

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس سطيف

Université Ferhat ABBAS de Sétif

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée Par :

Yacine BENGUERBA

Pour l'Obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Chimique

THEME

**Distribution optimale des sites actifs dans les pellets
catalytiques : Approche théorique vis-à-vis de la fixation
des sites actifs**

Soutenue le : 20/01/2011

Devant la commission d'examen :

D. BENACHOUR	Professeur	U. Sétif	Président
M. BOUHELASSA	Professeur	U. Constantine	Examineur
A.H. MENIAI	Professeur	U. Constantine	Examineur
M. BRAHIMI	Professeur	U. Bejaia	Examineur
L. BENCHEIKH	Professeur	U. Sétif	Examineur
B. DJELLOULI	Professeur	U. Sétif	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail s'est déroulé de l'année 2001 jusqu'à l'année 2010 sous la direction du Prof. Brahim Djellouli. Je tiens à le remercier sincèrement pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour m'avoir laissé diriger mes recherches dans les directions qui me tenaient à cœur. Je le remercie également pour ses encouragements et sa participation active dans l'interprétation des différents résultats obtenus.

Je tiens à remercier le président du jury le Professeur D. Benachour ainsi que les membres du jury de me faire l'honneur de juger ce travail.

J'exprime ici, ma gratitude et mes remerciements pour mon Enseignant M.S. Koutchoukali d'avoir travaillé pour me mettre sur rails dans le domaine de la recherche scientifique.

J'aimerais remercier tout particulièrement le Prof. V.V. Andreev pour la documentation "Russe" qu'il m'a fournie dans le cadre de ce travail. Ma gratitude s'adresse au Prof. Barbara Ernst qui m'a aidé à comprendre l'aspect expérimental de la catalyse.

A vous tous qui avez été collègues et amis, je vous suis reconnaissant.

Je remercie également ma famille et mon entourage pour les distractions indispensables apportées en dehors des heures de travail rigoureuses.

Et finalement un immense merci à ma femme qui a vécu cette thèse de l'intérieur en m'accompagnant dans les creux et les sommets de la vague.

Résumé

La détermination de la distribution optimale du profil d'activité catalytique, qui maximise l'efficacité catalytique ou la sélectivité, dans des conditions non-stationnaires créées, est analysée et traitée numériquement pour différents schémas réactionnels. La distribution optimale du centre catalytiquement actif est toujours une fonction delta de Dirac, c'est-à-dire, que tout le catalyseur est déposé à une distance spécifique du centre du pellet. Les principaux résultats ont permis de montrer que le lieu géométrique de la position optimale varie avec le temps et que la modulation de la température et la concentration des réactants au sein du fluide extra-granulaire, conduit à une importante augmentation de l'efficacité catalytique.

Mots clés : distribution optimale des sites actifs ; état non-stationnaire ; perturbation forcée ; modulation de la température ; modulation de la concentration.

Abstract

The determination of the optimal distribution of the catalytic activity profile, which maximizes the catalytic effectiveness or the selectivity, in created unsteady state conditions, is analyzed and treated numerically for different chemical reaction schemes. The optimal distribution of the catalytically active element is always a Dirac- δ function, i.e., all the catalyst is deposited at a specific distance from the center of the catalytic pellet. The main results obtained shows that the geometric location of the optimal catalyst distribution varies with time and that the modulation, of the temperature and the reactants concentrations of the external bulk fluid, leads to a considerable increase of the catalytic effectiveness.

Keywords: optimal catalyst distribution; unsteady state; forced perturbation; temperature modulation; concentration modulation.

المخلص

لقد قمنا بتحليل و معالجة رقمية للتوزيع الأمثل للمنشط الكيميائي الذي يزيد من فاعليته أو اختياريته في ظروف غير مستقرة من أجل مختلف التفاعلات الكيميائية . التوزيع الأمثل للعنصر الفعال كيميائيا وجد أنه دائما يكون عبارة عن الدالة دلتا لديراك ما يعني أن هذا العنصر يوضع على مسافة معينة من مركز الحبة المحفزة (المنشطة). النتائج المحصل عليها تبين أن المكان الهندسي لهذا التوزيع الأمثل يتغير مع الزمن و أن التغيير الزمني لدرجة حرارة السائل الخارجي أو التركيز في هذه المنطقة تؤدي إلى زيادة معتبرة في الفاعلية الكيميائية للمنشط.

كلمات مفتاح : التوزيع الأمثل للمنشط؛ حالة غير مستقرة ؛ التشويش ألقسري؛ التغيير الزمني لدرجة الحرارة؛ التغيير الزمني للتركيز.

Nomenclature

$a(s)$	Fonction de distribution du catalyseur
B_{im}	Nombre de Biot pour le transfert de masse ($k_c R / D_e$)
B_{ih}	Nombre de Biot pour le transfert thermique (hR / λ_e)
C	Concentration du réactant à l'intérieur du pellet catalytique, mol m ⁻³
C_f	Concentration du réactant dans la phase fluide extra-granulaire, mol m ⁻³
C_R	Concentration du réactant à la surface du pellet catalytique, mol m ⁻³
C_p	Capacité calorifique du fluide, J kg ⁻¹ K ⁻¹
D_e	Coefficient de diffusion effectif, m ² s ⁻¹
E	Energie d'activation, cal mol ⁻¹
$r(c, T)$	Vitesse de réaction, mol m ⁻³ s ⁻¹
$f(u, \theta)$	vitesse de réaction adimensionnelle
h	Coefficient de transfert thermique, cal m ⁻² K ⁻¹ s ⁻¹
k_c	Coefficient de transfert de masse, m s ⁻¹
L_e	Nombre adimensionnel de Lewis, $\rho C_p D / \lambda$
R	Rayon du pellet catalytique, m
U	Rapport de concentration
U_R	rapport de concentration à la surface du pellet catalytique
R_G	Constant des gaz parfaits, joule mol ⁻¹ K ⁻¹
s	Distance adimensionnelle à partir du centre du pellet
$S_{21}(0)$	Sélectivité du catalyseur dans les conditions stationnaires
$S_{21}(t)$	Sélectivité du catalyseur dans des conditions non-stationnaires
\bar{S}_{21}	Sélectivité moyenne sur la période t_c
t	Temps du processus, secondes (s)
T	Température du fluide à l'intérieur du pellet catalytique, K
\tilde{T}_f	Température dans la phase fluide extra-granulaire, K
T_R	Température du fluide à la surface du pellet, K
V_p	Volume du pellet Catalytique, m ³
x	Distance à partir du centre du pellet, m

Lettres Grecques

ΔH_j	Chaleur de la réaction j, J mol ⁻¹
w_i	Coefficients de Lobatto

θ	Température adimensionnelle
ϕ	Module Thiele
β	Nombre de Prater
γ	Nombre d'Arrhenius
λ_e	Conductivité thermique Effective de la pellet catalytique, $\text{cal K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\eta(0)$	Efficacité catalytique dans les conditions stationnaires
$\eta(t)$	Efficacité catalytique dans les conditions non-stationnaires
$\bar{\eta}$	Efficacité moyenne sur la période t_c .
τ	Temps adimensionnel (chapitre IV)
τ_c	Période de perturbation adimensionnelle (chapitre IV)
ρ	Masse volumique du fluide, kg m^{-3}

Sommaire

I. Introduction générale

I.1. Introduction générale.....	1
I.2. Objectifs du travail.....	2
I.3. Organisation de la thèse	3

II. Généralités et revue bibliographique

II.1. Catalyse hétérogène.....	4
II.1.1. Histoire et importance de la catalyse.....	4
II.1.2. Bases fondamentales de la catalyse hétérogène.....	6
II.1.2.1. Catalyseur.....	6
II.1.2.2. L'effet des catalyseurs.....	7
II.1.2.3. Cycle catalytique.....	8
II.1.2.4. les étapes élémentaires du processus de catalyse hétérogène.....	9
II.1.3. Propriétés physiques des catalyseurs hétérogènes.....	10
II.1.3.1. L'activité.....	10
II.1.3.2. la sélectivité.....	11
II.1.3.3. La stabilité.....	11
II.1.4. La structure du catalyseur.....	11
II.1.4.1. Sites actifs.....	12
II.1.4.2. Supports catalytiques.....	12
II.1.4.3. La structure des pores.....	12
II.1.5. Propriétés techniques des catalyseurs hétérogènes.....	12
II.1.6. Distribution optimale des sites actifs.....	16
II.1.6.1. Types de profils d'activités catalytiques.....	18
II.1.6.1.1. Distribution uniforme.....	18
II.1.6.1.2. Distribution coquille d'œuf (Egg-Shell distribution).....	18
II.1.6.1.3. Distribution jaune d'œuf (Egg-yolk distribution).....	18
II.1.6.1.4. Distribution blanc d'œuf (Egg-white distribution).....	18
II.1.6.2. caractéristiques et préparation des distributions non-uniforme.....	20
II.1.7. Préparation des catalyseurs hétérogènes.....	21
II.1.7.1. Préparation des catalyseurs supportés par les procédés classiques.....	21
II.1.7.1.1. Imprégnation des supports.....	22
II.1.7.1.1.1. Imprégnation sans interaction.....	22
II.1.7.1.1.2. Imprégnation avec interaction.....	23
II.1.7.1.2. Le séchage.....	23
II.1.7.1.2.1. Séchage très rapide.....	24
II.1.7.1.2.2. séchage très lent.....	26
II.1.7.1.2.3. Régime intermédiaire de séchage.....	27
II.1.7.1.3. La calcination.....	28
II.1.7.1.4. L'activation.....	28
II.1.7.2. Nouvelles méthodes de préparation des catalyseurs.....	29
II.1.7.2.1. Les complexes organométalliques.....	29
II.1.7.2.2. Pyrolyse à jet de flammes.....	29
II.1.7.2.3. Synthèse à l'échelle nanométrique.....	29
II.1.7.2.4. Préparation utilisant des sources alternatives d'énergie.....	30
II.1.8. Reconstruction d'une surface catalytique.....	30
II.1.8.1. Contrôle de la distribution des particules métalliques d'un catalyseur.....	31
II.2. Opérations et fonctionnement périodique.....	32
II.2.1. Introduction.....	32
II.2.2. Fonctionnement périodique.....	34
II.2.3. Modes de fonctionnement périodique.....	36
II.2.4. Les objectifs d'une opération périodique.....	37

II.2.5. Les variables modulables en fonctionnement périodique.....	37
--	----

III. Régime quasi-stationnaire

III.1. Introduction.....	39
III.2. Cas d'une réaction simple.....	39
III.2.1. Formulation du problème.....	39
III.2.2. procédure numérique.....	43
III.2.3. Résultats et discussion.....	44
III.2.3.1. Régime stationnaire.....	44
III.2.3.2. Régime non-stationnaire artificiellement créé.....	46
III.2.3.2.1 Effets des différents nombres adimensionnels sur la productivité et la distribution optimale des sites actifs.....	48
III.2.3.2.1.1 Effets du module de Thiele.....	48
III.2.3.2.1.2 Effets du nombre de Prater, β	50
III.2.3.2.1.3 Effets du paramètre d'Arrhénius, γ	53
III.2.3.2.1.4 Effets des paramètres de perturbation.....	55
III.2.3.2.2. Effets des différentes formes de modulation sur les performances catalytiques.....	59
III.3. Cas d'un système de réactions consécutives-parallèles.....	59
III.3.1. Formulation du problème.....	59
III.3.2. Procédure numérique.....	63
III.3.3. Résultats et discussion.....	64
III.3.3.1 Effets des nombres de Biot.....	64
III.3.3.2. Effets des paramètres de la modulation.....	68
III.3.3.3. Effets du module de Thiele, ϕ_1	71
III.3.3.4. Effets des nombres de Prater, β_i	72
III.3.3.5. Effets des paramètres d'Arrhénius, γ_i	76
III.4. Conclusion.....	80

IV. Régime transitoire

IV.1. Introduction.....	81
IV.2. Cas d'une réaction simple.....	81
IV.2.1. Formulation du problème.....	81
IV.2.2. procédure numérique.....	84
IV.2.3. Résultats et discussion.....	85
IV.2.3.1. Interprétation des résultats.....	85
IV.2.3.2. Effets de quelques paramètres sur l'amélioration de la productivité.....	87
IV.2.3.2.1. Effets de la période des perturbations sur la productivité.....	87
IV.2.3.2.2. Effets des paramètres des perturbations sur la productivité.....	87
IV.2.3.2.3. Effets du nombre de Lewis sur la productivité.....	88
IV.3. Cas d'un système de réactions consécutives-parallèles.....	89
IV.3.1. Formulation du problème.....	89
IV.3.2. Procédure numérique.....	92
IV.3.3. Résultats et discussion.....	94
IV.3.3.1. Interprétation des résultats.....	94
IV.3.3.2. Effets de quelques paramètres sur l'amélioration des performances Catalytiques.....	95
IV.3.3.2.1 Effets de la période des perturbations sur les paramètres catalytiques.....	95
IV.3.3.2.2 Effets des amplitudes des perturbations sur les paramètres catalytiques.....	96
IV.3.3.2.3 Effets du nombre de Lewis sur les paramètres catalytiques.....	97
IV.4. Conclusion.....	98

Conclusion générale	99
Références bibliographiques	101

Introduction

Générale

I.1 Introduction

L'objectif principal de l'industrie pétrochimique est la production de composés de base par raffinage et leur transformation en produits intermédiaires ou finis pour l'industrie chimique. Ces processus consistent à convertir des hydrocarbures simples en dérivés à haute valeur ajoutée. Une grande partie des réactions chimiques invoquées, opérant dans des réacteurs chimiques, font intervenir des catalyseurs hétérogènes. Généralement, ces procédés chimiques industriels, sont conduits en régime continu, sous des conditions d'alimentation (température, pression et concentration des réactants) stationnaires. Cependant, la possibilité d'augmenter les performances de ces réacteurs (conversion, sélectivité d'une réaction chimique etc.) en utilisant les variations périodiques forcées des paramètres de l'alimentation, a déjà été discutée depuis quarante ans. Plusieurs travaux théoriques (Horn and Lin, 1967; Bailey and Horn, 1971; Dorawala & Douglas, 1971; Bailey, 1973; Lee & Bailey, 1980; Sincic & Bailey, 1980; Watanabe *et al.*, 1981, 1982, 1990; Hoffmann & Schadlich, 1986; Sterman & Ydstie, 1990a, b, 1991) ont été conduits dans ce sens. Dans tous ces travaux, le catalyseur utilisé est sous forme de pellets ayant une distribution uniforme des sites actifs sur le support catalytique inerte. Dans ces systèmes, l'amélioration des performances catalytiques n'était pas seulement due au mécanisme réactionnel mais aussi aux caractéristiques de l'adsorption qui étaient influencées par la création des conditions non-stationnaires.

Brunovska (1987), Barto et al. (1991a, 1991b, 1994) ont justement travaillé sur le cas d'une distribution non-uniforme de la phase catalytique active sur un support inerte. Ils ont montré qu'on pouvait augmenter la conversion des réactions catalytiques, opérant sous de telles conditions, par le contrôle périodique de l'alimentation. Les auteurs, considèrent que la position optimale, donnée par la fonction de Dirac, reste constante pendant le processus périodique, i.e., toute la phase active est déposée et concentrée dans une zone étroite à l'intérieur du pellet catalytique.

Andreev (1998, 1999), a montré analytiquement, pour une réaction simple, que cette position optimale n'est pas fixe dans un régime périodique forcé mais qu'elle variait comme une fonction du temps. Ceci étant, en tout moment de la période de modulation, la distribution optimale, est donnée par la fonction de Dirac. Dans cet article, l'auteur a montré qu'on pouvait améliorer la productivité d'un pellet catalytique en utilisant le contrôle simultané de deux paramètres, qui sont:

1. Les conditions de l'alimentation;

2. La position optimale des sites actifs à l'intérieur du pellet catalytique.

Ce contrôle simultané est réalisé par des ultrasons qui permettent de créer les conditions non-stationnaires dans le cœur du fluide extra-granulaire par modulation de la concentration des réactants et de la température; de contrôler la désorption de la phase catalytique active en la déplaçant d'une position optimale à l'instant t vers une autre position optimale à l'intérieur du pellet catalytique à un instant $t+dt$.

En plus de cette technique des ultrasons, il existe d'autres techniques qui peuvent aboutir au même résultat. L'application des champs électromagnétiques, comme les Lasers, a été discutée dans plusieurs publications (Abramova et al. 1984; Bonch-Bruevich et al. 1993; Chakarov, 1995; Andreev et al. 1997, 2004). L'effet de désorption constaté a été expliqué par le fait d'une relaxation non-radiative de l'interaction électronique ce qui conduit à une désorption du métal.

La particularité des ces travaux est qu'ils ont été réalisés pour le cas d'une structure catalytique simple et accessible. Les problèmes techniques de réalisabilité dans le cas des structures catalytiques complexes comme c'est le cas pour les catalyseurs hétérogènes restent à surmonter.

Dans le cadre de ce travail nous allons supposer que le contrôle artificiel du profil d'activité est techniquement possible. Une telle supposition peut être vérifiée si nous arrivons à créer des matériaux avec des propriétés de surface contrôlables. De tels matériaux peuvent alors reconstruire leur surface dépendamment de l'influence des excitations externes (ultrasons, champs électromagnétiques, etc.)

I.2. Objectifs du travail :

Ce travail est la continuation du travail réalisé par Andreev (1998, 1999) et il est basé sur les points suivants:

- Confirmation qualitative des résultats obtenus dans le cadre du travail d'Andreev (1998, 1999) dans le cas d'une réaction simple;
- Montrer que la variation de la position optimale des sites actifs varie de la même façon (même fonction) que les paramètres d'entrée (sinusoïdale dans le cadre de cette thèse);
- Généraliser l'étude pour des réactions plus complexes (consécutives-parallèles)

La supposition faite par Andreev (1998, 1999) du régime quasi-stationnaire, nous a donné l'idée de compléter l'étude par le traitement des cas suivants:

- Etude du cas du régime transitoire pour une réaction simple;
- Etude du cas du régime transitoire pour une réaction complexe.

Notre objectif est de montrer que nous pouvons théoriquement améliorer les performances catalytiques des systèmes précités par la création des conditions non-stationnaires dans la mesure où le contrôle de la distribution optimale des sites actifs serait techniquement possible.

I.3. Organisation de la thèse

La présentation de cette thèse est articulée de la façon suivante:

Le premier chapitre est consacré à l'introduction générale du sujet et les objectifs de notre étude. Dans le deuxième chapitre nous avons fait une synthèse bibliographique des travaux théoriques, expérimentaux et numériques ayant trait à la distribution non-uniforme des sites actifs et le contrôle de ceux-ci ainsi qu'au régime périodique forcé.

Le cas du régime quasi-stationnaire pour divers types de réactions chimiques, les équations gouvernantes ainsi que les conditions aux limites associées constituent le troisième chapitre.

Le régime intermédiaire transitoire sera discuté dans le quatrième chapitre.

Les principaux résultats numériques de cette étude seront discutés, pour chaque régime, dans le chapitre consacré à cet effet où les commentaires, les interprétations et l'analyse des divers résultats sont présentés à partir des distributions de certaines grandeurs physiques. Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus. Quelques recommandations pour les études futures sont émises.

Revue

Bibliographique

II.1. Catalyse hétérogène

II.1.1. Histoire et importance de la catalyse

La catalyse est un terme qui a été inventé par J. J. Berzelius en 1835 pour décrire la propriété par laquelle une substance arrive à faciliter des réactions chimiques sans être consommée par celles-ci. Ceci étant, il est plus juste de dire que la science et la technologie de la catalyse hétérogène, comme nous la connaissons aujourd'hui, ont commencé avec Ostwald, qui a reçu un prix Nobel en 1909.

L'une des premières utilisations commerciales de la catalyse hétérogène a été dans une installation de synthèse d'ammoniac développée par BASF en 1913. La production industrielle du méthanol, à partir des gaz de synthèse, par voie catalytique, a vu le jour dès 1920. Quelques années plus tard, en 1929, on a développé le procédé de Fischer-Tropsch pour la synthèse des hydrocarbures, à partir du gaz de synthèse, catalysée par le fer supporté sur de l'alumine.

La découverte du pétrole, abondant et bon marché, en Arabie dans les années cinquante, a fait que le développement, des processus catalytiques, soit concentré dans le domaine de la conversion du pétrole brut en carburant et produits chimiques. Et c'est à partir de là que d'énormes progrès, dans plusieurs domaines industriels, ont eu lieu. Ceci inclue en plus du domaine de raffinage du pétrole, les domaines de l'industrie pharmaceutique, de l'industrie chimique et de la protection de l'environnement, etc.

Les avancées conceptuelles et théoriques ont commencé avec les travaux de quelques chercheurs connus dans le domaine de la catalyse: Taylor (1925) (sites actifs et adsorption activée); Langmuir (probabilité d'adhésion, isothermes d'adsorption, adsorption dissociative, et le rôle des monocouches); Emmet (mesure de la surface spécifique, cinétiques de la synthèse de l'ammoniaque); Bonhoeffer, Rideal, Roberts, Polanyi, Farkas (cinétiques et mécanismes réactionnels de l'hydrogénation de l'éthylène, conversion de l'hydrogène *ortho-para*, échange d'isotope, théories des constituants intermédiaires) (**Niemantsverdriet, 1995**). Le tableau II.1 donne un aperçu sur l'évolution du développement réalisé dans le domaine de la catalyse et spécialement le domaine de la cinétique catalytique.

Les catalyseurs hétérogènes sont distingués des catalyseurs homogènes par les phases différentes présentes pendant la réaction. Les catalyseurs homogènes sont présents dans la même phase comme réactifs et produits, habituellement liquide, alors que les catalyseurs hétérogènes sont présents comme une phase différente, habituellement solide. L'avantage

principal d'utiliser un catalyseur hétérogène est la facilité relative de séparation du catalyseur du flux des produits ce qui aide à développer des processus chimiques en régime continu. Les catalyseurs hétérogènes sont typiquement plus tolérants aux conditions opératoires extrêmes par rapport à leurs analogues homogènes.

Tableau II.1: Développement historique de la cinétique catalytique (Niemantsverdriet, 1995).

