau + \Delta\tau} = X_{\text{Tol,}\tau} - (k_1 + k_3) * X_{\text{Tol,}\tau} * \Delta\tau$$

$$X_{\text{alc benzyl,}\tau + \Delta\tau} = X_{\text{alc benzyl,}\tau} + (k_1 * X_{\text{Tol,}\tau} - k_2 * X_{\text{alc benzyl,}\tau}) * \Delta\tau$$

$$X_{\text{benzaldéhyde,}\tau + \Delta\tau} = X_{\text{benzaldéhyde,}\tau} + (k_3 * X_{\text{Tol,}\tau} + k_2 * X_{\text{alc benzyl,}\tau} - k_4 * X_{\text{benzaldéhyde,}\tau}) * \Delta\tau$$

$$X_{\text{benzène,}\tau + \Delta\tau} = X_{\text{benzène,}\tau} + k_4 * X_{\text{benzaldéhyde,}\tau} * \Delta\tau$$



I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Troisième étape : estimation des 'pseudo' constantes de vitesse apparentes

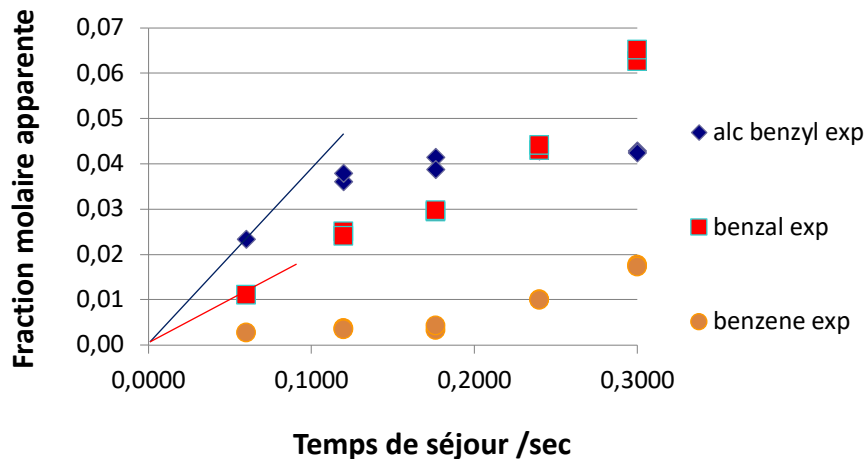
$$x_{\text{alc benzyl,out}} = x_{\text{alc benzyl,in}} + (k_1 * x_{\text{Tol,in}} - k_2 * x_{\text{alc benzyl,in}}) * d\tau$$

Si $\tau \rightarrow 0$: $x_{\text{Tol,in}} \rightarrow 1$ et $x_{\text{alc benzyl,in}} \rightarrow 0$, d'où $k_1 = (dx_{\text{alc benzyl}} / d\tau)_0$

$$x_{\text{benzaldéhyde,out}} = x_{\text{benzaldéhyde,in}} + (k_3 * x_{\text{Tol,in}} + k_2 * x_{\text{alc benzyl,in}} - k_4 * x_{\text{benzaldéhyde,}\tau}) * d\tau$$

Si $\tau \rightarrow 0$: $x_{\text{Tol,in}} \rightarrow 1$, $x_{\text{benzaldéhyde,in}} \rightarrow 0$ et $x_{\text{alc benzyl,in}} \rightarrow 0$, d'où $k_3 = (dx_{\text{benzaldéhyde}} / d\tau)_0$

Estimation



$$k_{1,\text{estimé}} = 0,41 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,\text{estimé}} = 0,17 \text{ s}^{-1}$$