1813	Thénard	Décomposition de l'ammoniac sur différents métaux
1814	Kirchhoff	Hydrolyse de l'amidon catalysée par les acides
1817	Humphrey Davy	Mélange de gaz de houille et d'air rend le fil de platine chaud à blanc
1818	Thénard	Mesure de la vitesse de décomposition de H ₂ O ₂
1823	Döbereiner	oxydation Sélective de l'éthanol en acide acétique sur le platine
1834	Faraday	description de la réaction H ₂ +O ₂ sur le platine
1835	Berzelius	Définition de la catalyse, du catalyseur et le pouvoir catalytique
1850	Wilhelmy	Première analyse quantitative de la vitesse d'une réaction
1862	Guldberg & Waage	Loi de l'action de masse
1865	Harcourt & Esson	Etude de la cinétique comme fonction de la concentration
1884	Van't Hoff	Etude détaillée sur la cinétique chimique
1887	Ostwald	Définition de l'ordre d'une réaction
1889	Arrhenius	La loi d'Arrhenius: $k = v \exp(-E_a/kBT)$
1905	Nernst	Troisième loi de la thermodynamique
1908	Haber	Prédiction des conditions pour la synthèse de l'ammoniac
1913	Chapman	Approximation de l'état stationnaire
1915	Langmuir	Théorie de l'adsorption quantitative des gaz sur les surfaces
1921	Lindemann	Mécanisme des réactions unimoléculaires – activation par collisions
1925	Taylor	Les sites catalytiquement actifs sur les surfaces
1927	Hinshelwood	Mécanisme cinétique des réactions en catalyse hétérogène
1931	Onsager	Thermodynamique du non-équilibre
1935	Eyring, Polanyi & Evans	Théorie de l'état de transition

L'importance de la catalyse peut être démontrée en se référant au marché mondial du catalyseur. En 1993, la consommation mondiale en catalyseur était de 8.7 milliards de dollars, avec 3.1 milliards de dollars dans la production de produits chimiques, 3 milliards de dollars dans les applications environnementales, et 0.8 milliards de dollars comme biocatalyseurs industriels (Morbidelli et al. 2001). Une étude du groupe *Freedonia* ("World Catalysts to 2010") prévoit une demande globale en catalyseur dans les secteurs pétrolier et gazier de l'ordre de 12.3 milliards de dollars. Avec une progression annuelle de 6%, le groupe estime que celle ci sera de l'ordre de 16.3 milliard de dollars en 2012 (Comyns, 2007). Dans une autre étude "Catalysts for Environmental and Energy Applications", faite par *BCC*

research, la demande mondiale en catalyseur dans les domaines pétrolier et gazier est estimée à 12.2 milliard de dollars en 2006. Dans cette étude, il est prévu que cette demande atteindra 13.0 milliard de dollars en 2007 et 18.5 milliard de dollars en 2012 soit une progression annuelle de 7% durant la période 2007-2012 (Comyns, 2007).

On s'attend à ce que le marché mondial du catalyseur progresse lentement sur le court terme à cause des coûts énergétiques exorbitants et les matières premières en déclin. Cette progression peut prendre de l'allure du fait que les compagnies industrielles veulent développer de nouveaux produits de meilleure qualité avec moins de consommation d'énergie. Les pays asiatiques et de moyen orient, en particulier l'Arabie Saoudite, sont supposés tirer profit de cette situation. Car possédant d'énormes réserves de gaz naturel, ces pays peuvent développer et augmenter leur capacité de production des produits chimiques et polymères. Ces produits de haute valeur sont très demandés dans les économies émergentes comme la Chine ou l'Inde. Du fait de la très grande demande des polymères dans tous les secteurs industriels, le marché des catalyseurs dans cette branche est celui qui observe une très forte augmentation et ce contrairement au secteur chimique où on observe le taux de croissance de la demande en catalyseur le plus lent.

L'importance du catalyseur est d'autant plus grande si elle est considérée en termes de volume et de valeur des biens produits par les procédés catalytiques. Une statistique très approximative donnant 200 à 1000 dollars de produits manufacturés pour 1 dollar de catalyseur consommé (Chorkendorff & Niemantsverdriet 2003).

II.1.2. Bases fondamentales de la catalyse hétérogène

II.1.2.1. Catalyseur

On appelle catalyseur, toute substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique, thermodynamiquement possible, sans apparaître dans les produits finaux. Si le système réactionnel évolue suivant plusieurs voies, le catalyseur a une sélectivité d'accélérer l'une de ces voies.

Le catalyseur a pour effet de diminuer l'enthalpie libre d'activation ΔG_0^\ddagger sans que l'enthalpie libre de la réaction ΔG_0 soit modifiée.

Un catalyseur ne peut pas déplacer la position de l'équilibre de la réaction mais il diminue le temps nécessaire pour l'atteindre.

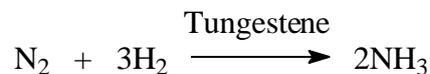
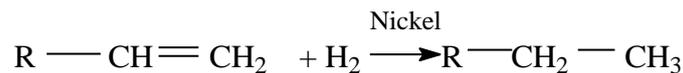
Lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs, la catalyse est dite

hétérogène. Ces catalyseurs hétérogènes, ou de contact, sont les plus utilisées dans l'industrie (Chorkendorff & Niemantsverdriet 2003; Murzin & Salmi, 2005; Ozkan, 2009). Les catalyseurs étant généralement métalliques (état solide), leur caractéristique principale est alors de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide. Observés au microscope électronique, ils apparaissent comme des conglomerats à canaux. Ils sont autant efficaces si leur surface est grande. Le meilleur catalyseur hétérogène est celui qui dispose de canaux de taille à peine supérieure aux molécules des réactifs. Les molécules réactives entrent dans les canaux les unes après les autres, donnant ainsi plus de réactivité (Chorkendorff & Niemantsverdriet 2003).

La catalyse hétérogène (ou catalyse de contact) vise à réaliser une transformation de réactifs liquides ou, le plus souvent, gazeux, en employant un catalyseur solide. Le processus chimique se déroule à l'interface solide-fluide, grâce à une adsorption des réactifs à la surface du solide. Cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de former, avec les réactifs, des liaisons chimiques plus ou moins fortes.

On distingue deux grandes catégories d'adsorption: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Lorsque les forces qui retiennent les molécules adsorbées sur la surface correspondent à des chaleurs d'adsorption inférieure à 10 kcal/mol, on parle d'adsorption physique. Cette adsorption est chimique si ces chaleurs sont supérieures à 20 kcal/mol.

Comme exemple de la catalyse hétérogène, on peut citer les catalyseurs d'hydrogénation comme le Nickel (Ni) le platine (Pt) et le palladium (Pd).



Ces réactions sont lentes en l'absence des catalyseurs, leurs vitesses peuvent être considérablement accrues par la présence de ces métaux. Il faut que la quantité catalytique introduite offre une très grande surface de contact entre les réactifs et les catalyseurs (les métaux doivent être finement divisés).

II.1.2.2. L'effet des catalyseurs

Nous savons qu'une énergie d'activation (E_a) élevée correspond à une réaction lente. Ceci

étant, le nombre de molécules pouvant atteindre un état énergétique élevé est alors faible. Par contre, un plus grand nombre de molécules entre en réaction si l'énergie d'activation est faible. Cette énergie d'activation peut être modifiée par l'emploi d'un catalyseur.



Le catalyseur (Figure 1) diminue l'énergie d'activation de la réaction (1) en permettant la formation de plusieurs intermédiaires qui ont des énergies d'activation plus basses que celles du système sans catalyseur. Le mécanisme d'une réaction catalysée est différent de celui de la réaction non catalysée.

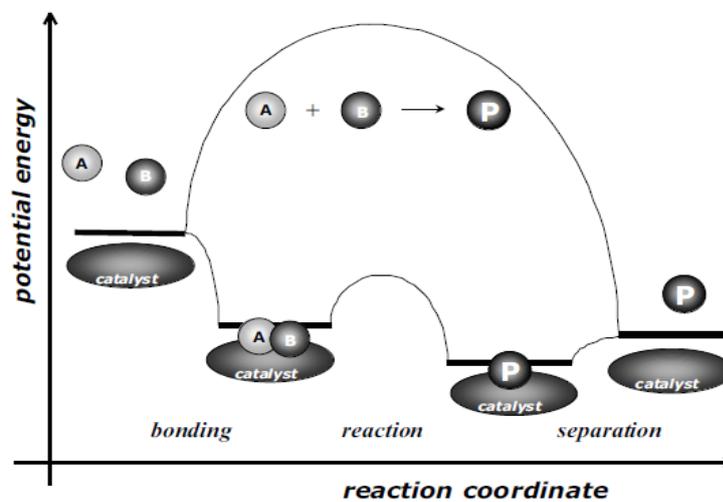


Figure 1. Diagramme énergétique pour une réaction catalytique

(Chorkendorff&Niemantsverdriet, 2003)

II.1.2.3. Cycle catalytique

C'est l'ensemble des réactions qui impliquent le catalyseur et qui le régénèrent, et dont l'effet est la transformation des réactifs en produits selon le schéma réactionnel global donné par la réaction (1). La figure 2 montre que le cycle catalytique commence par l'adsorption des réactifs A et B. Cette première étape est une étape exothermique spontanée. Dans la deuxième étape, qui est l'étape clé dans tout processus catalytique, on a une réaction de surface de A adsorbé avec B adsorbé donnant le produit P adsorbé. Cette deuxième étape est une étape exothermique et on remarque d'après les figures 1,2 et 3, que l'énergie d'activation de cette étape est inférieure à celle nécessaire pour la même réaction non-catalysée. La phase finale du cycle est la désorption du produit P qui est une étape endothermique.

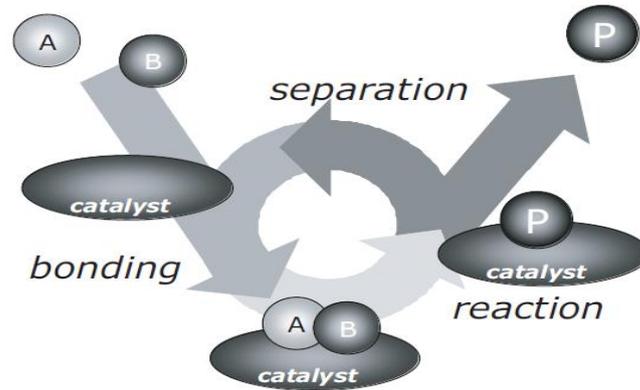


Figure 2. Cycle catalytique (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003)

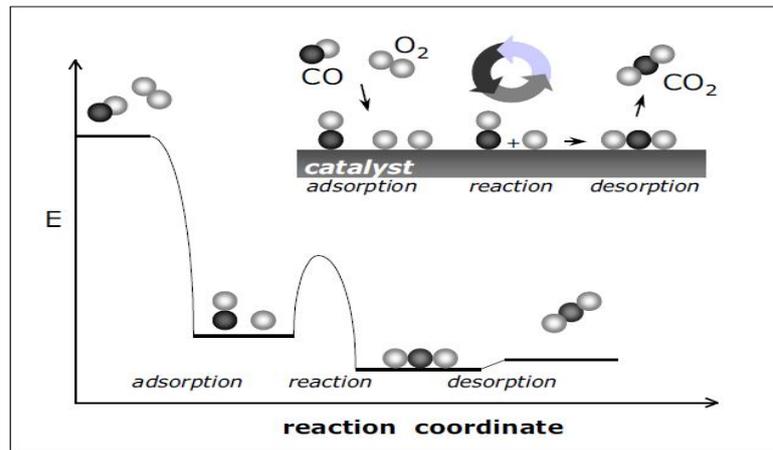


Figure 3. Exemple d'une réaction catalytique (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003)

II.1.2.4. les étapes élémentaires du processus de catalyse hétérogène

Il est généralement admis que la réaction catalysée passe par plusieurs étapes physiques et chimiques résumées comme suite (Froment & Bischoff, 1997):

- Diffusion externe des réactants **A** et **B** à travers la couche limite située au voisinage du grain;
- Diffusion interne des réactants **A** et **B** dans la structure poreuse du solide;
- Chimisorption des réactants **A** et **B** sur un site actif de la surface interne du grain solide;
- Transformation chimique des réactants en produit **P**, en phase adsorbée;
- Désorption du produit **P**;

- Diffusion interne du produit **P** suivant le chemin inverse vers la surface du grain;
- Diffusion externe du produit **P** à travers la couche limite située au voisinage du grain.

II.1.3. Propriétés physiques des catalyseurs hétérogènes

II.1.3.1. L'activité

L'activité catalytique est par définition le rapport entre la vitesse de la réaction (ou la constante cinétique) sur un catalyseur à un instant t , et cette même vitesse (ou la constante cinétique) sur un catalyseur frais dans les mêmes conditions opératoires. A partir de cette définition, Il est évident que la perte de cette capacité catalytique en fonction du temps est la définition de la désactivation catalytique.

Le seul moyen, de savoir si un matériau agit en tant que catalyseur, est de le tester pour une réaction donnée. Par ailleurs, la détermination de l'activité n'est pas une méthode directe comme il semble l'être. On préfère mesurer l'activité dans la limite de zéro-conversion, pour justement éliminer l'influence des contraintes thermodynamique sur les résultats: par exemple les limitations dues à l'équilibre thermodynamique entre produits et réactifs. La connaissance des conditions opératoires et des données relatives aux systèmes réactionnels peut devenir problématique dans le cas d'une réaction rapide et très endothermique ou très exothermique, car elles peuvent être la cause d'un refroidissement ou d'un chauffage du gaz. Souvent, pour mesurer la vitesse d'une réaction catalytique, on place une petite quantité de catalyseur (ou même un catalyseur dilué) dans un réacteur piston (PFR) ou un réacteur parfaitement agité (CSTR). On préfère utiliser le CSTR où on remarque l'absence de gradients ce qui rend la description et la modélisation, d'une telle réaction, plus faciles. Si tout ce passe correctement, la vitesse de la réaction est donnée alors par l'activité de chaque site actif multipliée par le nombre des sites actifs présents dans la masse catalytique. Dans un catalyseur métallique on suppose que le nombre des sites actifs est proportionnel à l'aire de surface déterminée par chimisorption. En divisant cette vitesse de la réaction par le nombre des sites actifs, on obtient le *Turnover Frequency* (TOF) (fréquence de la rotation). Cette grandeur est très importante car elle permet de comparer les vitesses intrinsèques des catalyseurs. Il est à noter que le TOF, n'a pas une grande importance industrielle, et on préfère utiliser l'activité par unité de volume du catalyseur.

II.1.3.2. la sélectivité

Un bon catalyseur, est un catalyseur sélectif qui favorise la formation d'un seul type de

produits quand plusieurs réactions et schémas réactionnels sont possibles. Mathématiquement, elle est calculée par le rapport entre la vitesse de la réaction désirée et la vitesse de la réaction parasite ou secondaire.

II.1.3.3. La stabilité

La stabilité est la capacité d'un catalyseur à être stable et résistant pendant la réaction. En effet, ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré en cours de la réaction.

Parmi les paramètres pouvant entraîner la perte en activité, en sélectivité et en stabilité du catalyseur, on peut citer :

- Le dépôt de coke pour certain catalyseurs avec la présence de réactions parasites, soit de polymérisation, ou calcination;
- L'attaque des agents actifs ou du support par les réactifs, les produits ou les poisons;
- L'agglomération ou l'agrégation des cristallites d'un métal déposé, et le changement structurel cristallin du support peuvent entraîner une perte de solidité;
- L'adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou dans les produits.

II.1.4. La structure du catalyseur

La plupart des catalyseurs utilisés dans l'industrie, mais pas tous, consiste en de petites particules métalliques déposées sur un support. Le fait que la réaction catalytique se déroule à la surface des particules métalliques, exige que le catalyseur soit conçu et préparé de telle sorte qu'il expose la plus grande surface métallique possible (10-100 m²/g de catalyseur) (Boudart & Mariadassou, 1984; Hegedus, 1987; Bell, 1990; Hegedus & Pereira, 1990; Froment & Bischoff, 1990; Davis, 1994; Somorjai, 1994; Thomas & Thomas 1996; VanSanten et al. 2000; Ertl et al. 2008).

La fonction du support est d'augmenter et de stabiliser la surface des particules métalliques. La taille des particules métalliques peut être exprimée de trois façons :

- L'aire de surface métallique;
- Le diamètre des particules métalliques;
- La dispersion : définie comme étant la fraction de tous les atomes du métal qui sont présent à la surface.

II.1.4.1. Sites actifs

Pour la plupart des catalyseurs, la surface accessible est non uniforme. Il est alors évident que seulement un petit pourcentage de sites, i.e., les atomes ou groupes d'atomes, possède la capacité de convertir les molécules du réactif adsorbées en produits désirés.

La recherche ayant révélée la nature de tels sites pour quelques combinaisons spécifiques de réaction-catalyseur, il n'y a aucune description universellement acceptée de ce qui fait un site "actif". Un site actif est un emplacement où les intermédiaires très réactifs (espèces chimisorbées) sont stabilisés assez longtemps pour subir la transformation chimique. Pour les surfaces d'un cristal, il a été trouvé, pour quelques réactions, que seul un des différents plans cristallographiques exposés a les caractéristiques nécessaires, i.e., espacement atomique et/ou saturation de coordination, conduisant à une cinétique assez importante (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

II.1.4.2. Supports catalytiques

Les petites particules du métal sont souvent instables et enclines à fritter, en particulier aux températures typiques des réactions catalytiques. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs hétérogènes utilisés dans l'industrie sont préparés sous forme de petites particules. Cette résistance au frittage peut être accomplie en ajoutant des Promoteurs structurels, ou en distribuant les particules à l'intérieur des pores d'un support inerte.

Tous les types de matériaux, thermiquement stables et chimiquement relativement inertes, peuvent être utilisés comme supports. L'alumine, la silice et le carbone sont les plus utilisés. La magnésie, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, le carbure de silicium (SiC), les zéolites ont des utilisations particulières. (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003)

Le choix du support est fait selon certaines conditions:

- La nature chimique : caractère acide ou basique;
- Propriétés mécaniques: résistance à l'attrition et la dureté du matériau;
- Stabilité catalytique: préserver les propriétés du catalyseur après le cycle réaction-régénération du catalyseur;
- Surface spécifique;
- Porosité;
- Diamètre moyen et distribution des tailles des pores;

Le critère le plus important pour la sélection d'un support, reste toutefois, la surface

spécifique de celui-ci et son volume poreux.

Les supports métalliques permettent de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques. Ils assurent une meilleure stabilité aux catalyseurs et permettent leur récupération à la fin de la réaction.

Tableau II.2. Quelques exemples de supports utilisés pour des réactions catalytiques

Support	Phase catalytiquement active	Application
γ -Alumine, Al_2O_3	CoMoS, NiMoS, NiWS	Hydrotraitement
	Pt, Pt-Re	Reformage
	Pt, Rh, Pd	Pot catalytique
	Cu-ZnO	Synthèse du méthanol
	Cu-ZnO	Réaction Water Gas Shift
	Ni	Reformage à la vapeur
	TiO ₂	Déshydratation
	Pd, Pt, Ru, Rh	Hydrogénation
	Cr ₂ O ₃ , Pt	Déshydrogénation
	Pd	Déshydrochloruration
	CuCl ₂	Oxychloruration
η -Alumine	Pt	Reformage, Isomérisation
α -Alumine	Ni	Reformage à la vapeur
	Ag	Epoxydation
Silica, SiO ₂	CrO _x	Polymerisation
	H ₃ PO ₄	Hydratation
	V ₂ O ₅	Oxydation
Dioxyde de titane, TiO ₂	V ₂ O ₅	DeNO _x

Source: (Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, 2003)

Selon l'effet du support dans le processus réactionnel, on peut distinguer deux cas :

- **Catalyse bifonctionnelle:** Dans ce cas, le support joue un rôle actif. il est alors important d'obtenir une répartition optimale entre le métal et la surface du support, de manière à favoriser les transferts d'intermédiaires réactionnels d'une fonction catalytique à l'autre. La répartition du métal doit être homogène tant à l'échelle macroscopique que microscopique (Marcilly & Franck, 1984; Rochefort & Le Peltier, 1991).
- **Catalyse monofonctionnelle:** Dans ce cas, le support est catalytiquement inerte et on cherche à atteindre une très bonne dispersion. En revanche, une répartition homogène entre le métal et la surface du support n'est plus, forcément, un facteur favorable. C'est

le cas de certains catalyseurs d'hydrogénation sélective ou de postcombustion automobiles, où les métaux sont volontairement déposés en croûte pour tenir compte des limitations diffusionnelles (Marcilly & Franck, 1984; Rochefort & Le Peltier, 1991).

II.1.4.3. La structure des pores

La porosité est une propriété des catalyseurs qui contiennent des pores. Ces pores ont une forme irrégulière ayant des diamètres plus au moins larges.

On distingue deux types de pores : les macropores ayant un diamètre de 100 nm ou plus; et les micropores de diamètre inférieur ou égale à 1 nm. Les micropores sont la conséquence directe de la rugosité de la surface (Rochefort & Le Peltier, 1991).

II.1.5. Propriétés techniques des catalyseurs hétérogènes

Idéalement, une conception optimale d'un catalyseur nécessite une identification des paramètres pertinents pour le design; l'identification de ou des fonctions objectives à être maximisées ou minimisées ainsi que les limites imposées à ces paramètres pour satisfaire l'ensemble des contraintes implicites ou explicites. Ceci peut être réalisé sous forme de modèle mathématique "idéal" suffisamment perfectionné pour pouvoir donner les valeurs optimales de ces paramètres.

Les catalyseurs peuvent être des métaux, des oxydes, des sulfures, des carbures, des nitrites, des acides, des sels, pratiquement tous les types de matériaux (Tableau II.3). Leur préparation est un mélange d'art et de science qui nécessite une grande expérience.

Généralement, un bon catalyseur est conçu de manière à avoir les propriétés suivantes :

- Une bonne activité par unité de volume d'un éventuel réacteur;
- Une bonne sélectivité pour le produit désiré, et une sélectivité la plus faible possible pour les sous-produits indésirables;
- Une bonne longévité face au problème de désactivation;
- Une possibilité de régénération, en particulier si la désactivation est rapide;
- Préparation reproductible;
- Une bonne résistance mécanique à l'écrasement (sous l'effet du poids du lit catalytique ou pendant le façonnage du catalyseur)
- Stabilité thermique suffisante contre le frittage (*Sintering*), le changement structurel ou

la volatilisation à l'intérieur de l'environnement de la réaction (par exemple quand la vapeur est un sous-produit de la réaction);

- Haute résistance à l'usure (résistance à l'usure mécanique).

Tableau II.3: classification des catalyseurs hétérogènes

Principaux types de catalyseurs hétérogènes					
	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
Principales phases actives	Ni, Co, Fe Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag	Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	ZnO CuO, Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃	Ni ²⁺ Mo ⁶⁺ Cr ³⁺ Ti ³⁺ Zr ⁴⁺ Re ⁷⁺	Alumine modifiée (Cl, F) Silice-Alumine Silice-Magnésie Acide phosphorique supporté Zéolithes Résines sulfoniques
Réactions	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations Cyclisations	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses	Oxydations Hydrogénations Déshydrogénations Cyclisation	Oligomérisations Métathèses Polymérisations Oxychlorations	Hydratations Déshydratations Éthérifications Isomérisations Oligomérisations Alkylations Craquage Estérifications
Principales applications industrielles	Synthèse de l'ammoniaque Raffinage pétrolier Hydrogénations en chimie fine Postcombustions Oxydations ménagées; Production du gaz de synthèse	Hydrotraitements en raffinage Hydrocraquage	Oxydations Synthèse du méthanol Destruction de SO _x /NO _x Production d'oléfines	Dimérisation d'oléfines Métathèse Polymérisation de l'éthylène Polymérisation du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle	Production d'éthers composants de l'essence Craquage catalytique Alkylation de l'isobutane par les oléfines Alkylation des aromatiques Isomérisation de paraffines et d'alkylaromatique

Les catalyseurs sont développés généralement pour un procédé particulier, i.e., pour une réaction donnée mise en œuvre dans un réacteur catalytique sous des conditions opératoires adéquates. Le choix d'un certain catalyseur, ayant une morphologie particulière ou des

propriétés thermiques bien spécifiques, est imposé par les phénomènes de transfert de masse et de chaleur qui se développent, à l'intérieur même du catalyseur, pendant la mise en œuvre de tels procédés.

II.1.6. Distribution optimale des sites actifs

Les effets de la distribution non uniforme, d'un solide catalytiquement actif, sur un support inerte, sur les performances d'un pellet catalytique ont commencé à attirer l'attention à la fin des années soixante (Michalko, 1966; Kasaoka et Sakata, 1968; Minhas et Carberry, 1969; Roth et Reichard, 1972; Shadman-Yazdi et Petersen, 1972; Corbett and Luss, 1974; Becker and Wei, 1977; Hegedus & Summers, 1977; Hegedus et al., 1977, 1979; Dadyburjor, 1982,1985; Cukierman *et al.*, 1983).

Deux cas distincts peuvent être imaginés: le premier est la mise en activité uniforme jusqu'à une profondeur donnée avec un noyau inerte, cette technique est connue sous le nom de l'imprégnation partielle; le deuxième cas est celui où la distribution du catalyseur change progressivement avec la profondeur (imprégnation non uniforme). Dans ce cas on a une diminution continue de la quantité du catalyseur de la surface vers le centre du pellet catalytique. L'approche précédente a été recommandée par Delancey (1973) comme une solution optimale au problème de désactivation du catalyseur pour les réacteurs catalytiques utilisés par Horvath & Engasser (1973) Friedrichsen (1969) et Smith & Carberry (1975a). L'imprégnation non uniforme a été utilisée par Corbett & Luss (1974) dans le cas de l'empoisonnement du catalyseur dans les pellets sphériques.

L'objectif général d'utiliser la distribution non uniforme, de la phase active dans un support inerte, pour préparer des catalyseurs chimiques, est d'améliorer les performances du pellet catalytique. Dans plusieurs travaux, traitant ce problème (Chemburkar, 1987; Dougherty & Verykios, 1987,1987; Morbidelli & Varma, 1982; Morbidelli et al. 1982, 1985, 1986a, 1986b; Vayenas & Pavlou 1987, 1988, 1990; Wu et al. 1990a, b; Baratti et al. 1990, 1993), il est bien établi que les performances des catalyseurs supportés peuvent être améliorées, d'une façon significative, en distribuant l'élément actif à l'intérieur du support inerte. Cette façon de déposer la matière active, d'une manière, spatialement non uniforme, conduit à l'amélioration des performances catalytiques en termes d'efficacité, de sélectivité, de résistance à la désactivation, ou dans la prévention de l'instabilité thermique "thermal runaway". Ceci est dû essentiellement aux interactions entre les cinétiques chimiques et les processus de transport physiques.

Pour une quantité totale fixe de catalyseur, Morbidelli et al. (1982) ont examiné la question de la distribution optimale pour le cas d'une réaction bi-moléculaire suivant une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood, mise en œuvre dans un pellet isotherme avec une résistance externe au transfert de masse négligeable. Ils ont montré analytiquement que parmi toutes les distributions arbitraires du catalyseur, celle qui était optimale, est une fonction Delta de Dirac, i.e., toute la masse catalytique est déposée à une distance spécifique du centre du pellet catalytique. Il a été montré que cette solution pouvait être approchée expérimentalement en déposant l'élément actif dans une zone représentant approximativement 5% de la dimension particulaire. Cette théorie a été étendue plus tard pour inclure l'influence de la résistance externe au transfert de masse (Morbidelli & Varma, 1982), les pellets non isothermes (Morbidelli et al. 1985), des cinétiques de réactions arbitraires (Chemburkar et al. 1987; Vayenas et Pavlou, 1987), et un réseau complexe de réactions (Pavlou & Vayenas, 1988; Pavlou & Vayenas, 1990).

Baratti et al. (1990, 1993) ont montré numériquement que la distribution du catalyseur dans le pellet catalytique est une fonction delta de Dirac. Ce résultat a été complètement généralisé par Wu et al. (1990b), pour le cas le plus général d'un nombre arbitraire de réactions, pour des cinétiques arbitraires mises en œuvre dans un pellet non isotherme avec la présence d'un flux de chaleur et de masse externe.

Comparés aux travaux théoriques, seulement peu d'études expérimentales ont été rapportées. Chemburkar (1987), Lee et Varma (1988) ont étudié les performances du catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃, pour l'oxydation de CO dans un réacteur à recyclage, et dans un réacteur à lit fixe respectivement. Le catalyseur dans lequel le Platine (Pt) a été déposé comme une bande étroite dans l'emplacement désiré à l'intérieur du pellet. La préparation a été faite par la technique d'imprégnation. Des pellets catalytiques semblables, Pt/ γ -Al₂O₃, ont été utilisés par Masi et al. (1988). Celui-ci a étudié l'hydrogénation du C₂H₄ dans un réacteur à recyclage. Wu et al. ont étudié la méthanation du CO sur Ni/ γ -Al₂O₃ (Wu et al. 1988, 1990a) et l'hydrogénation du C₂H₄ sur Pd/ γ -Al₂O₃, (Wu et al. 1988). Ils ont utilisé un réacteur Berty à un seul pellet catalytique. La distribution nonuniforme du catalyseur a été préparée mécaniquement.

II.1.6.1. Types de profils d'activités catalytiques

La phase active d'un catalyseur peut être déposée et distribuée sur un support poreux de différentes manières, ainsi différents profils de l'activité catalytique peuvent être réalisés.

II.1.6.1.1. Distribution uniforme

Dans le cas d'une faible activité catalytique en absence de limitations diffusionnelles on préfère avoir une distribution uniforme, i.e., toute la masse active est distribuée d'une façon homogène sur le support catalytique inerte. (Nelmark et.al. 1981)

II.1.6.1.2. Distribution coquille d'œuf (Egg-Shell distribution)

Pour ce type de distribution l'élément actif est concentré dans la couche extérieure (à la surface) du pellet catalytique. Ce type de distribution est très conseillé dans le cas des réactions rapides. Dans certains cas, cette distribution augmente la sélectivité du processus catalytique. (Nelmark et.al. 1981)

II.1.6.1.3. Distribution jaune d'œuf (Egg-yolk distribution)

Pour une distribution "jaune d'œuf" l'élément actif est concentré dans le centre du pellet et l'activité catalytique d'une telle distribution est optimale par rapport aux autres distributions. Un des avantages de cette distribution est qu'elle protège contre l'empoisonnement du catalyseur ainsi que l'abrasion dans le cas des réacteurs fluidisés (Nelmark et.al. 1981).

II.1.6.1.4. Distribution blanc d'œuf (Egg-white distribution)

Dans ce type de distribution l'élément actif est concentré dans une zone intermédiaire entre le cœur et la surface du pellet catalytique (Nelmark et.al. 1981).

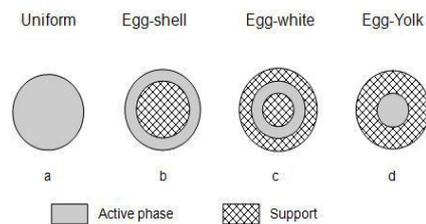


Figure 4. Types de distributions du métal sur le support

Ces quatre distributions sont des distributions un peu idéales. D'un point de vue pratique ou expérimental on peut résumer toutes les situations possibles comme suite :

- Distribution uniforme: la concentration de l'élément actif est la même partout dans le

support (approximativement);

- Distribution "coquille d'œuf" (Egg-shell): la concentration de l'élément actif possède un maximum à la surface du pellet;
- Distribution "blanc d'œuf" (Egg-white): la concentration de l'élément actif possède un maximum dans une zone intermédiaire entre la surface et le cœur du pellet;
- Distribution "jaune d'œuf" (Egg-yolk): la concentration de l'élément actif possède un maximum au cœur du pellet.

En plus de toutes les distributions précitées, les distributions combinées sont possibles. On peut citer par exemple le cas des catalyseurs bi-dispersés (Figure 5).

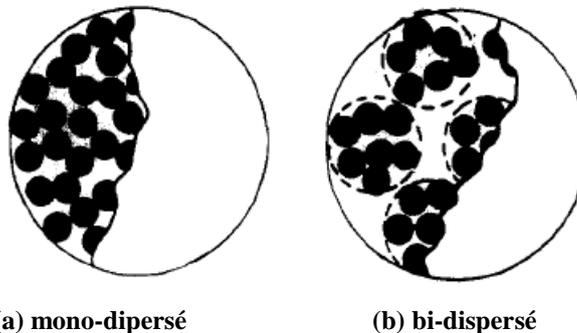


Figure 5. Différences entre un catalyseur (a) mono-dispersé et (b) bi-dispersé

Pour ce cas il peut y avoir deux distributions: distribution "jaune d'œuf" dans les macropores et une distribution "Coquille d'œuf" pour les micropores. La terminologie utilisée pour de telles distributions est :

- macro-distribution dans les macropores (selon l'axe du pellet) ;
- micro-distribution dans les micropores (selon l'axe des agrégats).

Il est à noter que la même macro-distribution sur différents supports peut avoir plusieurs micro-distributions et donc plusieurs dispersions d'où différentes activités. Le choix d'une telle ou telle distribution est imposé aussi bien par le type d'activité catalytique, de sélectivité et de stabilité recherché, que par les spécificités de la réaction, mise en œuvre, et du catalyseur.

II.1.6.2. caractéristiques et préparation des distributions non-uniformes

Le type de distribution d'un élément actif est déterminé par les conditions de préparation du catalyseur. Pour la synthèse des catalyseurs supportés, on commence toujours par le choix et la préparation d'un support possédant une certaine structure poreuse (des pellets d'une

dimension et d'une forme données; ou des blocs). Après cette étape, le support est soumis à plusieurs opérations physiques: Imprégnation avec une solution qui contient des composés d'un élément catalytiquement actif; séchage et enfin une calcination. Il peut y avoir un traitement supplémentaire pour l'élément actif (réduction).

Un support "idéal" devrait assurer:

- Une très bonne dispersion de l'élément actif;
- Une macro-distribution de l'élément actif le long du rayon du pellet, et une micro-distribution sur la surface du support;
- Qu'il n'y ait pas d'interaction non désirée de l'élément actif avec le support, ce qui peut affecter l'activité catalytique;
- Une haute stabilité mécanique et thermique des catalyseurs dans les conditions de travail;
- Un bon échange de masse et de chaleur inter et intra-granulaires;
- Le minimum de résistance aérodynamique.

Le choix d'un tel support "idéal" est évidemment un problème très compliqué. En parlant de la structure du support, les exigences précitées souffrent de contradictions internes, et l'obtention d'un compromis semble être très difficile. Par exemple, pour améliorer les conditions de transfert de masse dans le pellet catalytique, on doit augmenter le facteur d'efficacité. Il est nécessaire alors de réduire la dimension du grain catalytique et augmenter la taille des pores. Ceci conduit, pour la première (diminuer la taille du grain), à augmenter la résistance aérodynamique; mais pour la deuxième (augmenter le diamètre des pores), à diminuer l'aire de surface du support donc une augmentation de la concentration des sites actifs par unité de surface du support donnant une mauvaise dispersion ce qui affaiblit la stabilité thermique du catalyseur. Cette contradiction peut être évitée partiellement en utilisant des supports de type bi-dispersé (Figure 5). Ces supports peuvent être représentés schématiquement comme composés de grands agrégats ("structure secondaire"). Ces agrégats de petites particules fondamentales forment la structure de base. Ces supports sont caractérisés par une grande surface spécifique et une très bonne diffusion effective, mais la stabilité mécanique des pellets diminue.

Une autre approche, est l'utilisation de supports monolithiques qui consistent en des matrices légèrement poreuses résistantes avec des canaux d'une certaines configurations. Les parois de ces canaux sont couvertes avec une couche délicatement dispersée du support. Cette structure monolithique nous donne la possibilité d'améliorer, indépendamment, les caractéristiques

aérodynamiques et mécaniques déterminées par la matrice; et l'activité catalytique déterminée par les propriétés de la couche supportée du support secondaire.

On peut aboutir à la distribution de l'élément actif sur la surface des pores du support dès les deux étapes d'imprégnation et de séchage (Nelmark et.al. 1981). La distribution dépend alors du type de liaison entre l'élément actif et la surface du support ainsi que des conditions de transfert de masse dans les pores. En général, l'adsorption de l'élément actif sur la surface du support est soit une physisorption, une chimisorption ou un échange ionique. (Nelmark et.al. 1981).

II.1.7. préparation des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction. L'usage industriel de ce type de catalyseurs est largement répandu dans la chimie de base (raffinage, pétrochimie, etc.) et dans la chimie fine (Marcilly & Franck, 1984; Rochefort & Le Peltier, 1991).

La préparation des catalyseurs supportés passe par plusieurs étapes unitaires en fonction des paramètres suivants:

- La nature de l'élément actif et du support;
- La dispersion et la répartition recherchée.

Le terme "dispersion" désigne la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs, autrement dit les sites actifs. La dispersion maximale des espèces actives est une propriété primordiale surtout quand il s'agit des métaux nobles (Pd, Rh, Pt, Ru, etc.).

II.1.7.1. Préparation des catalyseurs supportés par les procédés classiques

La préparation des catalyseurs se fait en suivant trois étapes essentielles et qui sont :

- Imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates, etc.) dissout dans un solvant;
- Séchage du solide imprégné ;
- Calcination et activation.

II.1.7.1.1. Imprégnation des supports

Les éléments métalliques sont en général introduits dans les supports poreux sous formes d'un

sel ou d'un complexe organique précurseur mis en solution, le plus souvent dans l'eau. Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut, dans la mesure du possible, éviter les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal) ; les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons pour le catalyseur (chlorures, sulfates par exemple) ; et les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination (Lepage et al. 1978).

Le précurseur peut être déposé sur le support selon deux méthodes d'imprégnation

- Imprégnation sans interaction
- Imprégnation avec interaction

II.1.7.1.1.1. Imprégnation sans interaction

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Selon la porosité du support on peut distinguer deux cas d'imprégnation sans interaction :

- **Imprégnation capillaire**

Cette opération consiste à mettre la solution, contenant le précurseur choisi, de concentration donnée, au contact du support poreux préalablement séché. La solution pénètre alors dans la porosité qu'elle finit par remplir complètement. Cette imprégnation est caractérisée par son exothermicité, les forces capillaires développées à la mise en contact et la vitesse à laquelle s'effectue le remplissage de la porosité (Lepage, 1978).

- **Imprégnation diffusionnelle**

L'imprégnation diffusionnelle consiste à réaliser dans un premier temps le remplissage des pores du support par le solvant, puis de son immersion dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique migre lentement dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extra-granulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration sera bien plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.

II.1.7.1.1.2. Imprégnation avec interaction

La fixation du métal, contenue dans la solution, sur le support se fait jusqu'à un taux de saturation des sites disponibles pour la fixation. L'interaction du précurseur avec le support

conduit à la formation de différents types de liaisons: Van der Waals; covalentes; ou encore ioniques (l'échange ionique).

Plusieurs types d'interaction support-précurseur peuvent être rencontrés:

- La formation d'une liaison covalente entre le métal et le support.
- L'échange ionique : sans ou avec déplacement de ligands de la sphère de complexation de l'ion métallique :
 - Le précurseur est un cation hydraté plus ou moins hydrolysé: adsorption hydrolytique;
 - Le précurseur est un ion métallique complexe;
 - Le précurseur est un complexe organométallique neutre.

Le cas à la fois le plus fréquent et le plus connu est l'échange ionique :

- **L'échange ionique**

La quasi-totalité des supports minéraux solides sont des oxydes simples ou en solution solide, isolants ou semi-conducteurs. L'échange ionique consiste à remplacer un ion superficiel d'un support par une autre espèce ionique (ion métallique simple ou complexe, ion d'un acide ou d'une base organique, proton ou groupe OH⁻). Cette technique permet, comparativement à l'imprégnation sans interaction, un plus grand contrôle de la dispersion et de la distribution du métal dans le support (Marcilly & Franck, 1984; Rochefort & Le Peltier, 1991).

II.1.7.1.2. Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80°C et 200°C afin d'éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores (l'énergie de liaison est beaucoup plus importante que celle nécessaire à l'évaporation du solvant) rend l'étape de séchage anodine. Par contre, il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation (Marcilly & Franck,

1984; Rochefort & Le Peltier, 1991).

La qualité du produit obtenu dépend des paramètres de séchage à savoir :

- La composition de l'atmosphère du séchoir;
- Des cinétiques de transfert de matière et de chaleur;
- Des conditions de séchage (température, débit et humidité du gaz de séchage).

On distingue, selon la solution de l'imprégnation et les conditions précédentes, deux types de régimes de séchage :

- Séchage très rapides;
- Séchage très lent;

A présent, définissons le paramètre α (Marcilly & Franck, 1984):

$$\alpha = \frac{J_{cap}}{J_v} \quad (2)$$

J_{cap} : La vitesse de déplacement capillaire de la solution.

J_v : La vitesse de diffusion de la vapeur du solvant dans la porosité.

- Si le rapport $\alpha \ll 1$ le séchage est très rapide;
- Si le rapport $\alpha \gg 1$ le séchage est très lent

II.1.7.1.2.1. Séchage très rapide

Le régime de séchage très rapide conduit à la formation d'un front d'évaporation dans le volume du support. Ce front, qui sépare la zone poreuse occupée par la vapeur de la zone remplie de solution, recule progressivement vers le cœur du grain. Dans ce type de séchage, quelques cas particuliers doivent être cités:

- Quand la vitesse d'homogénéisation de la solution du précurseur J_D est faible devant la vitesse d'évaporation J_v , la précipitation commence alors que le front d'évaporation est encore à la limite proche de la surface externe du grain. Le précurseur se dépose progressivement et régulièrement sur le support à mesure que le front recule. On peut s'attendre à une répartition macroscopique homogène avec une dispersion élevée (courbe1, Figure 6);

- la vitesse de diffusion J_D du précurseur est plus grande que celles de vaporisation J_v et du mouvement capillaire J_{cap} . Cette situation conduit à un retard dans la précipitation. Celle-ci ne commencerait au niveau du front d'évaporation qu'à partir d'une distance R_s du centre (courbe 2, Figure 6) telle que :

$$R_s = R_0 \left(\frac{C_0}{C_s} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Ce cas de figure conduit à une répartition concentrée au centre du grain;

- La répartition dit "en dôme" (courbe 3, Figure 6), quelquefois observée dans les catalyseurs, semble être le résultat d'un séchage rapide d'un support imprégné par une solution très diluée d'un précurseur très soluble.

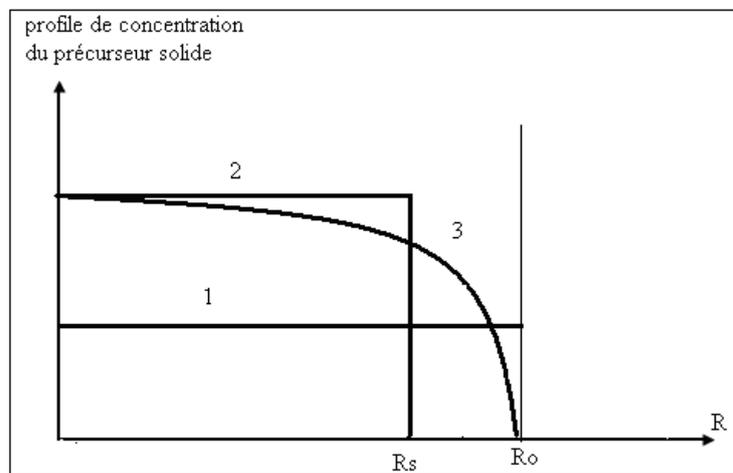


Figure 6. Séchage très rapide (Lepage, 1978)

II.1.7.1.2.2. séchage très lent

Dans ce cas la vitesse d'homogénéisation de la solution J_D est très supérieure à la vitesse d'évaporation du solvant J_v , donc automatiquement la précipitation du précurseur se fait en grande partie sur la surface du pore (Lepage, 1978).

D'après la Figure 7, l'analyse du mécanisme du mouvement du liquide, sous des conditions douces ($\alpha \gg 1$), montre que la première étape de l'évaporation (Figure 7a) commence par la surface externe du grain. A mesure qu'elle progresse, la surface des ménisques situés à la surface externe est de plus en plus faible (Figure 7b). La porosité se partage en deux zones: l'une où la solution est présente et forme un domaine cohérent sans discontinuité dans tout le volume du grain; l'autre qui est occupée par une phase vapeur.

A partir de là, il commence à apparaître des ruptures dans le domaine cohérent du

liquide(Figure 7c).