k_2 et k_4 choisis arbitrairement

du même ordre de grandeur



I. Approche paramétrique

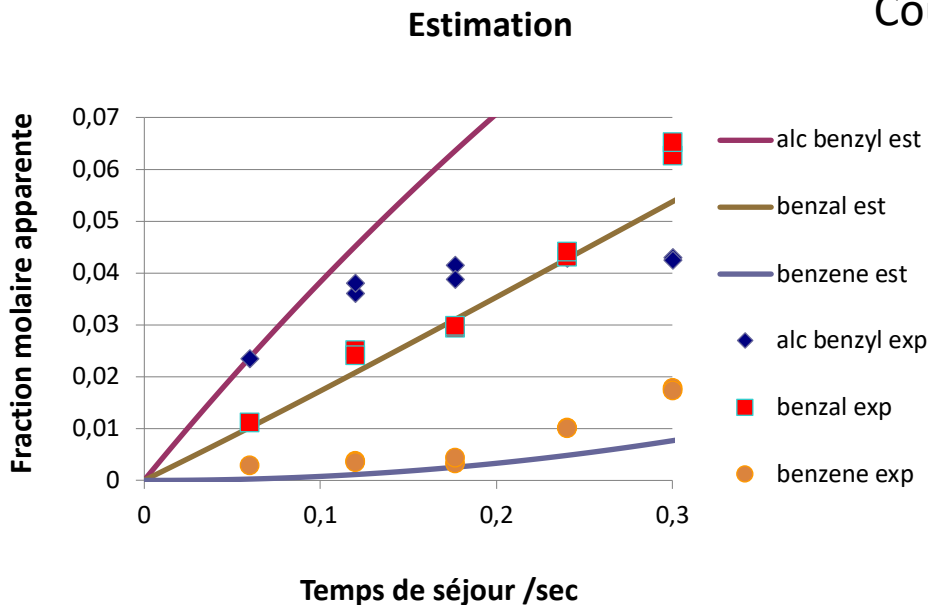
niveau macroscopique

Quatrième étape : optimisation des 'pseudo' constantes de vitesse apparentes

Calcul par itérations successives des fractions molaires dans la gamme des temps de séjour expérimentaux, à partir de la connaissance des conditions initiales:

$$\tau = 0 \Rightarrow x_{\text{Tol},in} = 1, x_{\text{benzaldéhyde},in} = x_{\text{alc benzyl},in} = x_{\text{alc benzyl},in} = 0$$

Choix de $\Delta\tau$ itératif $<$ $\Delta\tau$ expérimental



Courbes obtenues pour les estimations suivantes

$$k_{1,\text{estimé}} = 0,41 \text{ s}^{-1}$$
$$k_{3,\text{estimé}} = 0,17 \text{ s}^{-1}$$
$$k_2 = k_4 = 1 \text{ s}^{-1}$$

Accord médiocre
pour les grands temps de séjour 😞

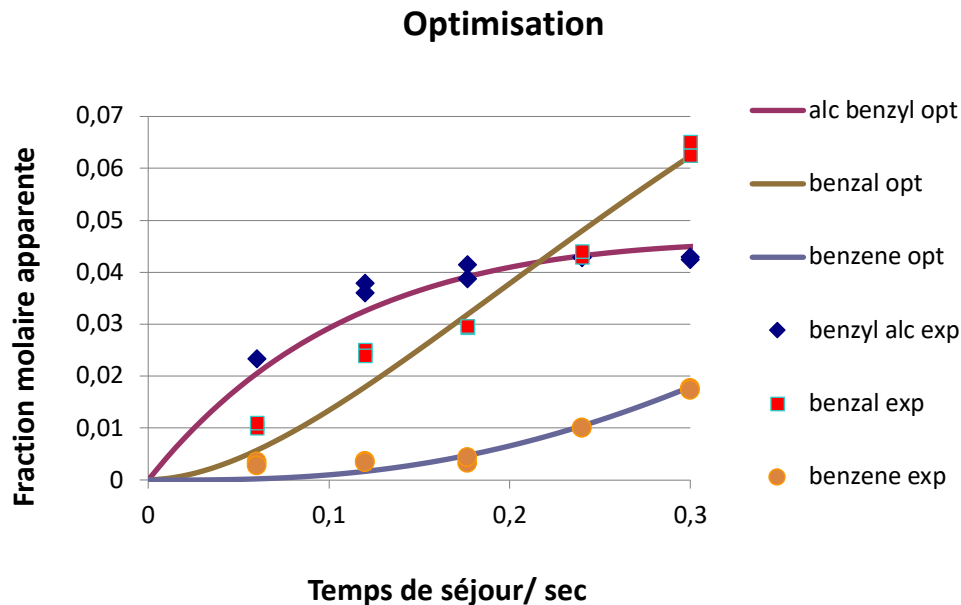
I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Quatrième étape : optimisation des 'pseudo' constantes de vitesse apparentes

Calcul de la Somme des Carrés des Ecart (SCE) entre les valeurs expérimentales et les valeurs 'théoriques' impliquant les 4 constantes cinétiques estimées.