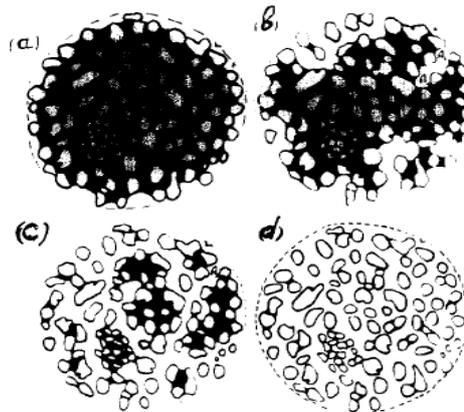


Figure 7. Les étapes caractéristiques du séchage très lent

Des domaines isolés se forment qui augmentent en nombre et diminuent en taille à mesure que se vident les macropores les plus petits et les plus mésopores. Au final (Figure 7d), la solution présente dans le domaine microporeux d'une part et le solvant qui constitue la plus grosse partie du film adsorbé d'autre part disparaissent progressivement. C'est la phase la plus lente du séchage.

La précipitation du précurseur commence lorsque le taux u atteint la valeur u_s correspondant à la concentration de saturation C_s

$$u_s = \frac{C_0}{C_s} \quad (4)$$

Où C_0 : concentration initiale en précurseur.

On peut définir un paramètre de précipitation H sans dimension, tel que :

$$H = \frac{u_s}{u_{CR}} = \frac{C_0}{C_s u_{CR}} \quad (5)$$

Selon la valeur de H , deux cas extrêmes peuvent être distingués:

$H > 1$: Le précipité commence à se former alors que la solution forme encore un domaine cohérent dans la porosité. Les conséquences d'une telle situation sur les caractéristiques fondamentales du dépôt solide peuvent être les suivantes :

- Répartition macroscopiques hétérogènes : si des gradients importants de pression

partielle de vapeur apparaissent dans le grain, il existe un risque de transfert d'une partie du précurseur du cœur vers l'extérieur de ce grain, donc d'obtenir un profil de répartition hétérogène du précurseur solide le long du rayon du pellet;

- Répartition microscopique hétérogène : une précipitation se produisant dans une fraction importante de la macroporosité qui présente une faible porosité pour un volume important, entraîne une mauvaise distribution du précurseur sur la surface du grain;
- Faible dispersion du précurseur : le séchage lent se traduit par des sursaturations faibles favorisant le développement des particules ou cristaux de grosses dimensions.

$H < 1$: La précipitation a lieu dans des domaines isolés constitués essentiellement de mésopores et de micropores. Cette situation conduit aux caractéristiques suivantes du dépôt solide :

- Répartition macroscopique homogène du précurseur : le domaine cohérent de solution étant rompu, il ne peut plus se produire de redistribution importante dans le grain;
- Répartition microscopique homogène : la précipitation se produit essentiellement dans les pores;
- Faible dispersion du précurseur.

II.1.7.1.2.3. Régime intermédiaire de séchage

Les situations observées, dans ce cas, sont des combinaisons plus ou moins complexes des situations extrêmes précédentes. La qualité du dépôt solide ne peut plus être prévue de manière simple.

II.1.7.1.3. La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400°C jusqu'à 600°C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération des produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur;
- Modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques. La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité (Marcilly & Franck, 1984; Rochefort & Le Peltier, 1991).

II.1.7.1.4. L'activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal.

Selon la méthode de préparation on peut définir :

- **Les Catalyseurs massiques** : essentiellement constitués de substances actives, comme le cas des catalyseurs d'hydrogénation ou d'oxydation (du méthanol en formol).
- **Les Catalyseurs malaxées** : comprend les catalyseurs obtenus par un mélange des substances actives avec le support en poudre ou précurseur de ce support suivi d'une agglomération (Lepage, 1978).
- **Les Catalyseurs supportés** : les substances actives sont finement dispersées sur un support préalablement mis en forme. C'est le cas des catalyseurs de reformage catalytique à base de platine. Ce type de catalyseur a un avantage par rapport aux autres, pour son coût économique.

II.1.7.2. Nouvelles méthodes de préparation des catalyseurs

II.1.7.2.1. Les complexes organométalliques

Un complexe organométallique, noté "mln", est une entité chimique regroupant un métal "m" (métal de transition) et un ligand "l" (molécules organiques). Ce ligand est coordonné n fois au métal par l'intermédiaire d'au moins une liaison métal-carbone. Notons que le métal peut être coordonné à plusieurs ligands différents pouvant contenir un halogène ou tout autre élément chimique. De nombreux travaux de recherches sont liés à l'intérêt que présentent les complexes organométalliques pour la préparation de catalyseurs supportés, comparés aux sels métalliques conventionnels. Les avantages attribués à ces complexes organométalliques sont

(Kotter & Riekert, 1979) :

- une meilleure interaction avec le support lors de l'imprégnation;
- une température de réduction pour produire le métal (état non oxydé) peu élevée;
- un meilleur contrôle de la répartition et de la taille des particules métalliques lors de la décomposition (Marcilly & Franck, 1984).

II.1.7.2.2. Pyrolyse à jet de flammes

Cette méthode, assez récente, permet d'élaborer en une seule étape des catalyseurs supportés à base de métaux nobles. Le principe de ce procédé consiste en la production d'un support sur la surface duquel on dépose des nanoparticules métalliques. Le support préparé a une grande surface spécifique (particules entre 10-30 nm) et est non poreux. La dispersion du métal est très bonne, résultant des faibles tailles des nanoparticules formées (1 à 5 nm) (Moulijn et al. 2001).

II.1.7.2.3. Synthèse à l'échelle nanométrique

Les techniques utilisées pour la préparation des semi-conducteurs et matériaux électroniques, sont maintenant utilisées pour la préparation des catalyseurs. Récemment, on a utilisé la lithographie pour déposer le métal d'une manière prédéterminée (Kung et Kung, 2003). Dans ce travail, ils ont utilisé la technique STM (Scanning Tunneling Microscopy) pour déposer à l'échelle nanométrique des petits groupes de métal.

II.1.7.2.4. Préparation utilisant des sources d'énergie alternatives

Par contraste avec les sources de l'énergie traditionnelles, les micro-ondes, les lasers, et l'énergie sonore peuvent être délivrés aux sites solides spécifiques ou dans les petits espaces en réglant avec précision les fréquences et les niveaux de l'énergie (Lee, 2006). Ces nouvelles techniques sont particulièrement convenables pour la préparation des catalyseurs nano-structurés. Par exemple, les catalyseurs ayant une distribution "coquille d'œuf" sont produits avec préparation sono-chimique dans laquelle les particules métalliques nano-dispersées sont formées avec décomposition instantanée de la solution du métal par irradiation d'ultrasons de haute intensité concentrée dans la zone en question (surface externe du grain catalytique). Dans la préparation de Mo₂C sur ZSM-5 avec des ultrasons à 20 kHz, les particules, de 2 nm de diamètre (approximativement), sont dispersées uniformément sur la surface externe du

support ZSM-5 (Danstin & Suslick, 2000).

En fin, il existe d'autres méthodes qui sont pas citées comme les nouvelles techniques de synthèse de la chimie verte (Hu & Ladebeck, 2003).

II.1.8. Reconstruction d'une surface catalytique

Dans la catalyse hétérogène, il y a beaucoup de surfaces de métaux (élément actif), particulièrement ceux qui ont une grande énergie libre, qui se reconstruisent sous l'effet de la chimisorption des molécules de la phase gazeuse. Les études menées sur les surfaces catalytiques (Jacobs & Somorjai, 1998; Zhdanov, 2002), ont montré l'importance de l'effet de l'adsorbat sur la reconstruction de la surface catalytique. L'idée, que la présence ou l'absence d'un adsorbat peut engendrer un changement faible ou radical de la structure d'équilibre du métal, est quelques fois utilisée pour expliquer l'amélioration des vitesses de réactions catalytiques par amélioration de l'activité catalytique due à une reconstruction (ou changement de structure) de la surface catalytique (Baldwin & Burch, 1990). L'importance de l'étude des surfaces catalytiques sous les conditions opératoires de réaction chimique, est mise en évidence par la technique STM (Scanning Tunneling Microscopy) à haute température et haute pression. La chimisorption, dans ces conditions extrêmes, est capable de reconstruire la surface à un taux jamais observé sous vide. L'explication qui peut être donnée est que les molécules gazeuses adsorbées, entrant en réaction avec la surface catalytique (complexe activé), peuvent conduire à une transition de phase de tout l'élément catalytiquement actif du catalyseur. Il peut y arriver que l'augmentation de la température soit la seule cause de ce changement de phase.

Par ailleurs, il n'y a pas que la chimisorption qui peut être responsable de la reconstruction des surfaces catalytiques, car il est possible de provoquer cette reconstruction par le biais de champs électromagnétiques ou ultrasoniques. Il existe plusieurs travaux, théoriques et expérimentaux, traitant le détachement et le déplacement de particules solides adsorbées sur un autre solide (matrice) sous l'action d'un champ électromagnétique (Abramova et al. 1984; Bonch-Bruevich et al, 1990, 1993, 1994) ou sonore (Andreev et al. 1997, 2004).

Les résultats de ces travaux peuvent être utilisés dans le cas d'une distribution non-uniforme des sites actifs d'un catalyseur utilisé pour une réaction chimique opérant sous des conditions non-stationnaires où la position optimale de la distribution catalytique non-uniforme doit être changée périodiquement avec le changement des conditions opératoires en fonctionnement

périodique. Si on suppose que techniquement ce contrôle est possible, il est alors facile de passer d'une distribution à une autre, sous les mêmes conditions opératoires, pour le même système réactionnel opérant dans des conditions non-stationnaires, grâce à un contrôle du profil de l'activité catalytique par le biais d'un champ électromagnétique (Laser) ou avec des ultrasons.

II.1.8.1 Contrôle de la distribution des particules métallique d'un catalyseur

La conception d'un catalyseur métallique avec des fonctions contrôlables, comme l'activité et la sélectivité, a été parmi les questions les plus intéressantes dans le domaine de la catalyse, mais seulement quelques études ont été faites dans ce sens. Puisque la catalyse est gouvernée par l'arrangement des atomes de métal de surface et leurs densités électroniques, une approche plus qu'intéressante serait alors de contrôler tous ces facteurs.

Dans le cas d'une distribution non-uniforme de la phase active, il a été trouvé qu'avec la modulation des concentrations des réactants ou de la température du fluide extra-granulaire, la position optimale des sites actifs, donnée toujours par la fonction delta de Dirac, changeait en fonction du temps (Andreev, 1998, 1999). La réalisation d'un tel contrôle du profil de l'activité catalytique peut être accomplie avec l'aide d'un champ électromagnétique (Abramova et al. 1984; Bonch-Bruevich et al, 1990, 1993, 1994) ou par des ultrasons (Andreev et al. 1997, 2004). Dans ces travaux, le développement de tels matériaux, avec des propriétés de surface contrôlées, a été considéré. Il est supposé que de tels matériaux pouvaient reconstruire la structure de leurs surfaces dépendamment des conditions régnautes et des excitations extérieures. Cette reconstruction peut être une interaction adéquate du matériau avec son milieu extérieur. Par ailleurs, les phénomènes induits par un Laser de faible énergie ont été étudié dans ces travaux théoriques et expérimentaux. Le résultat principal, est que l'interaction latérale des dipôles induits, crée une migration de surface, des particules adsorbées, dans la direction radiale, en dehors de la zone éclairée, avec formation d'un cratère; ou au contraire une migration des particules adsorbées vers l'intérieur de la zone éclairée avec formation d'un mont. Le sens de cette migration dépend donc de la nature de la source du Laser utilisé.

Il est à noter que le travail de référence dans ce domaine de contrôle de l'activité catalytique est celui réalisé par Abramova et al. (1984). Ce groupe de chercheurs a trouvé que l'éclairage de la surface d'un isolant transparent affecte sensiblement l'état d'adsorption des atomes de métal. Cet effet athermique est destiné pour réaliser un contrôle optique de l'adsorption des

atomes de métal.

Tous les travaux qui ont suivi parlent du même effet de photo-désorption. On cite par exemple le travail de Chakarov et al. (1994), où ils ont observé expérimentalement la photo-désorption des atomes de Potassium (K) sur une surface de graphite. Les travaux réalisés par Bonch-Bruevich et al. (1990, 1993), sur les processus photo-stimulés de détachement des atomes de sodium sur une surface de saphir.

II.2. Opérations et fonctionnement périodiques

II.2.1. Introduction

La possibilité d'augmenter la productivité d'un réacteur chimique, grâce à une variation cyclique forcée des paramètres réactionnels, tels que la concentration des réactants ou la température, a été envisagée dès la fin des années 70. Les effets positifs prévus théoriquement ont pu être validés expérimentalement dans le cas d'une variation forcée de la concentration. Pour la modulation de la température, on n'a pas pu vérifier cet effet à cause de la grande inertie thermique des réacteurs conventionnels utilisés. En utilisant ces réacteurs, il était impossible de créer des variations cycliques de température ayant une fréquence suffisante. Les réacteurs micro-structurés possèdent une inertie thermique très réduite et permettent, de ce fait, de créer des variations périodiques de la température avec une amplitude qui va jusqu'à 100 K et une fréquence variant de 0.1 à 4 Hz. Cette propriété, couplée à la possibilité d'introduire un composé catalytique à l'intérieur de ces réacteurs, les rend idéaux pour étudier les effets d'une variation cyclique rapide de la température sur le comportement d'une réaction catalytique.

Le fonctionnement périodique des procédés chimiques, et spécialement des réacteurs chimiques, a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans les 40 dernières années : Horn & Lin (1967); Chang & Bankoff (1968); Bailey & Horn (1971); Renken (1972); Kim & Hulburt (1972); Hansen & Jorgensen (1974); Bailey (1974, 1977); Matros (1977, 1985, 1987 et 1996); Noldus (1977); Briggs et al. (1978); Lee & Bailey (1980); Lee et al. (1980); Sincic and Bailey, 1980; Watanabe *et al.*, 1981, 1982, 1990; Schädlich et al. (1983); Nappi et al. (1985); Matros & Chumachenko (1986); Kevrekidis et al. (1986); Hoffmann & Schädlich, 1986; Matros & Zagoruiko (1987); Haure et al. (1989); Sterman and Ydstie, 1990a, b, 1991; Manfred et al. (1992); Chanchlani et al. (1994); Siveston et al. (1995); Andreev et al. 1995; Gabarain et al. (1997); Silveston (1998); Rouge & Renken (2001b); Jaree et al. (2003a);

Silveston & Hudgins (2004); Carlsson et al. (2004); Aida & Silveston (2005). Dans chacune de ces études, la modulation forcée des concentrations (régime transitoire créé) a été utilisée pour améliorer la conversion et/ou la productivité.

Vu la relation exponentielle de la constante de vitesse cinétique avec la température, les chercheurs ont trouvé qu'il était très intéressant d'exploiter cette relation en modulant la température afin d'avoir une amélioration des performances catalytiques. Ce mode de perturbation a été discuté par Horn and Lin (1967), Denis & Kabel (1970), Dorawala & Douglas (1971), Bailey et al. (1971). Un petit calcul simple montre que la perturbation symétrique de 10 °C de la température d'un réacteur opérant à 500°C donne une amélioration de 7% de la cinétique de la réaction ayant une faible énergie d'activation (83.6 kJ/mol); et 266% d'amélioration dans le cas d'une réaction avec une grande énergie d'activation (418 kJ/mol) (Silveston & Hudgins, 2004). La variation cyclique de la température a été réalisée en simulation par Kim & Hulburt (1972). Ces auteurs ont examiné simultanément la modulation de la concentration, du débit d'alimentation et de la température. Ils concluent que l'amélioration obtenue est en grande partie le résultat de la modulation de la température. Cependant, il existe un nombre très limité d'études expérimentales qui évaluent l'effet de la variation cyclique de la température sur les performances des réactions hétérogènes. Ceci est à cause de la difficulté de mettre en pratique une telle démarche. Abdul-Kareem et al. (1980), ont examiné expérimentalement cet effet sur l'oxydation du CO dans un procédé utilisant un catalyseur V_2O_5 . Lee et al. (1980) ont examiné l'effet de la modulation de la température du fluide de refroidissement d'un réacteur CSTR pour vérifier les résultats obtenus en simulation. L'amélioration qu'ils obtiennent était de 3% maximum. Ils concluent que cette technique était inefficace pour les réacteurs CSTR contrairement aux résultats de la simulation.

Après un arrêt de presque 20 ans, la modulation de la température est soudain devenue une technique d'actualité dès qu'on a développé des microréacteurs avec chauffage rapide et une faible inertie thermique (Rouge & Renken, 2001a, b; Alepee et al. 2000).

Brandner et al. (2001), ont réalisé l'une des premières études sur l'application de la modulation de la température dans le cas des microréacteurs. Ils ont développé un microréacteur équipé d'un chauffage électrique et un élément de refroidissement (sous forme de conduite transportant un fluide froid). Ils ont pu réaliser une variation d'une amplitude de 100 K avec un temps de cycle (période) de 5s. L'énergie électrique consommée pour cette opération était de 1675 W.

Plus récemment, Jensen et al. (2006) ont travaillé sur un nouveau microréacteur, qui peut

réaliser une variation cyclique d'une amplitude de 65K avec une fréquence de 1.2 Hz. Ces microréacteurs ont été utilisés pour examiner l'oxydation du monoxyde de carbone. Il a été prouvé que cette réaction avait un rendement supérieur quand elle était conduite en régime périodique (Luther et al. 2006c; Jensen et al. 2006; Sotowa et al. 2008).

D'une façon générale, ces études traitent deux questions très importantes:

- Peut-on améliorer les performances d'une opération, d'habitude mise en œuvre dans des conditions stationnaires optimales, par la création d'un régime non-stationnaire périodique (régime transitoire)?
- Comment exploiter d'une manière optimale le potentiel de cette approche ?

Ces problèmes ont été analysés, sur la base d'un critère de contrôle approprié, utilisant le principe du maximum de Pontryagin et l'analyse "*relaxed steady-state*" (Horn et Lin, 1967; Bailey & Horn, 1971; Douglas, 1967). La condition de l'état stationnaire a été utilisée comme état de référence pour l'évaluation de l'opération périodique optimale.

II.2.2. Fonctionnement périodique

Tout réacteur catalytique hétérogène dans lequel le catalyseur est régénéré *in situ* est considéré comme opérant périodiquement. Les réacteurs dans lesquels le catalyseur est retiré pour être régénéré ou remplacé périodiquement, ont beaucoup de ressemblances avec les opérations périodiques. Normalement, la durée de la période ou le cycle de l'opération impliquant une régénération du catalyseur est mesurée par des jours, mais souvent des mois ou des années. La seule exception est le cas du craquage du gas-oil où la période de régénération est de quelques minutes: Dans de tels cas, le réacteur opère en régime permanent (stationnaire) sur la base d'un temps de séjour (résidence) des réactifs dans le système. Pour le craquage du gas-oil, il est généralement admis que le régime est quasi-stationnaire.

Si on parle de fonctionnement périodique, le système réactionnel est transitoire à tout moment ce qui est très différent des systèmes avec régénération du catalyseur dans lesquels l'opération est stationnaire mais cyclique. L'objectif des opérations périodiques est l'amélioration des performances du système catalytique (ces performances ne peuvent être obtenues en régime stationnaire). Pour les réacteurs avec régénération du catalyseur, l'opération cyclique est utilisée afin de restituer le catalyseur ou le régénéré.

Les termes "fonctionnement périodique", "cycling" ou "opération cyclique", "modulation" et "forçage" ou "forçage périodique" sont utilisés interchangeablement, reflétant la grande

gamme de terminologie utilisée dans la littérature courante. Tous ces termes font référence à une opération dans laquelle une variable d'entrée ou plusieurs dans un réacteur chimique varient avec le temps, mais de façon à ce que cette variable se reproduise identiquement après une période T .

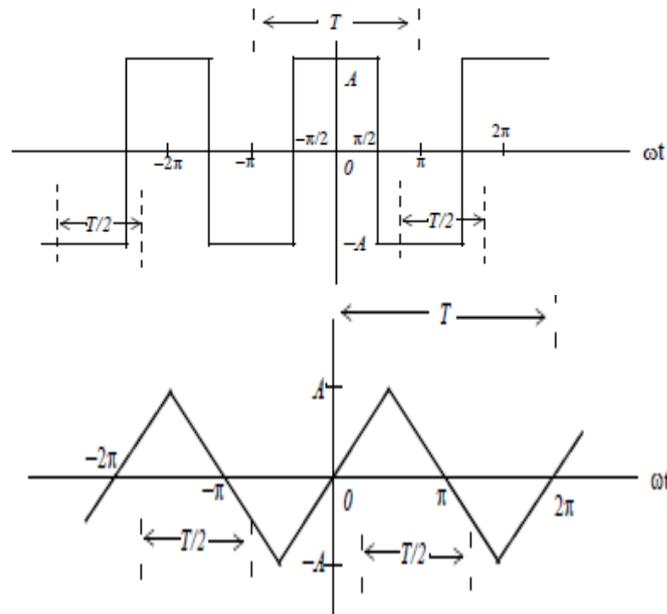


Figure 8. Quelques exemples de variation des variables d'entrée

La Figure 8 donne des exemples de variations périodiques qu'on peut imposer aux variables d'entrée du réacteur chimique telles que les concentrations (pressions partielles), la température, les débits volumiques etc.

II.2.3. Modes de fonctionnement périodique

Il est nécessaire de faire la distinction entre les différents types de cycles. Ceci peut se faire en se référant à la structure même du cycle ou encore la réponse caractéristique de la réaction catalytique (temps de relaxation= t_c). Pour une réaction chimique, le régime cinétique stationnaire ne s'établit pas instantanément, mais il est atteint après un certain temps de relaxation appelé aussi **temps de réponse caractéristique** par analogie avec les systèmes électroniques.

Quand on utilise, un forçage avec de longues périodes, i.e., $T \gg t_c$, le réacteur opère dans un régime permanent. La partie transitoire du cycle, $2t_c$, est une fraction négligeable de la période. Bien que l'opération soit périodique, la vitesse de réaction moyenne, \bar{r} sur la période T , est déterminée uniquement en régime stationnaire. Et le terme "mode quasi-stationnaire"

est utilisé.

Le deuxième mode est obtenu pour des petites périodes de perturbation. Dans ce mode, deux situations sont possibles:

- S'il y a mélangeage (*mixing*), comme c'est le cas dans toutes les situations réelles, le cycling d'une variable d'entrée se fait plus facilement. Dans ce cas limite, la réaction ou le système du réacteur se comporte comme s'il était en régime permanent avec des conditions opératoires représentées par la moyenne des entrées forcées sur toute la période du cycle. Cette situation survient avec les réacteurs à recyclage ou les réacteurs dans lesquels le flux inverse est à grande échelle.
- Si le mélangeage est négligeable, le système approche alors la limite de l'écoulement piston, et l'état est dit "stationnaire relaxé" dans ce cas $t_c \gg T$. Le transport vers la surface du catalyseur, les concentrations de l'adsorbat et la température ne peuvent plus suivre les variations de l'alimentation et deviennent alors indépendantes du temps. Néanmoins, leurs valeurs restent différentes de celles calculées pour le régime stationnaire.

Le régime stationnaire relaxé est largement utilisé dans le traitement analytique des opérations périodiques, par exemple, Bailey (1973, 1977) mais rarement traité dans les études expérimentales.

Entre les deux régimes périodique "rapide" (courte période) et "lent" (longue période), il y a le régime intermédiaire où $t_c \approx T$. C'est ce troisième régime qui reçoit le plus d'attention des chercheurs dans ce domaine. Dans ce troisième cas tout le système réactionnel opère en régime transitoire.

II.2.4. Les objectifs d'une opération périodique

Par rapport à une opération en régime stationnaire, une opération périodique est plus chère et plus compliquée à réaliser pratiquement. Si l'objectif est d'augmenter la conversion, il est préférable alors d'augmenter la taille du réacteur ou d'utiliser plus de catalyseur sans recourir à cette technique avec un coût moindre. Dans de tels cas, le choix d'utiliser une opération périodique est justifié seulement et seulement si l'augmentation de l'activité catalytique est de 100% ou plus. Le but est alors d'augmenter la productivité du produit désiré par l'augmentation de sa vitesse de réaction à un niveau impossible à atteindre dans les conditions stationnaires.

Le choix des opérations périodiques peut être pratique: augmenter les performances du catalyseur (conversion, sélectivité, efficacité, longévité, etc.) ou fondamental : avoir plus d'information sur le mécanisme réactionnel, ou en encore le comportement cinétique en régime non-stationnaire (transitoire) quand le catalyseur sera utilisé dans un réacteur opérant en régime transitoire.

Il y a certains cas où l'augmentation de la conversion est un objectif raisonnable. Par exemple, les réactions mises en œuvre dans des conditions extrêmes de température et/ou de pression, ou avec un catalyseur très cher. En faisant recours à cette technique, On peut économiser le coût relatif à l'augmentation de la taille du réacteur ou le cout du catalyseur qu'il faut ajouter pour avoir plus de conversion. L'amélioration de la capacité de production d'un réacteur déjà existant, peut alors justifier l'utilisation du fonctionnement périodique. Une autre situation intéressante, est quand la conversion est limitée thermodynamiquement. Dans ce cas, on peut faire une séparation en aval et recycler (Briggs et al. 1978).

II.2.5. Les variables modulables en fonctionnement périodique

Les variables d'alimentation du réacteur sont essentiellement les variables sujettes à une perturbation dans le but de créer le régime non-stationnaire. Par ailleurs, ces variables ne sont pas les seules, car il existe quelques procédés qui utilisent la perturbation de la température de refroidissement de l'échangeur de chaleur afin d'améliorer le phénomène de transfert de chaleur.

Tableau II.4: les entrées du réacteur sujettes à la perturbation

Entrée	Commentaire
Débit	Etudiée essentiellement par simulation. Pas prometteuse pour les réacteurs à une seule phase. Très attractive pour les réacteurs à deux-phases
Direction du flux	Cette entrée est étudiée dans le cas d'un réacteur avec flux inverse. Possède plusieurs applications industrielles.
Composition de l'alimentation	La plus étudiée des entrées.
Pression	Très peu étudiée
Température de l'alimentation	Très difficile à mettre en œuvre. Les applications industrielles sont nombreuses. Elle reste l'entrée qui donne le plus de résultats satisfaisants.
Température de refroidissement	Utilisation très limitée

Pour ce qui est la variable la plus étudiée, au moins deux composants sont exigés pour la modulation de la composition. Ceux-ci pourraient être deux réactifs ou un réactif et un non-

réactif (un promoteur ou un inerte). Ce cas limite présente deux options de stratégie :

- Varier simultanément la composition des deux réactifs ;
- Maintenir la composition du premier réactif constante, tout en variant l'autre périodiquement.

Si le système réactionnel possède trois composants (par exemple, trois réactifs), différentes opérations périodiques sont possibles, reflétant plusieurs stratégies de manipulation.

Régime

**Quasi-
stationnaire**

III.1. Introduction

La possibilité d'améliorer les performances d'un pellet catalytique, sous forme de grain, peut être réalisée, artificiellement, en utilisant deux techniques: Créer des conditions non-stationnaires, par le forçage du système : modulation des concentrations des réactants et de la température dans le cœur du fluide externe au pellet catalytique; contrôler l'activité catalytique (Andreev 1998, 1999; Abramova et al. 1984; Bonch-Bruevich et al. 1993).

Dans ce chapitre, on se limitera à l'étude du régime périodique quasi-stationnaire. L'objectif étant de déterminer la distribution optimale des sites actifs comme une fonction du temps qui maximise le coefficient d'efficacité du pellet catalytique, en tout instant, pour une réaction simple, et généraliser après pour une cinétique un peu complexe. Les conditions opératoires sont relatives à un pellet non-isotherme symétrique avec une résistance externe au transfert de matière et de chaleur opérant dans un régime non-stationnaire artificiellement créé.

III.2. Cas d'une réaction simple

III.2.1 Formulation du problème

Considérons le cas d'une réaction chimique simple



Pour une réaction non-isotherme mise en œuvre dans un pellet symétrique avec une distribution non-uniforme de l'élément catalytique actif.

Pour les conditions stationnaires les bilans de masse et de chaleur sont donnés par (Aris, 1975):

$$D_e \frac{1}{x^\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^\alpha \frac{dC}{dx} \right) = a(x) \cdot r(C, T) \quad (2a)$$

$$\lambda_e \frac{1}{x^\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^\alpha \frac{dT}{dx} \right) = -(-\Delta H) \cdot a(x) \cdot r(C, T) \quad (2b)$$

Pour différentes géométries ($\alpha = 0$: un bloc ou une plaque; $\alpha = 1$: cylindre; $\alpha = 2$: sphère).

La fonction de densité $a(x)$, est définie comme étant le rapport entre la constante cinétique locale $k(x)$ et sa valeur intégrale \bar{k} (Corbett & Luss, 1974; Wang & Varma, 1980).

$$a(x) = \frac{k(x)}{\bar{k}} \quad (3)$$

Avec la condition à satisfaire donnée par la relation suivante:

$$\frac{1}{V_p} \int_{V_p} a(x) dV = 1 \quad (4)$$

Et les conditions aux limites:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{à } x = 0 \quad (5a)$$

$$D_e \frac{dC}{dx} = k_C (C_f - C_R) \quad ; \quad \lambda_e \frac{dT}{dx} = h(T_f - T_R) \text{à } x = R \quad (5b)$$

On applique une perturbation périodique sur la concentration et la température extra-granulaires, en supposant que les périodes de variation dans le temps de ces deux variables modulables sont assez larges comparées au temps caractéristique de la catalyse (régime quasi-stationnaire). Les perturbations appliquées doivent vérifier la condition que la moyenne dans le temps de la partie perturbation est nulle. Ceci nous donne des valeurs intégrales pour les paramètres modulables, sur un cycle de période donnée, égales aux valeurs initiales utilisées (régime non-périodique stationnaire). Généralement, l'état de référence est supposé être l'état correspondant aux valeurs calculées par les moyennes sur le temps des conditions du procédé périodique (appelé aussi l'état stationnaire moyenne). Cette définition implique, que la quantité des réactants et la température par unité de temps sont supposées être égales pour le régime périodique et le régime stationnaire.

$$C_{f,i}(t) = \tilde{C}_{f,i} + \hat{C}_{f,i}(t), \quad \int_0^{t_{c1}} \hat{C}_{f,i}(t) dt = 0 \quad (6a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \hat{T}_f(t), \quad \int_0^{t_{c2}} \hat{T}_f(t) dt = 0 \quad (6b)$$

$$P_1 t_{c1} = P_2 t_{c2} = t_c \quad (6c)$$

Ici \tilde{C}_f et \tilde{T}_f sont la concentration du réactant et la température du fluide extra-granulaire dans les conditions stationnaires; P_1 and P_2 sont des nombres entiers entièrement positifs; t_{c1} et t_{c2} sont les périodes de changement des fonctions $\hat{C}_f(t)$ et $\hat{T}_f(t)$.

Pour des simplifications pratiques on suppose que les périodes t_{c1} et t_{c2} sont largement supérieures au temps caractéristique du processus catalytique au sein du pellet catalytique. Par

conséquence, seulement, la concentration du réactant (C_f) et la température (T_f) au sein du fluide extra-granulaire varient avec le temps.

La fonction de perturbation peut être une fonction sinusoïdale, carré ou autre type de signaux discutés dans le chapitre précédent.

Prenons à présent l'exemple du signal sinusoïdal :

$$C_f(t) = \tilde{C}_f + \tilde{C}_f \sigma_1 \sin(\omega t) \quad (7a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \tilde{T}_f \sigma_2 \sin(\omega t) \quad (7b)$$

Où σ_1 and σ_2 sont les amplitudes des fonctions de modulation de la concentration et de la température respectivement, et ω la fréquence de rotation [s^{-1}].

On définit les paramètres adimensionnels suivant :

$$u = \frac{C}{\tilde{C}_f} ; \theta = \frac{T}{\tilde{T}_f} ; s = \frac{x}{R} ; B_{im} = \frac{k_c R}{D_e} ; B_{ih} = \frac{h R}{\lambda_e} ; \phi^2 = \frac{R^2 r(\tilde{C}_f, \tilde{T}_f)}{D_e \tilde{C}_f} ;$$

$$\gamma = \frac{E}{R \tilde{T}_f} ; \beta = \frac{(-\Delta H) D_e \tilde{C}_f}{\lambda_e \tilde{T}_f} ; f(u, \theta) = \frac{r(C, T)}{r(\tilde{C}_f, \tilde{T}_f)} ;$$

Et on réécrit les équations (2a) et (2b) comme suite:

$$\frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial u}{\partial s} \right) = a(s) \phi^2 f(u, \theta) \quad (8a)$$

$$\frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial s} \right) = -a(s) \beta \phi^2 f(u, \theta) \quad (8b)$$

Et les conditions aux limites:

$$\frac{du}{ds} = \frac{d\theta}{ds} = 0 \quad \text{à } s = 0 \quad (9a)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{du}{ds} \right) = B_{im} (1 + \sigma_1 \sin(\omega t) - u_R) \\ \left(\frac{d\theta}{ds} \right) = B_{ih} (1 + \sigma_2 \sin(\omega t) - \theta_R) \end{cases} \text{à } s = 1 \quad (9b)$$

L'équation (4) devient:

$$(\alpha + 1) \int_0^1 a(s) s^\alpha ds = 1 \quad (10)$$

Pour mesurer les effets de la modulation de la température et de la concentration sur les performances catalytiques, la productivité d'un grain de catalyseur est définie par:

$$\eta(t) = (\alpha + 1) \int_0^1 f(u, \theta) a(s) s^\alpha ds \quad (11)$$

Avec l'expression adimensionnelle de la cinétique:

$$f(u, \theta) = u \exp\left(\gamma \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \quad (12)$$

La productivité du régime périodique est donnée par la moyenne sur toute la période t_c :

$$\bar{\eta} = \eta_{moy} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \eta(t) dt \quad (13)$$

Selon l'équation (13), il y a amélioration, seulement et seulement si le rapport $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)}$ est supérieur à 1.

III.2.2. procédure numérique

La procédure numérique consiste à déterminer la valeur de la distribution de l'activité $a(s)$, qui tout en maximisant l'index de performance donné par la relation (11), satisfait la contrainte (10) et les équations de réaction-diffusion (8a, 8b).

La technique de résolution numérique est basée sur la méthode de **collocation orthogonale** (Finlayson, 1980; Villadsen & Michelsen, 1978) avec des polynômes orthogonaux donnés en s^2 (s : est la variable indépendante de l'équation différentielle). Ceci est justifié par le fait de la symétrie des profils de concentration et de température. Cette méthode permet de réduire le système d'équations différentielles (8a et 8b) en un système d'équations algébriques non-linéaires.

$$\sum_{j=1}^{NC+1} B(i, j) u(j) = a(i) \phi^2 f(u_i, \theta_i) \quad (14a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} B(i, j) \theta(j) = -\beta a(i) \phi^2 f(u_i, \theta_i) \quad (14b)$$

Avec $i = 1, NC$

A partir de l'équation (9b) on calcule $u_R(u_{NC+1})$ et $\theta_R(\theta_{NC+1})$.

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j)u(j) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin \left(2\pi \frac{t}{t_c} \right) - u(NC + 1) \right) \quad (15a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j)\theta(j) = B_{ih} \left(1 + \sigma_2 \sin \left(2\pi \frac{t}{t_c} \right) - \theta(NC + 1) \right) \quad (15b)$$

Avec B: la matrice de la deuxième dérivée); A: la matrice de la première dérivée. Ces matrices sont données par la méthode de collocation orthogonale dans le cas symétrique (Finlayson, 1980; Villadsen & Michelsen, 1978). NC : le nombre de points de collocation.

La résolution de ce système d'équations algébriques (14a, 14b) utilisant les conditions aux limites (15a, 15b) est faite en faisant appel à l'algorithme de "**Newton-Raphson**". Les valeurs de l'activité catalytique aux points de collocation, inconnues à ce stade de calcul, sont considérées comme des paramètres ajustables du problème d'optimisation. La fonction objective est donnée par la relation (11) qui peut être calculée par la formule quadratique de Gauss-Jacobi avec des points de quadrature coïncidant avec les points de collocation (Villadsen & Michelsen, 1978). Pour l'optimisation, on utilise l'algorithme "**Interior-point**".

Dans la recherche des valeurs de $a(i)$, deux contraintes doivent être satisfaites. La première découle du sens physique de la fonction d'activité (Baratti et al. 1990):

$$a(i) > 0 \quad (16)$$

La deuxième est donnée par l'équation (10), qui en utilisant la formule quadratique de Gauss-Jacobi on obtient (Baratti et al. 1990) :

$$\sum_{i=1}^{NC+1} a(i)w_i = 1 \quad (17)$$

Avec w_i sont fonctions de poids de Lobatto (Baratti et al. 1990).

III.2.3. Résultats et discussion

III.2.3.1 Régime stationnaire

Afin de vérifier la fiabilité de notre modèle, nous l'avons testé dans le cas d'un régime stationnaire en comparant les résultats obtenus avec ceux tirés de la littérature.

La figure 1 montre la variation de la position optimale en fonction des conditions opératoires. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les résultats obtenus par plusieurs auteurs cités dans la littérature détaillée dans le chapitre II.

Néanmoins, ces résultats nous donnent une idée sur la sensibilité du système physique aux différents phénomènes mis en jeu dans de telles opérations.

La position optimale de la phase active est très sensible aux conditions opératoires au sein du pellet catalytique. L'exemple ici est donné par la chaleur de la réaction exprimé par le nombre de Prater β . L'augmentation de l'exothermicité de la réaction traduite par l'augmentation du nombre de Prater, donne un déplacement de la position optimale. Cette augmentation de l'exothermicité de la réaction, crée d'importants gradients de température. De ce fait l'activité catalytique doit être déplacée vers l'intérieur du pellet afin qu'elle puisse maximiser son utilisation des hautes températures dans cette partie du grain catalytique.

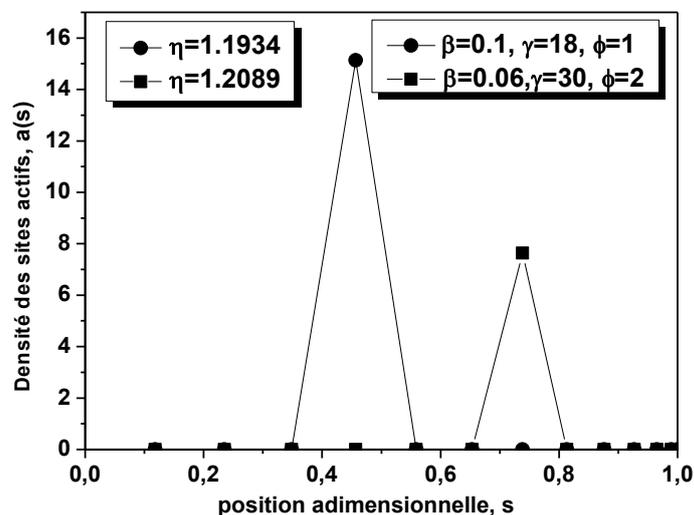


Figure 1. La distribution optimale en régime stationnaire

La figure 2 montre que pour les petites valeurs de ϕ (contrôle cinétique), la distribution optimale est une distribution "jaune-d'œuf". Ceci est caractéristique d'une faible cinétique avec une diffusion très rapide. On doit dans ce cas déplacer notre phase active vers l'intérieur du pellet pour que le rendement soit maximum. Pour les grandes valeurs de ϕ (régime diffusionnel), la réaction est très rapide pour une faible diffusion. L'essentiel de la conversion se fait alors en surface et la meilleure distribution de la phase catalytique active est celle donnée par la distribution "coquille d'œuf".

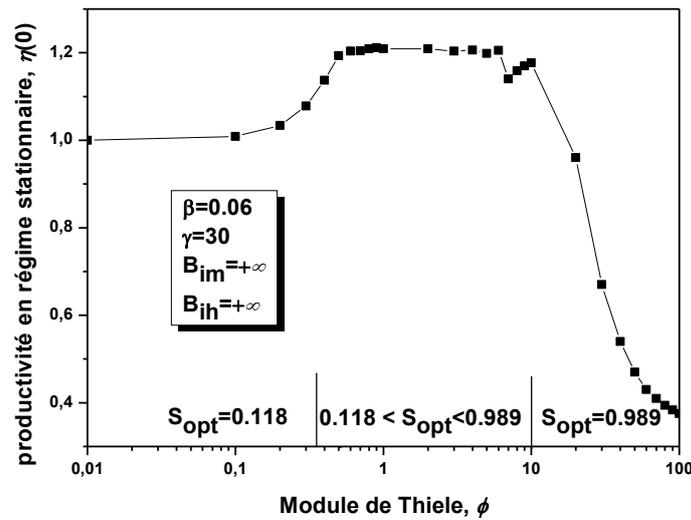


Figure 2. Les effets du module de Thiele sur la productivité en régime stationnaire

III.2.3.2 Régime non-stationnaire artificiellement créé

La figure 3 montre l'influence du forçage de la concentration et de la température sur la productivité pour une période de modulation. Il est évident que la réponse caractéristique est une fonction périodique avec un pic à $t = t_c/4$ ce qui correspond au point où la fonction sinus (fonction de perturbation) est égale à 1 où la perturbation est maximale. Comme nous pouvons le voir, la première moitié du graphe est très caractéristique des phénomènes périodiques où on remarque une amélioration des performances avec des rapports $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)} > 1$. Dans la seconde moitié, on remarque qu'il y a au contraire une détérioration des performances ($\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)} < 1$). Si la somme des deux moitiés (la valeur intégrale sur toute la période) si elle est supérieure à 1, cela signifie que nous avons réalisé une amélioration de la productivité du pellet catalytique. La valeur intégrale $\bar{\eta}$ devrait alors être supérieure à la valeur de la productivité en régime stationnaire $\eta(0)$. Si on regarde les figures 4 et 6, on remarque que la valeur moyenne de la productivité (régime non-stationnaire) est supérieure à la valeur de $\eta(0)$ pour pratiquement toutes les valeurs du module de Thiele.

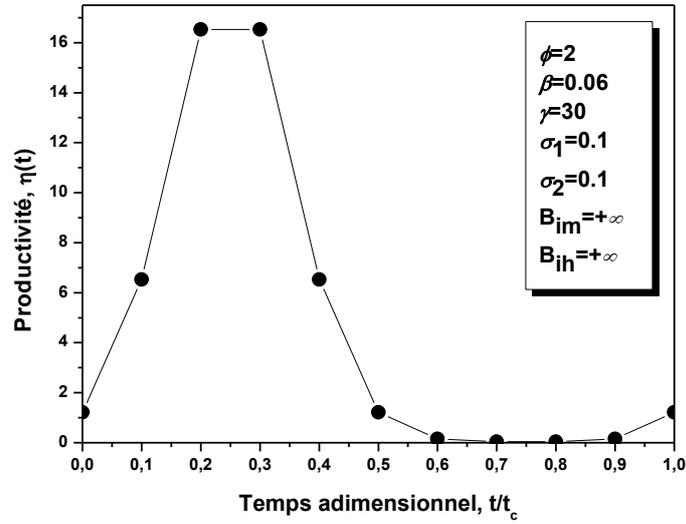


Figure 3. la variation de la productivité catalytique en fonction du temps

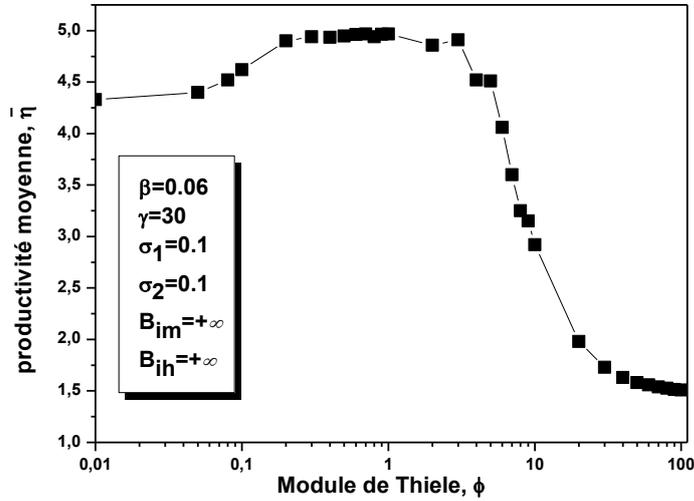


Figure 4. Les effets du module de Thiele sur la productivité

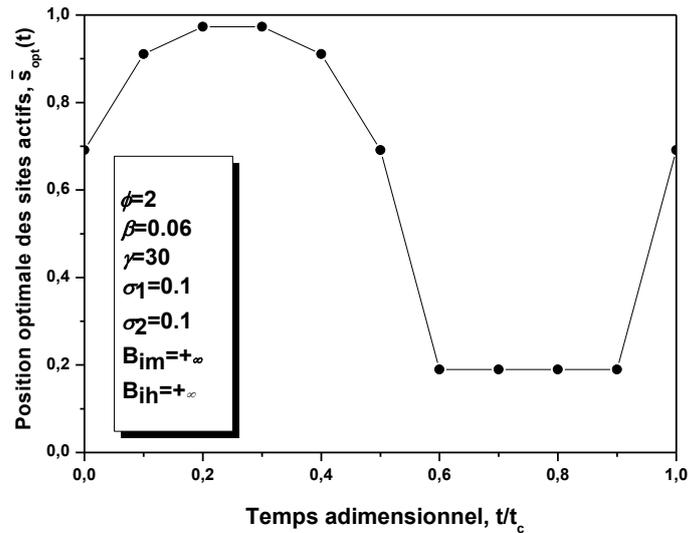


Figure 5. La variation de la distribution optimale en fonction du temps

A partir de la figure 5 on peut tirer les conclusions suivantes:

- Si la température augmente la position optimale se déplace vers la surface;
- Si la température diminue la position optimale se déplace vers le cœur du pellet.