Minimisation de la SCE via l'optimisation des 4 constantes cinétiques estimées par des méthodes non linéaires (ici solveur d'Excel)



Courbes obtenues pour les valeurs optimisées suivantes

$$k_{1,\text{estimé}} = 0,42 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,\text{estimé}} = 0,026 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 7,8 \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = 2,3 \text{ s}^{-1}$$

Bon accord dans la gamme expérimentale des temps de séjour 😊



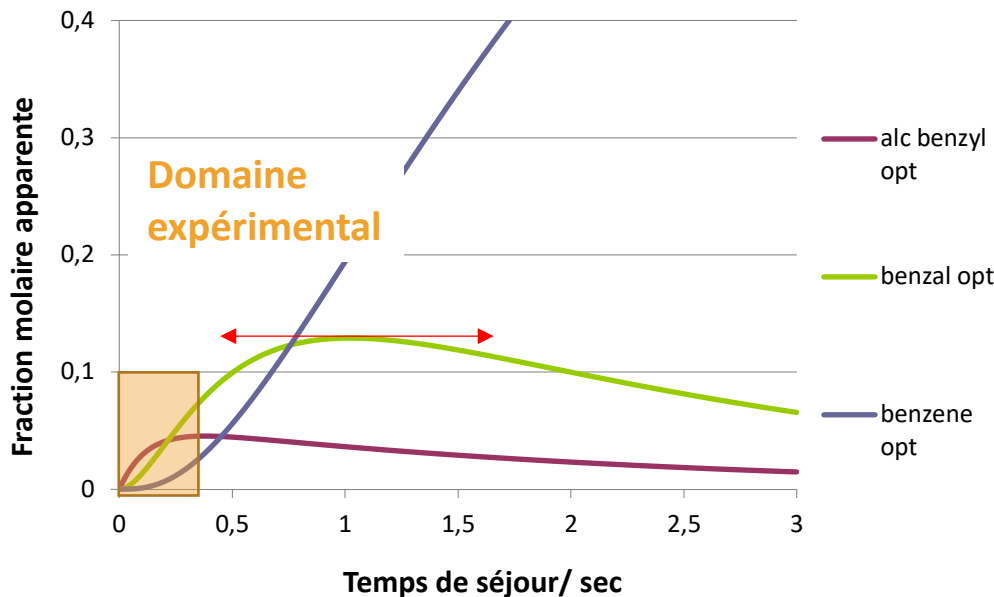
I. Approche paramétrique

niveau macroscopique

Dernière étape : Extrapolation aux plus grands temps de séjour

Extension du calcul itératif hors de la gamme des τ expérimentaux en utilisant les 'pseudo' constantes cinétiques optimisées.

Extrapolation pour τ optimum



Courbes obtenues pour les valeurs optimisées suivantes

$$k_{1,\text{estimé}} = 0,42 \text{ s}^{-1}$$
$$k_{3,\text{estimé}} = 0,026 \text{ s}^{-1}$$
$$k_2 = 7,8 \text{ s}^{-1}$$
$$k_4 = 2,3 \text{ s}^{-1}$$

Rendement maximum en benzaldéhyde
prédit pour $\tau = 1 \text{ s}$



A quoi ça sert?

On ne soucie pas du mécanisme à l'échelle microscopique !

Accès aux 4 pseudo constantes cinétiques apparentes:

➡ valable pour une température donnée, pour une condition de flux réactionnel (composition, pression...) donnée, pour un type de réacteur donné (ici PFR) dans un procédé contraint.

Permet de prédire l'évolution de la composition d'un mélange complexe de produits réactionnel sur une large gamme de temps de séjour.

➡ Dimensionnement du procédé pour optimiser le rendement en un produit cible.