Cette figure montre que le lieu de la position optimale des sites actifs, initialement au point $\bar{s}_{opt} = 0.69$ (dans le cas stationnaire) change de position, avec l'augmentation de la concentration et de la température (la vitesse de la réaction devient plus rapide sous l'effet surtout de l'augmentation de la température), et se déplace vers l'extérieur du pellet (il est inutile d'avoir une distribution uniforme dans ce cas puisque la réaction est rapide et par conséquent, la majeure partie des réactants se consomme à l'entrée du pellet). Avec la diminution de la température, la réaction devient de moins en moins rapide et les phénomènes de diffusion deviennent alors de plus en plus limitant. Comme conséquence directe, le lieu de la position optimale se déplace vers le cœur du pellet. Dans la partie final (phase montante de la température) on remarque le même effet dans la phase une: le lieu de la position optimale se déplace vers l'extérieur du pellet catalytique.

III.2.3.2.1 Effets des différents nombres adimensionnels sur la productivité et la distribution optimale des sites actifs

III.2.3.2.1.1 Effets du module de Thiele

La variation de la productivité en fonction du module de Thiele (Figure 6) montre que les conditions opératoires idéales, sont données pour des modules de Thiele modérés ou intermédiaires entre les deux régimes limites (chimique et diffusionnel).

Dans de telles conditions, l'application d'une telle technique (fonctionnement périodique), donne des résultats assez satisfaisants. Le coefficient d'amélioration (le rapport $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)}$) varie entre des valeurs de 4 et 5, i.e., le catalyseur produit 4 à 5 fois mieux, en régime périodique forcé, qu'en régime stationnaire.

Pour la figure 7, On remarque que pour les faibles valeurs du module de Thiele (réactions lentes avec une forte diffusion intra-particulaire), la position optimale des sites actifs est de type "jaune d'œuf", i.e., toute la masse active est déposée au centre du pellet catalytique. Cette distribution est la meilleure solution pour profiter au mieux de ces conditions de diffusion intra-particulaire. Pour les faibles valeurs de ϕ , la position optimale reste inchangée.

Pour des valeurs de $\phi \in [0.15, 1]$, on remarque que la position optimale change, dans la première moitié de la modulation (entre $t = 0$ et $t = t_c/2$), d'une position "jaune d'œuf" avec $s=0.189$, à une position intermédiaire donnée par le type "blanc d'œuf" avec $s \in [0.69, 0.91]$. Cet effet de déplacement de la position optimale est lié, en grande partie, à l'augmentation de la température dans la première moitié du forçage sinusoïdal.

Pour les valeurs intermédiaires de ϕ ($\phi \in [2, 5]$), la position optimale change entre des positions intermédiaires données par le type "blanc-d'œuf" et des positions limites données par la distribution "coquille d'œuf". Ce résultat est valable pour la première moitié de la période de modulation. Par contre, ce changement se fait entre deux positions qui sont la position "blanc d'œuf" et "jaune d'œuf" dans la deuxième moitié de la période de modulation. Ces changements, du lieu de la position optimale, sont le résultat de l'augmentation ou la diminution de la température. Les effets, de la modulation de la concentration, sur la position optimale, dans la deuxième moitié de la période de modulation, sont assez limités. En regardant la figure 18, on remarque que la diminution de la concentration, dans la deuxième moitié de la période, tend à déplacer le lieu de la position optimale vers l'extérieur du pellet, mais ici on trouve que le changement se fait vers l'intérieur du pellet, ce qui signifie que l'effet lié à la modulation de la température est dominant par rapport à l'effet de la modulation de la concentration. Il est donc celui qui contrôle le déplacement de la position optimale et donc un déplacement vers l'intérieur.

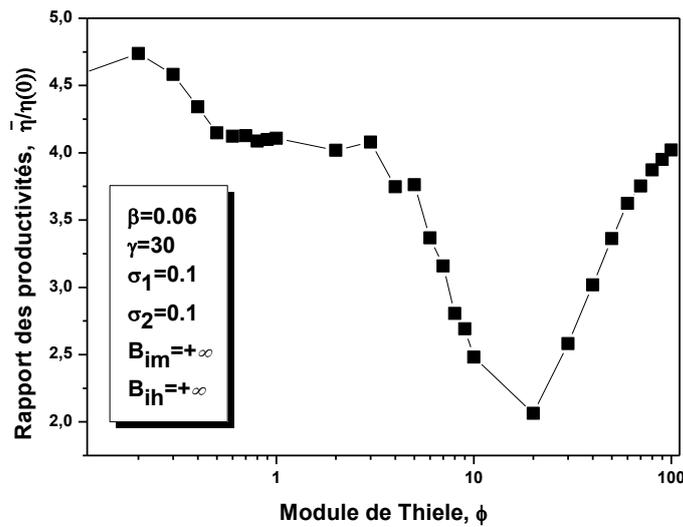


Figure 6. L'amélioration en fonction du module de Thiele

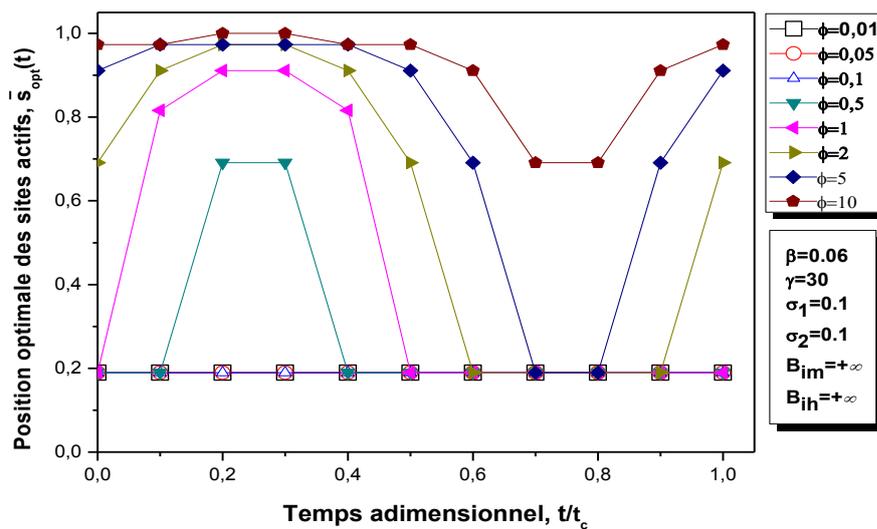


Figure 7. Effets du module de Thiele sur la distribution optimale des sites actifs en régime non-stationnaire

III.2.3.2.1.2 Effets du nombre de Prater, β

Pour éviter tout problème d'instabilité, nous n'allons considérer que les valeurs de β inférieures à 0.15. Pour calculer le nombre de Prater, nous avons utilisé le critère de stabilité de Luss (1971) pour une réaction simple non-isotherme avec transfert de masse et de chaleur, mise en œuvre dans un pellet catalytique symétrique.

Le critère annonce la relation de stabilité suivante :

$$\beta\gamma \leq 4 \left(\frac{B_{im}}{B_{ih}} + \beta \right) \quad (18)$$

Les effets de ce paramètre β sur la productivité sont montrés sur la figure 8. On remarque que l'augmentation de la valeur de β conduit toujours à une amélioration de la productivité. Cet effet est absent, seulement, pour les faibles valeurs de ϕ .

Généralement, l'augmentation de la valeur de β , signifie une augmentation de la chaleur de la réaction, et donc une augmentation de la température intra-granulaire. Ceci joue un rôle favorable dans l'acte catalytique. La production à l'intérieur du pellet catalytique devient plus importante qu'à la surface ce qui donne au final un coefficient d'efficacité supérieur à 1.

La figure 9 montre que l'amélioration ne peut être réalisée qu'à des valeurs intermédiaires de ϕ , et qu'au-delà d'une valeur de $\phi > 1$ cet effet est inversé avec une détérioration des performances catalytiques. Ce résultat est très logique, du fait qu'en augmentant l'exothermicité de la réaction (augmenter β) la cinétique est dans un régime auto-stimulé et que toute perturbation ou excitation externe (par la modulation de la température par exemple) n'amènerai qu'une amélioration assez limitée comparée à l'amélioration qu'on peut obtenir pour des réactions ayant un coefficient β assez faible.

Il est à noter que le rapport des productivités n'est pas sensible à la chaleur de la réaction pour des faibles valeurs de ϕ . Pour les réactions endothermiques ($\beta < 0$), le rapport des productivités est constant (≈ 4.2) quelque soit la valeur de ϕ .

La figure 10, montre, que pour les réactions endothermiques, la distribution optimale des sites actifs est toujours donnée par le type "coquille d'œuf" à n'importe quel temps de modulation, ce qui signifie que pour des réactions endothermiques on n'a pas à contrôler le lieu des sites actifs mais on travaille avec des pellets de distribution fixe. Par contre, pour les réactions exothermiques on doit travailler sous des conditions contrôlées avec déplacement sinusoïdal des sites actifs du catalyseur : dans la première moitié du cycle de modulation on déplace les sites actifs, initialement situés dans un lieu intermédiaire (distribution "blanc d'œuf"), progressivement vers l'extérieur du pellet (distribution "coquille d'œuf") et puis les faire revenir vers la position "blanc d'œuf"; dans la deuxième moitié on déplace les sites actifs progressivement de la position "blanc d'œuf" vers le centre du pellet (distribution "jaune d'œuf") et puis les faire revenir jusqu'à la position "blanc d'œuf".

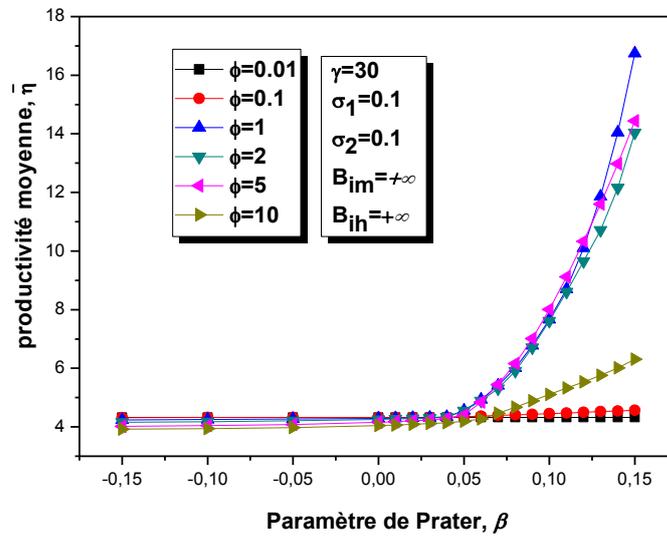


Figure 8. Les effets du paramètre de Prater sur la productivité moyenne

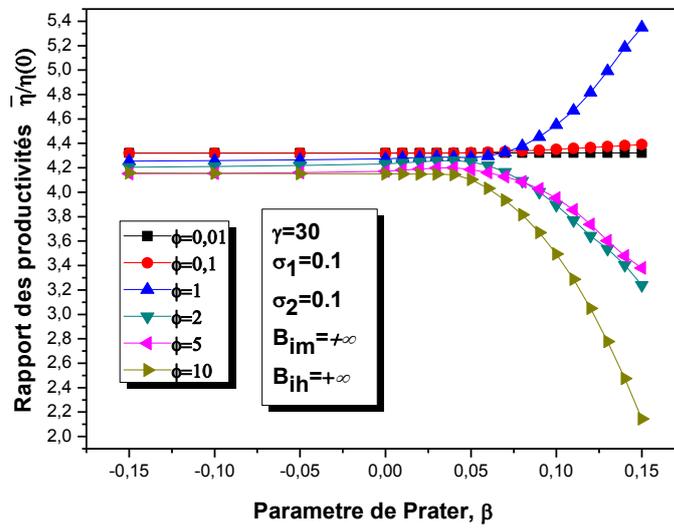


Figure 9. Effets du paramètre de Prater sur le rapport des productivités

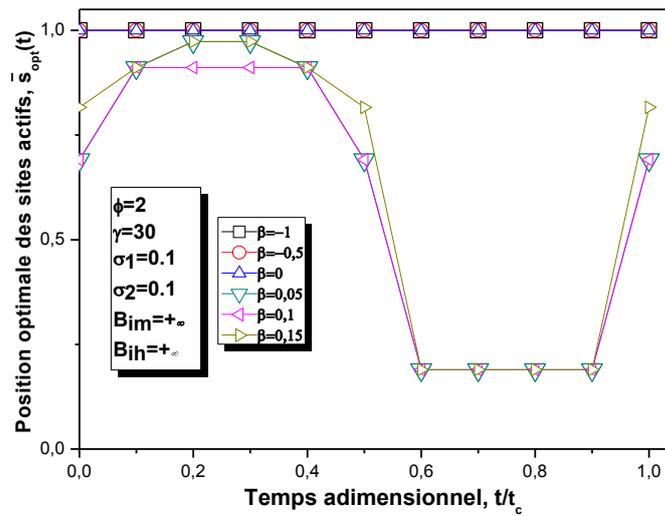


Figure 10. Effets du module de Prater sur la distribution optimale des sites actifs en régime non-stationnaire

III.2.3.2.1.3 Effets du paramètre d'Arrhenius, γ .

D'après les figures 11 et 12, on voit bien que cette technique est très utile, pour des systèmes physiques ayant une grande énergie d'activation (barrière énergétique à franchir pour que les réactants puissent réagir chimiquement). On remarque que l'amélioration, liée à l'application du régime périodique, augmente avec l'énergie d'activation. Les réactions à hautes énergies d'activations (thermodynamiquement, très difficiles à réaliser) ont plus de marge d'amélioration que les réactions de faible énergie d'activation (thermodynamiquement, faciles à réaliser). Ceci est traduit par des rapports de productivités qui augmentent avec la valeur du paramètre γ .

Pour la distribution optimale du catalyseur, la figure 13 montre que pour les réactions de faible énergie d'activation, cette distribution ne change pas avec le temps. Pour les grandes valeurs de l'énergie d'activation, la distribution optimale qui est initialement dans une position intermédiaire "blanc d'œuf" doit être déplacée d'une façon sinusoïdale entre deux positions optimales limites et qui sont les distributions "coquille d'œuf" et "jaune d'œuf".

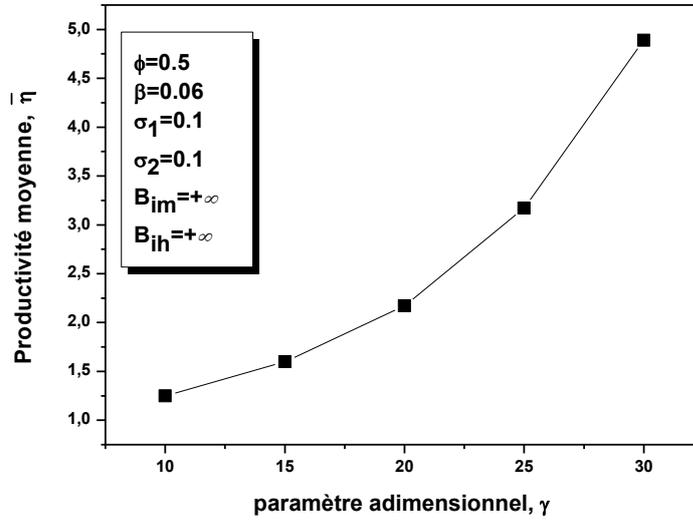


Figure 11. Effets du paramètre γ sur la productivité

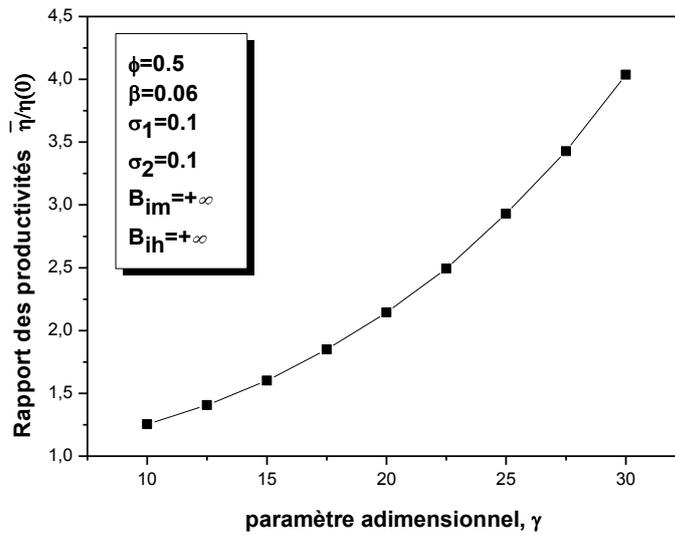


Figure 12. Effets du paramètre γ sur le rapport des productivités

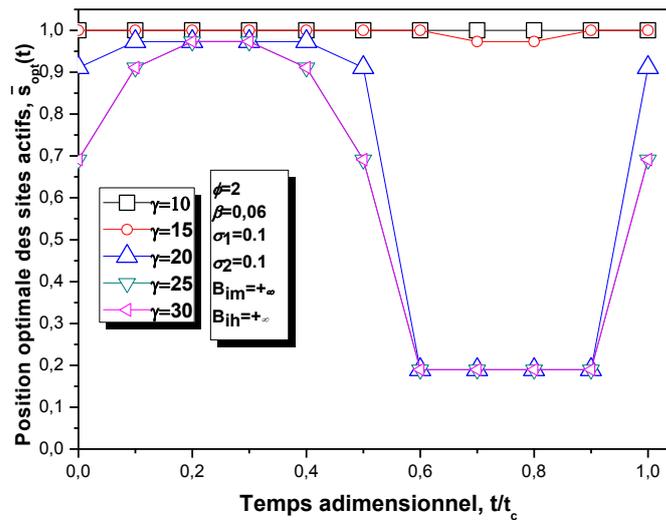


Figure 13. Effets de l'énergie d'activation sur la distribution optimale des sites actifs en régime non-stationnaire

III.2.3.2.1.4 Effets des paramètres de perturbation

Les effets des amplitudes σ_1 et σ_2 sur la productivité catalytique sont représentés sur les figures 14, 15, 16 et 17. La modulation sinusoïdale de la concentration donne une amélioration par rapport au régime stationnaire. Dans le cas de la modulation de la concentration, l'amélioration obtenue, n'est pas vraiment importante (fig. 14 et 15). La modulation de la température donne des productivités quelques dizaines de fois plus importantes que celle calculées pour un régime stationnaire (fig. 16, 17).

La figure 18, montre l'effet de la modulation de la concentration, sur la distribution optimale, pour une température constante. On remarque que dans la deuxième moitié de la période de modulation, la position optimale doit être déplacée progressivement vers l'extérieur du pellet jusqu'à $t = 3t_c/4$ au fur et à mesure que la concentration diminue sous l'effet de la modulation; puis la faire revenir à sa position initiale pendant la phase où la concentration augmente à nouveau entre $t = 3t_c/4$ et t_c .

Pour la modulation de la température du fluide extra-granulaire, le rendement catalytique peut être optimisé, en contrôlant le profil d'activité par déplacement sinusoïdal des sites actifs comme montré sur la figure 19.

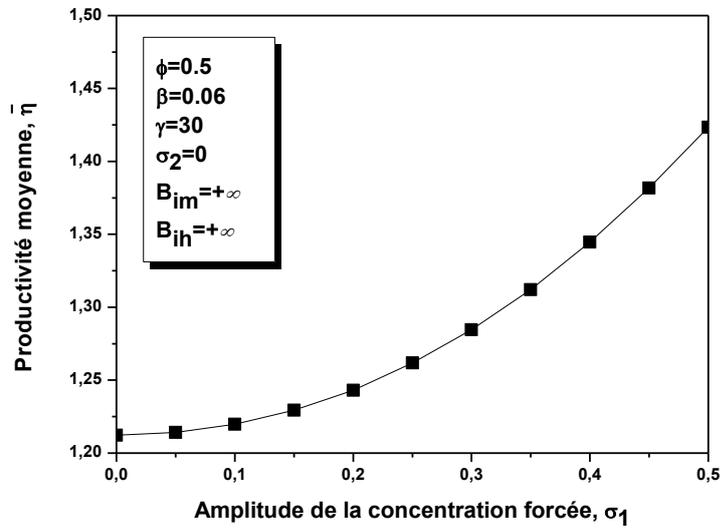


Figure 14. Variation de la productivité moyenne en fonction de σ_1

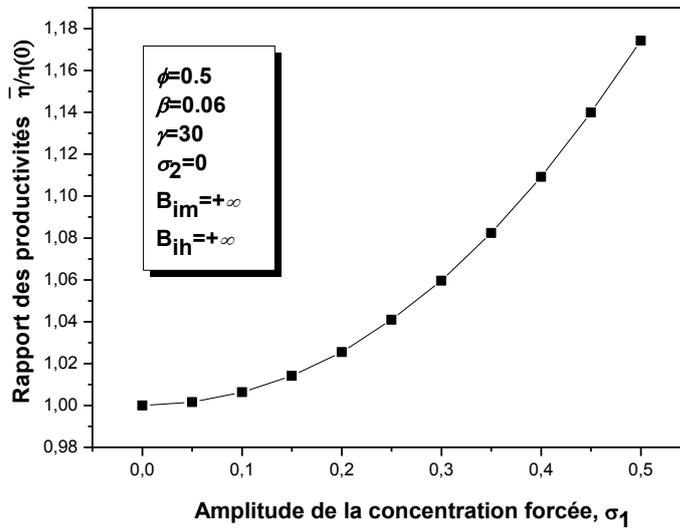


Figure 15. Variation du rapport des productivités en fonction de σ_1

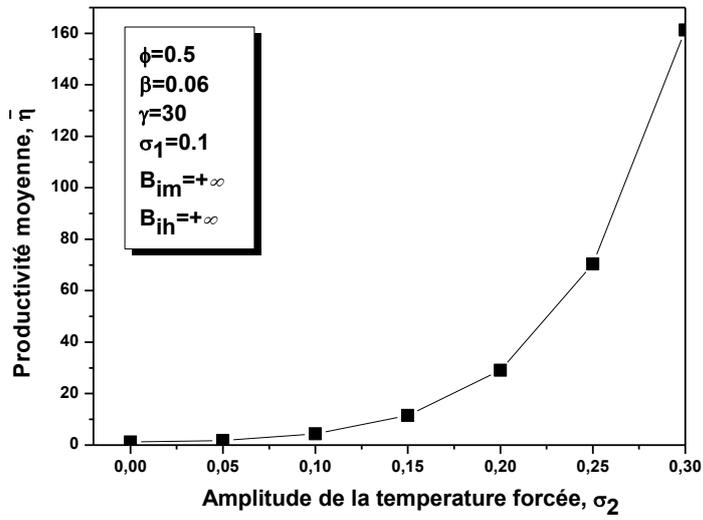


Figure 16. Variation de la productivité moyenne en fonction de σ_2

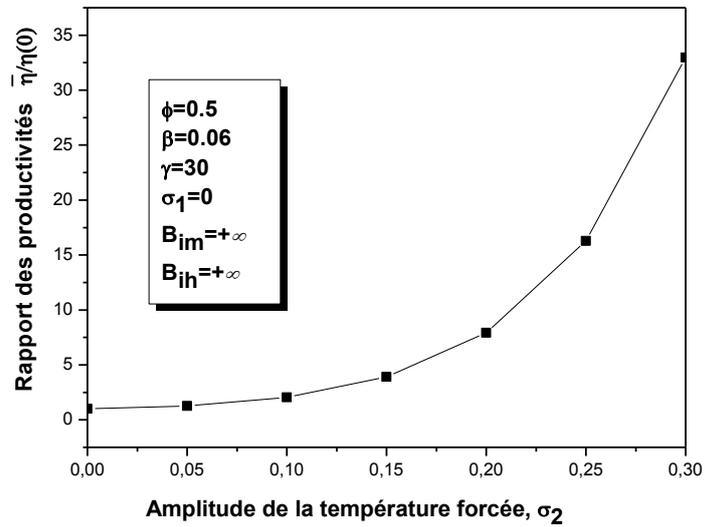


Figure 17. Variation du rapport des productivités en fonction de σ_2

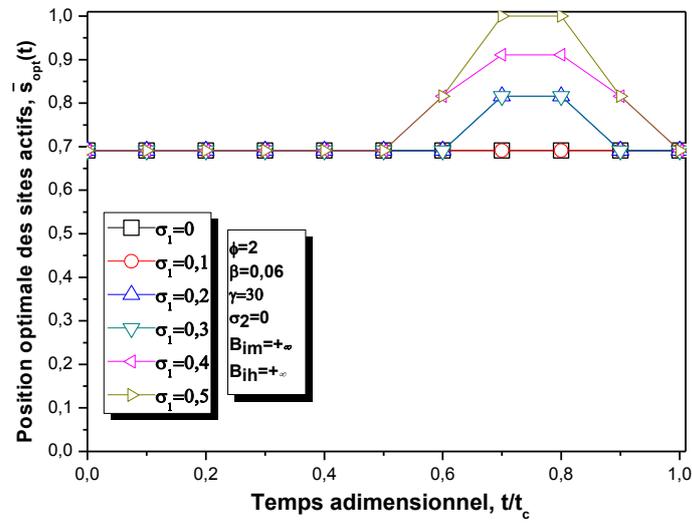


Figure 18. Effets de la modulation de la concentration sur la distribution optimale des sites actifs en régime non-stationnaire

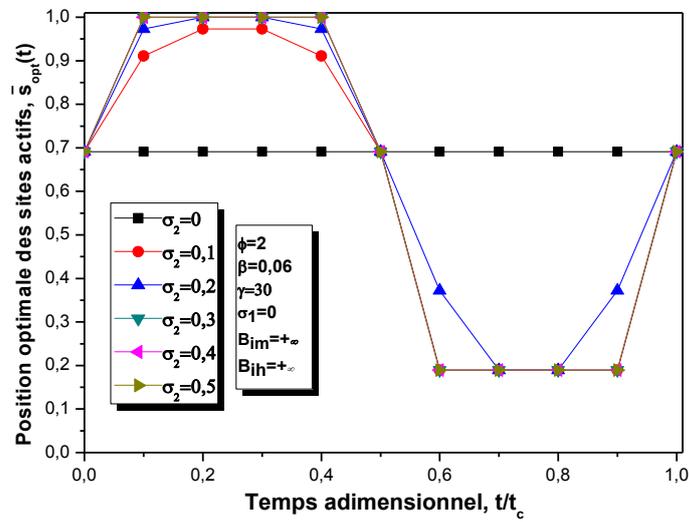


Figure 19. Effets de la modulation de la Température sur la distribution optimale des sites actifs en régime non-stationnaire

III.2.3.2.2. Effets des différentes formes de modulation sur les performances catalytiques

Tableau 1 : Effets des différentes formes de modulation sur les performances catalytiques

Forme du signal	Régime non-stationnaire				Régime stationnaire
	sinus	cosinus	Signal carré	Dent de scie	-
Productivité, $\bar{\eta}$	4.89	4.84	9.41	2.63	1.21

D'après le tableau 1, il est très clair que le signal carré donne les meilleurs résultats.

III.3. Cas d'un système de réactions consécutives-parallèles

III.3.1. Formulation du problème

Considérons à présent le schéma réactionnel suivant



Pour des réactions non-isothermes ayant lieu dans un pellet symétrique avec une distribution non-uniforme de l'élément actif (sites actifs), le bilan de masse et de chaleur, dans les conditions stationnaires, sont donnés par (Aris, 1975):

$$D_{e,i} \frac{1}{x^\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^\alpha \frac{dC_i}{dx} \right) = F_i(C, T) \quad (20a)$$

$$\lambda_e \frac{1}{x^\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^\alpha \frac{dT}{dx} \right) = \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) r_j(C, T) \quad (20b)$$

Les indices (i) pour les constituants A, B, C, and D sont respectivement 1, 2, 3, and 4.

Le paramètre α donne les différentes géométries ($\alpha = 0$ pour un bloc ou une plaque, $\alpha=1$ pour un cylindre, $\alpha = 2$ pour une sphère).

Les cinétiques F_i sont données pour chaque constituant comme suite:

$$F_1 = r_1 + r_3 \quad ; \quad F_2 = r_2 - r_1 \quad ; \quad F_3 = -r_2 \quad ; \quad F_4 = -r_3 \quad (21)$$

On suppose que les cinétiques sont données avec des lois puissances simples:

$$r_i = k_i^0(x) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) C_i \quad (22)$$

La fonction de densité $a(x)$ est définie comme étant le rapport du facteur pré-exponentiel local $k_i^0(x)$ avec sa moyenne sur le volume du pellet \bar{k} (Corbett & Luss, 1974; Wang & Varma, 1980).

$$a(x) = \frac{k_i^0(x)}{\bar{k}_i} \quad (23)$$

La fonction de densité doit satisfaire la condition suivante:

$$\frac{1}{V_p} \int_{V_p} a(x) dV = 1 \quad (24)$$

Les conditions aux limites utilisées sont données par :

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{à } x = 0 \quad (25a)$$

$$D_{e_i} \frac{dC_i}{dx} = k_{c,i}(C_{f,i}(t) - C_{R,i}) ; \quad \lambda_e \frac{dT}{dx} = h(T_f(t) - T_R) \text{ à } x = R \quad (25b)$$

Ici on suppose que la concentration et la température du fluide extra-granulaire varient périodiquement avec le temps, de façon à ce que leurs valeurs moyennes sur la période t_c , soient égales aux valeurs utilisées dans le cas d'un fonctionnement stationnaire.

$$C_{f,i}(t) = \tilde{C}_{f,i} + \hat{C}_{f,i}(t), \quad \int_0^{t_{c1}} \hat{C}_{f,i}(t) dt = 0 \quad (26a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \hat{T}_f(t), \quad \int_0^{t_{c2}} \hat{T}_f(t) dt = 0 \quad (26b)$$

$$P_1 t_{c1} = P_2 t_{c2} = t_c \quad (26c)$$

Avec $\tilde{C}_{f,i}$ et \tilde{T}_f sont les concentrations des réactants et la température au sein du fluide extra-granulaire dans le cas d'un fonctionnement stationnaire; P_1 et P_2 sont des entiers positifs arbitraires; t_{c1} et t_{c2} sont les périodes de changement des fonctions de perturbation, $\hat{C}_{f,i}(t)$ et $\hat{T}_f(t)$.

On suppose que les périodes t_{c1} et t_{c2} sont largement supérieures au temps caractéristique du processus catalytique ayant lieu dans le pellet catalytique (état quasi-stationnaire) (Andreev

1997, 1998, 1999). Donc, seulement les concentrations ($C_{f,i}$) et la température (T_f) du fluide extra-granulaire (équation 7b) varient avec le temps.

Un exemple de fonctions de modulation (équations 26a et 26b) est donné par la fonction sinus:

$$C_{f,i}(t) = \tilde{C}_{f,i} + \tilde{C}_{f,i}\sigma_1 \sin(\omega t) \quad (27a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \tilde{T}_f\sigma_2 \sin(\omega t) \quad (27b)$$

Avec σ_1 et σ_2 les amplitudes des fonctions de perturbation; ω est la fréquence de rotation [s^{-1}].

On introduit les paramètres adimensionnels suivants:

$$u_i = \frac{C_i}{\tilde{C}_{f,i}} ; \theta = \frac{T}{\tilde{T}_f} ; s = \frac{x}{R} ; B_{im,i} = \frac{k_{c,i}R}{D_{e,i}} ; B_{ih} = \frac{hR}{\lambda_e} ;$$

$$\phi_i^2 = \frac{R^2 k_{i,f}}{D_{e,i}} ; \gamma_i = \frac{E_i}{R\tilde{T}_f} ; k_{i,f} = \bar{k}_i \exp\left(-\frac{E_i}{R\tilde{T}_f}\right) ;$$

$$\beta_j = \frac{(-\Delta H_j)D_{e,j}\tilde{C}_{f,j}}{\lambda_e\tilde{T}_f} \text{ avec } j = 1,2 ; \beta_3 = \frac{(-\Delta H_3)D_{e,1}\tilde{C}_{f,1}}{\lambda_e\tilde{T}_f}$$

En remplaçant ces paramètres dans les deux équations (20a) et (20b) on obtient:

$$\frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial u_1}{\partial s} \right) = a(s) \phi_1^2 u_1 \left[\exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] \quad (28a)$$

$$\frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial u_2}{\partial s} \right) = a(s) \left[\phi_2^2 u_2 \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) - \psi \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] \quad (28b)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial s} \right) = \\ & -a(s) \left[\beta_1 \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + \beta_2 \phi_2^2 u_2 \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + K_{31} \beta_3 \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] \end{aligned} \quad (28c)$$

Avec les constantes ψ et K_{31} définies comme:

$$K_{31} = \frac{\bar{k}_3 \exp\left(-\frac{E_3}{R\tilde{T}_f}\right)}{\bar{k}_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R\tilde{T}_f}\right)} ; \psi = \frac{D_{e,1}c_{f,1}}{D_{e,2}c_{f,2}}$$

Les conditions aux limites sont données alors par les équations suivantes:

$$\frac{du_i}{ds} = \frac{d\theta}{ds} = 0 \quad \text{à } s = 0 \quad (29a)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{du_1}{ds}\right) = B_{im,1}(1 + \sigma_1 \sin(\omega t) - u_{1,R}) \\ \left(\frac{du_2}{ds}\right) = B_{im,2}(1 + \sigma_1 \sin(\omega t) - u_{2,R}) \\ \left(\frac{d\theta}{ds}\right) = B_{ih}(1 + \sigma_2 \sin(\omega t) - \theta_R) \end{cases} \quad \text{à } s = 1 \quad (29b)$$

On suppose que $B_{im,1} = B_{im,2} = B_{im}$.

La forme adimensionnelle de l'équation (24) est donnée par:

$$(\alpha + 1) \int_0^1 a(s) s^\alpha ds = 1 \quad (30)$$

Et on définit les paramètres catalytiques respectivement:

Pour l'efficacité (Wu et al. 1990b):

$$\eta = \frac{(\alpha+1)}{1+K_{31}} \int_0^1 a(s) u_1(i) \left[\exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] s^\alpha ds \quad (31a)$$

Et pour la sélectivité (Wu et al. 1990b):

$$S_{21} = \frac{\int_0^1 a(s) \left\{ \phi_2^2 u_2 \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) - \psi \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right\} s^\alpha ds}{\int_0^1 a(s) \phi_1^2 u_1 \left\{ \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right\} s^\alpha ds} \quad (31b)$$

On calcul alors les valeurs moyennes de ces deux paramètres afin de les comparer avec celles calculées dans le cas du fonctionnement stationnaire.

$$\bar{\eta} = \int_0^{t^c} \eta(t) dt \quad ; \quad \bar{S}_{21} = \int_0^{t^c} S_{21}(t) dt \quad (32)$$

Il y a amélioration des performances catalytiques, seulement et seulement si les valeurs moyennes calculées à partir des équations (32) sont supérieures aux valeurs calculées dans le cas d'un fonctionnement stationnaire. Autrement dit, on a une amélioration de l'efficacité si $\bar{\eta}$ est supérieure à $\eta(0)$ (l'efficacité calculée dans les conditions stationnaires); pour la

sélectivité, l'amélioration est obtenue si \bar{S}_{21} est supérieure à $S_{21}(0)$ (la sélectivité calculée dans les conditions stationnaires).

III.3.2. Procédure numérique

La technique de résolution déjà discutée dans le paragraphe III.2, conduit aux équations algébriques suivantes:

$$\sum_{j=1}^{NC+1} B(i,j)u_1(j) = a(i) \phi_1^2 u_1(i) \left\{ \begin{array}{l} \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) + \\ K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) \end{array} \right\} \quad (33a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} B(i,j)u_2(j) = a(i) \left\{ \begin{array}{l} \phi_2^2 u_2(i) \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) - \\ \psi \phi_1^2 u_1(i) \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) \end{array} \right\} \quad (33b)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} B(i,j)\theta(j) = -a(i) \left\{ \begin{array}{l} \beta_1 \phi_1^2 u_1(i) \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) + \\ \beta_2 \phi_2^2 u_2(i) \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) + \\ K_{31} \beta_3 \phi_1^2 u_1(i) \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) \end{array} \right\} \quad (33c)$$

Avec $i = 1, NC$

Le système d'équations (29b) est utilisé pour calculer $u_{1,R}$, $u_{2,R}$ et θ_R données dans la terminologie de la méthode de collocation orthogonale par $u_1(NC + 1)$, $u_2(NC + 1)$, θ_{NC+1} respectivement.

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j)u_1(j) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{t}{t_c}\right) - u_1(NC + 1)\right) \quad (34a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j)u_2(j) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{t}{t_c}\right) - u_2(NC + 1)\right) \quad (34b)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j)\theta(j) = B_{ih} \left(1 + \sigma_2 \sin\left(2\pi \frac{t}{t_c}\right) - \theta(NC + 1)\right) \quad (34c)$$

La résolution de toutes ces équations algébriques (33a, 33b et 33c), avec les conditions aux limites (34a, 34b et 34c), est opérée par la méthode de *Levenberg-Marquardt*. L'optimisation de la fonction objective donnée par l'équation (31a) ou (31b) et évaluée par la formule quadratique de Gauss-Jacobi, est réalisée par un l'algorithme *Interior-point*.

Dans la recherche des valeurs de $a(i)$, deux contraintes doivent être satisfaites. La première découle du sens physique de la fonction d'activité (Baratti et al. 1990):

$$\delta > a(i) > 0 \text{ pour } i = 1, NC + 1 \quad (35)$$

La deuxième est donnée par l'équation (10), qui en utilisant la formule quadratique de Gauss-Jacobi on obtient (Baratti et al. 1990) :

$$\sum_{i=1}^{NC+1} a(i) w_i = \frac{1}{\alpha+1} \quad (36)$$

Avec w_i sont fonctions de poids de Lobatto (Baratti et al. 1990).

III.3.3. Résultats et discussion

III.3.3.1 Effets des nombres de Biot

L'effet du transfert de masse sur les paramètres catalytiques est montré sur la figure 20. L'amélioration de l'efficacité est meilleure pour les faibles valeurs de la résistance au transfert de masse ($B_{im} \rightarrow \infty$). On remarque que la sélectivité reste inchangée ($S_{21}(0) = \overline{S_{21}}$) et semble ne pas être affectée par la modulation de la température et des concentrations des réactants. Pour le transfert de chaleur (Figure 21), comme la valeur de la résistance au transfert thermique augmente (augmentation de nombre de Biot, B_{ih}) on remarque que l'amélioration de l'efficacité passe par un maximum pour des valeurs modérées de la résistance thermique. On pense que travailler dans de telles conditions est très favorable à la maximisation de la production des réactions consécutives-parallèles ayant lieu dans des pellets catalytiques non-isothermes.

Les effets des résistances aux transferts massique et thermique sur le lieu de la distribution optimale des sites actifs (figure 22, 23) sont en accord avec ce qui est rapporté en littérature (Morbidelli & Varma 1982). On trouve qu'à tout moment du temps de modulation, cette position est donnée par la fonction delta de Dirac.

En régime non-stationnaire, d'après les figures 22 et 23, cette position doit être déplacée, à l'intérieur du grain en tout moment de la modulation afin de se mettre dans les conditions d'optimalité données par les équations (31a) et (31b). Cette variation de la position optimale des sites actifs doit se faire de la même manière que la température et les concentrations des réactants au sein du fluide extra-granulaire, i.e. la même fonction de la variation périodique : les figures 22 et 23 montrent que la modulation sinusoïdale donne une variation sinusoïdale du lieu de la position optimale. Cependant, on remarque pour les cas limites du Biot massique ($B_{im} \rightarrow \infty; B_{im} \rightarrow 0$), cette variation n'est pas vraiment sinusoïdale pour la simple raison que numériquement on ne pouvait pas descendre plus profond que la position $s_1=0.189$ ni aller au-delà de la position $s_2=1$ (surface externe). La méthode de collocation orthogonale nous impose des points calculés sur la base d'une condition d'orthogonalité des polynômes utilisés dans l'approximation des variables dépendantes comme la température et les concentrations des réactants, ce qui ne nous donne pas la possibilité de choisir les points qui sont calculés automatiquement. Dans cette technique on peut seulement choisir le nombre de points. Augmenter le nombre de points peut affecter la qualité des résultats et augmenter considérablement le temps de calcul.

Ces résultats montrent que diminuer les limitations diffusionnelles (en augmentant par exemple le rayon du pellet) conduit au fait qu'il faut déplacer la position optimale des sites actifs vers l'intérieur du pellet catalytique.

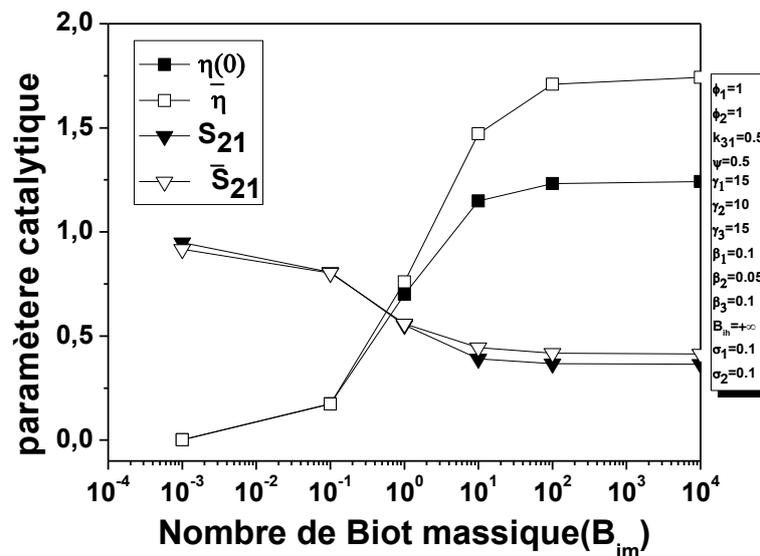


Figure 20. Variations des paramètres catalytiques en fonction du Biot massique

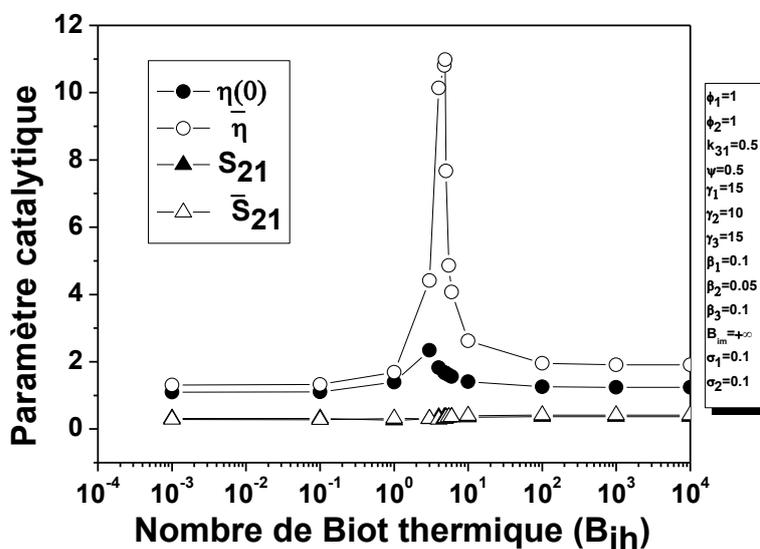


Figure 21. Variations des paramètres catalytiques en fonction du Biot thermique

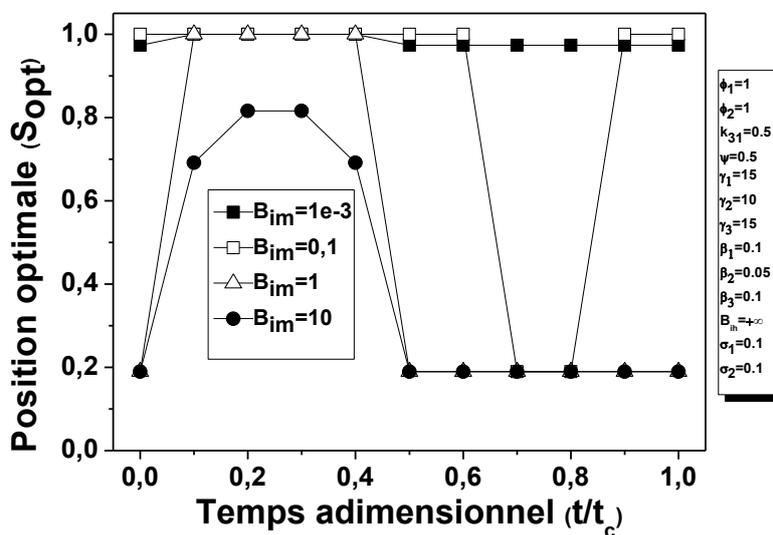


Figure 22. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différents nombres de Biot massique

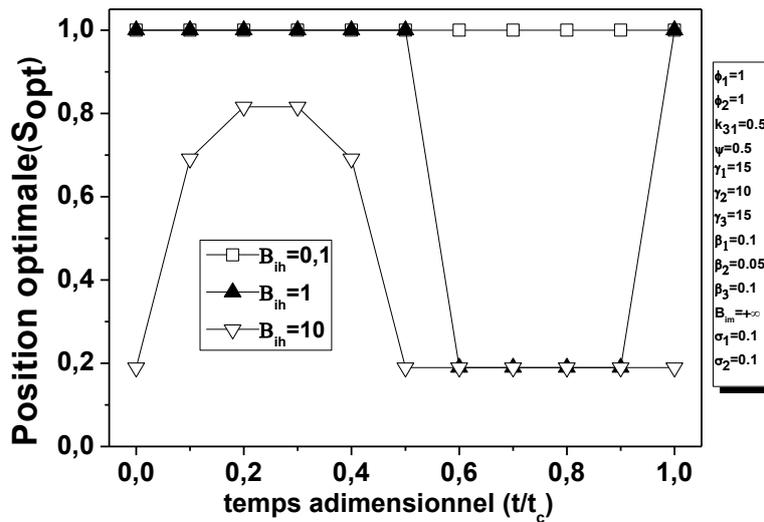


Figure 23. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différents nombres de Biot thermique

III.3.3.2 Effets des paramètres de la modulation

La Figure 24 montre que la modulation sinusoidale des concentrations donne une faible amélioration des performances catalytiques. Par ailleurs, la modulation de la température donne une amélioration, assez importante, de l'efficacité et de la sélectivité (Figure 25). La figure 26 montre qu'une amélioration maximale peut être obtenue en travaillant avec un nombre de Biot, $B_{th}=4.9$.

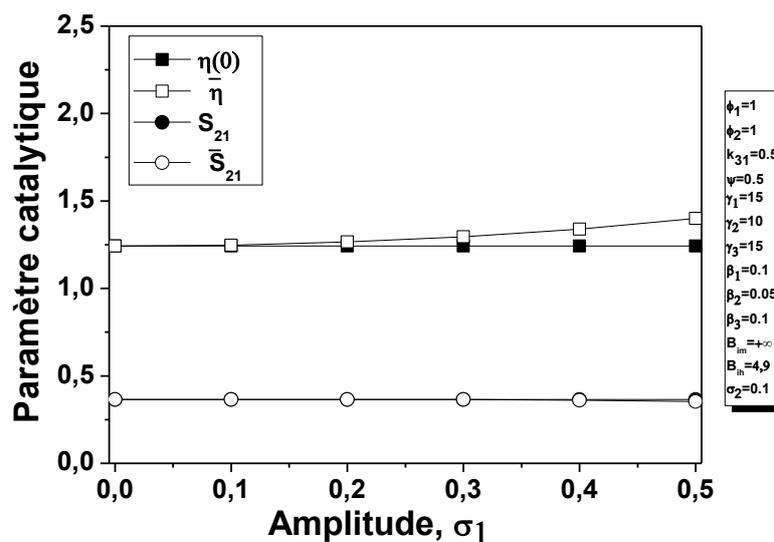


Figure 24. Variations des paramètres catalytiques avec la modulation des concentrations

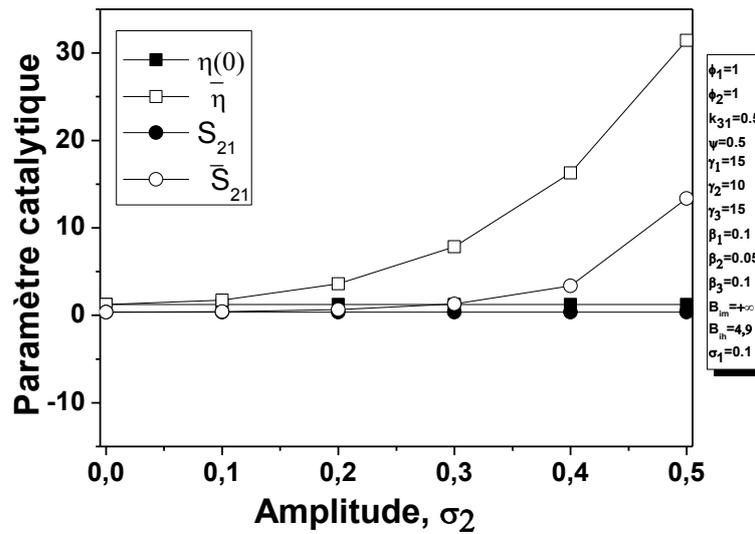
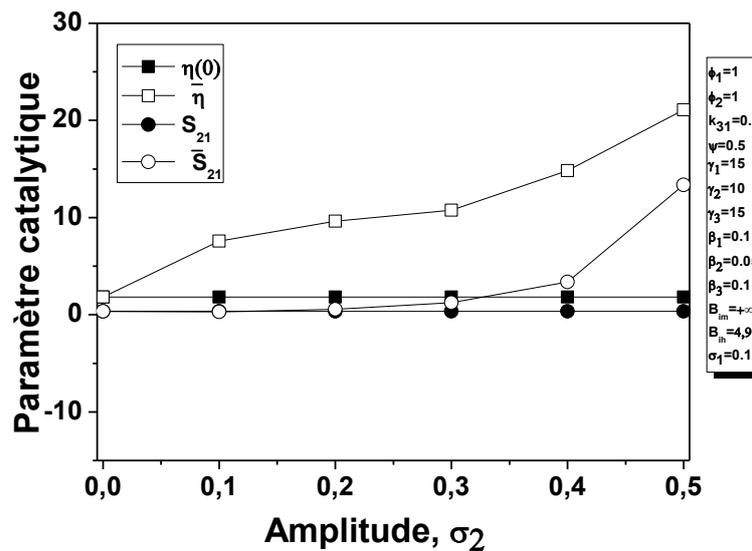


Figure 25. Variations des paramètres catalytiques avec la modulation de la température


 Figure 26. Variations des paramètres catalytiques avec la modulation de la température dans le cas d'un transfert thermique externe fini ($B_{ih} = 4.9$)

Pour la distribution des sites actifs, la Figure 27 montre que la distribution "jaune-d'œuf" est, quel que soit le temps, la distribution optimale pour les faibles amplitudes de changement des concentrations des réactants, σ_1 ($\sigma_1 < 0.4$). Pour $\sigma_1 = 0.4$, et 0.5 , cette position optimale reste inchangée dans la première moitié (comme on l'a déjà expliqué, le problème est numérique puisque normalement cette position se dirige vers l'intérieur si on diminue la concentration mais ici on est arrivé au point le plus profond et donc on ne peut pas aller au delà: limitation liée à la méthode de collocation orthogonale). Dans la deuxième moitié de la période de la

modulation, cette position optimale doit être déplacée progressivement, dans la première moitié, vers l'extérieur du pellet et puis un retour progressif vers la position de départ.

La modulation de la température du fluide extra-granulaire (Figure 28) montre un déplacement de l'activité catalytique vers la surface du pellet avec l'augmentation de la température et un retour vers l'intérieur du pellet avec la diminution de cette température. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la température du fluide extra-granulaire crée un gradient très important de la température au niveau de la surface du pellet. Ce fort gradient de surface donne des cinétiques très rapides et c'est la raison pour laquelle la position de la distribution optimale est située au niveau de la surface du pellet "coquille d'œuf". Dans la deuxième moitié de la période de modulation on remarque qu'avec la température qui diminue par rapport à la température initiale, i.e., les gradients de température sont assez faibles, la position optimale se déplace progressivement vers le cœur du pellet (distribution "jaune-d'œuf").

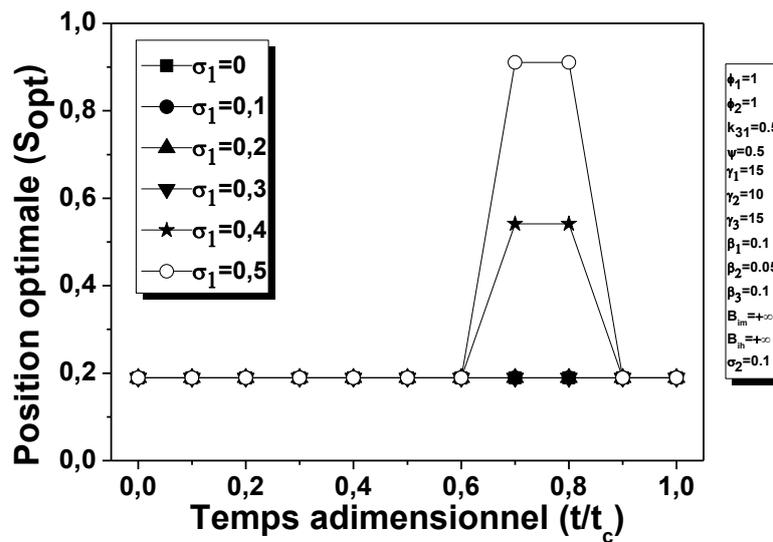


Figure 27. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes amplitudes des concentrations

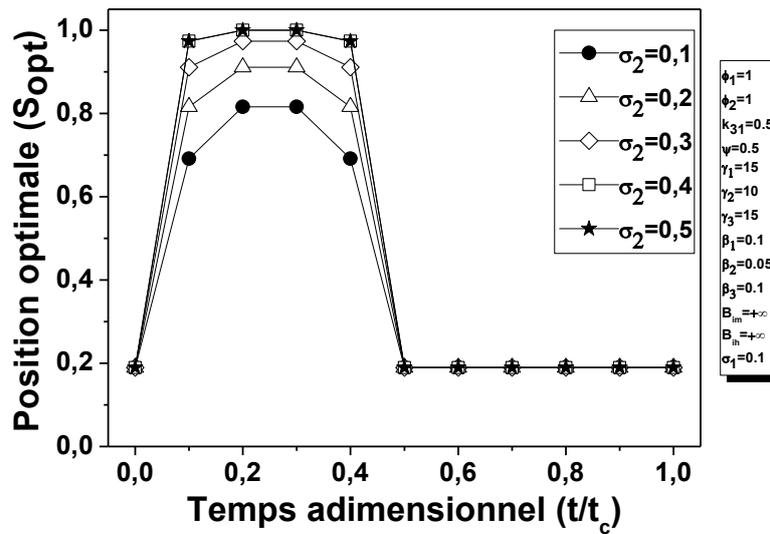


Figure 28. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes amplitudes de température

III.3.3.3 Effets du module de Thiele, ϕ_1

Dans la figure 29, La première remarque à faire est qu'il n'y a pas vraiment d'amélioration de la sélectivité. Par ailleurs, l'amélioration de l'efficacité est obtenue pratiquement pour toutes les valeurs de ϕ_1 . Cette amélioration est constante sur tout le domaine du module de Thiele.

La figure 30 montre que la position optimale varie de la même façon que dans le cas précédent. Pour les grandes valeurs de ϕ_1 , le profil de concentration du réactant A devient plus raide, ce qui est caractéristique d'une réaction rapide, et par voie de conséquence la position optimale est donnée par une distribution "coquille d'œuf". Pour les valeurs modérées de ϕ_1 , dans la première moitié de la période de modulation, la position optimale se déplace progressivement vers la surface du pellet et puis elle fait le déplacement en sens inverse. Dans la deuxième moitié cette position se déplace vers l'intérieur du pellet et puis elle retourne vers sa position initiale. Ceci peut être expliqué par le fait que dans la première période de modulation, le gradient de température, à la surface du pellet catalytique, devient très important. Le profil "coquille d'œuf" est donc celui qui optimise les performances catalytiques. Dans la deuxième moitié, avec une fonction sinus négative, le gradient de température est modéré ce qui donne une distribution optimale de type "jaune d'œuf". Pour les faibles valeurs de ϕ_1 , quelque soit le temps de modulation, le profil "jaune d'œuf" est optimal

parce que le gradient des concentrations étant négligeable c'est le gradient de température qui domine donnant une distribution optimale de l'activité catalytique de ce type.

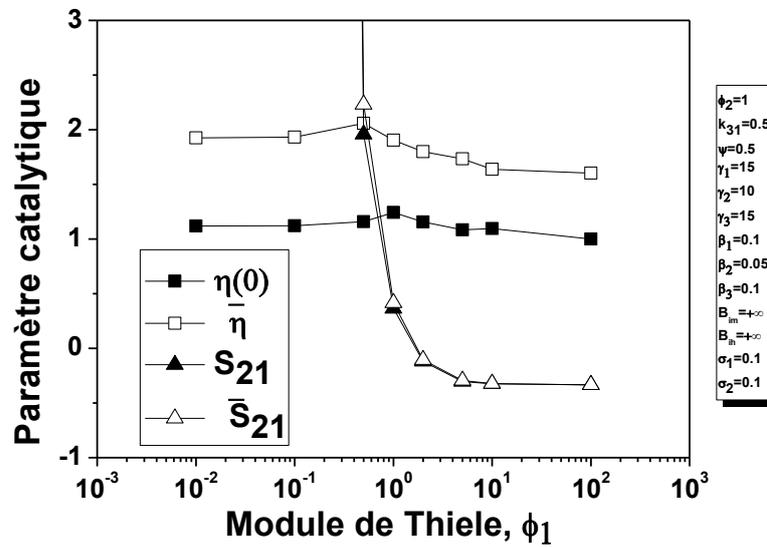


Figure 29. Variations des paramètres catalytiques avec le module de Thiele

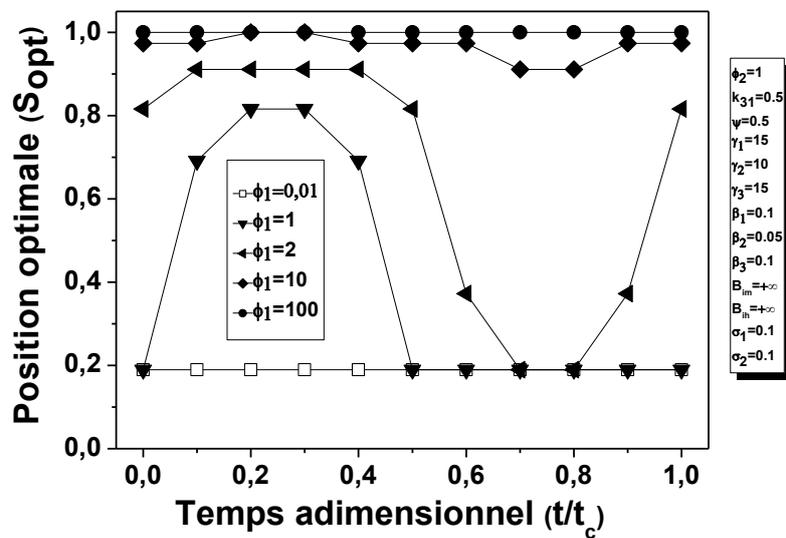


Figure 30. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différents modules de Thiele

Pratiquement, ce n'est pas possible de considérer toutes les valeurs de ϕ_2 et k_{31} . On prend alors une valeur égale à l'unité, et pour les mêmes raisons on prend $k_{31} = 0.5$.

III.3.3.4 Effets des nombres de Prater, β_i

Il est possible d'avoir une amélioration de l'efficacité catalytique, pratiquement pour toutes les valeurs des nombres de Prater excepté pour les cas $\beta_1 \in [0.37, 0.5]$, $\beta_2 \in [0.3, 0.54]$, $\beta_3 \in [0.64, 0.93]$. Les figures 31, 32 et 33 montrent cette amélioration de l'efficacité, par l'application de la technique de modulation, et pour différentes valeurs des nombres de Prater. On a trouvé que la sélectivité restait inchangée, dans tous les cas étudiés ici.

Pour les réactions endothermiques (nombre de Prater négatif), la distribution "coquille d'œuf" est toujours la distribution optimale (Figures 34, 35 et 36). Pour des nombres de Prater intermédiaires ($0 < \beta_i < 0.5$), i.e., les réactions ont une exothermicité moyenne, la distribution optimale est donnée par le type "jaune d'œuf". Ceci est parce que le profil d'activité "jaune d'œuf" maximise le gradient de température intra-granulaire ce qui donne des facteurs d'efficacité plus importants (Figures 31, 32 et 33). Sous des conditions non-stationnaires créées, dans la première partie du cycle des perturbations, la distribution optimale doit être déplacée sinusoidalement de la position initiale jusqu'à la surface et puis vers le cœur du pellet pour en fin revenir à la position initiale.

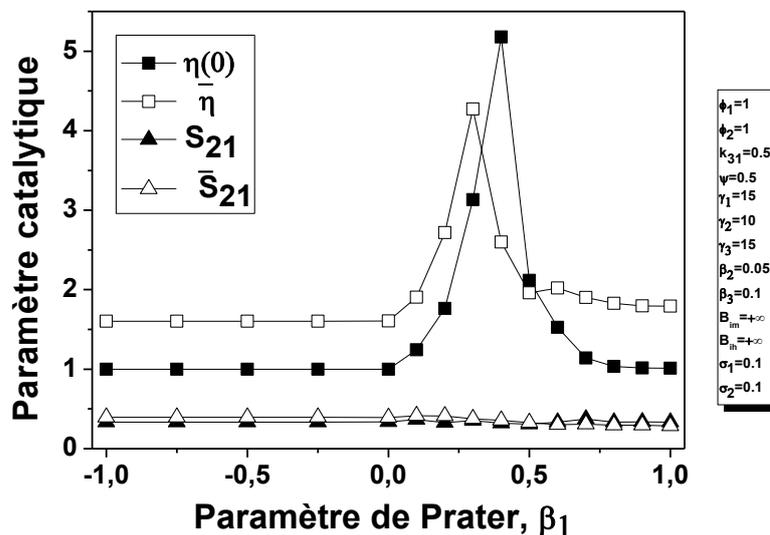


Figure 31. Variations des paramètres catalytiques avec le paramètre de Prater β_1

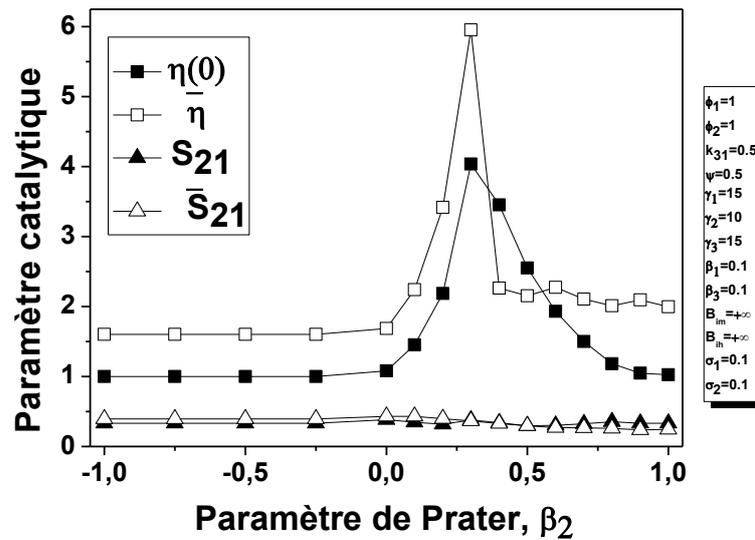


Figure 32. Variations des paramètres catalytiques avec le paramètre de Prater β_2

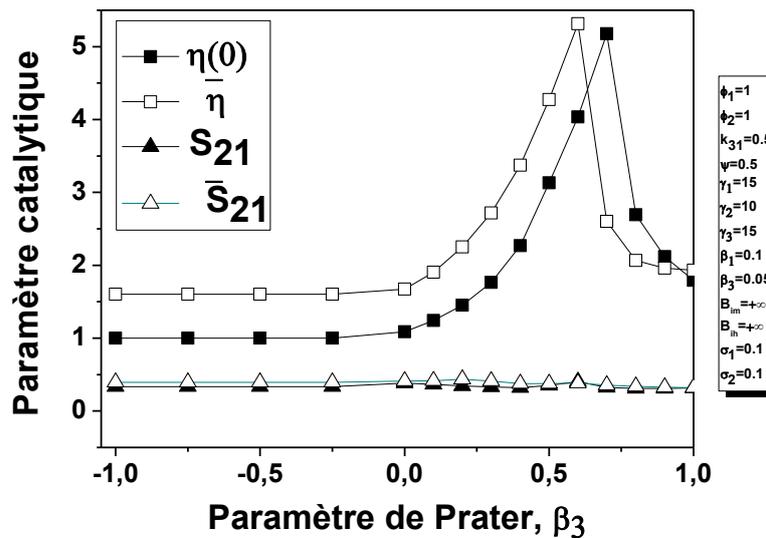


Figure 33. Variations des paramètres catalytiques avec le paramètre de Prater β_3

Pour les grands nombres de Prater, les figures 34, 35 et 36 montrent que le lieu de la position optimale se déplace vers la surface à cause du gradient de température assez sévère. Pour ce cas précis, pratiquement tous les réactifs sont consommés à la surface. La logique est alors, d'avoir une position optimale des sites actifs donnée par le type "coquille d'œuf". Le même phénomène se produit avec la modulation de la température du fluide extra-granulaire. Avec l'augmentation de la température dans la première moitié du cycle, la position optimale est donnée en surface, Mais la diminution de cette température donne lieu à un déplacement vers l'intérieur. Dans la deuxième moitié on remarque la même chose en fonction de la fonction

sinus, car s'il y a augmentation de la température on a un déplacement vers l'extérieur et la diminution de la température déplace cette position vers l'intérieur. Dans cette deuxième moitié, quand on diminue la température, le gradient de température devient assez modéré, et la position optimale se déplace alors vers le cœur du pellet catalytique.

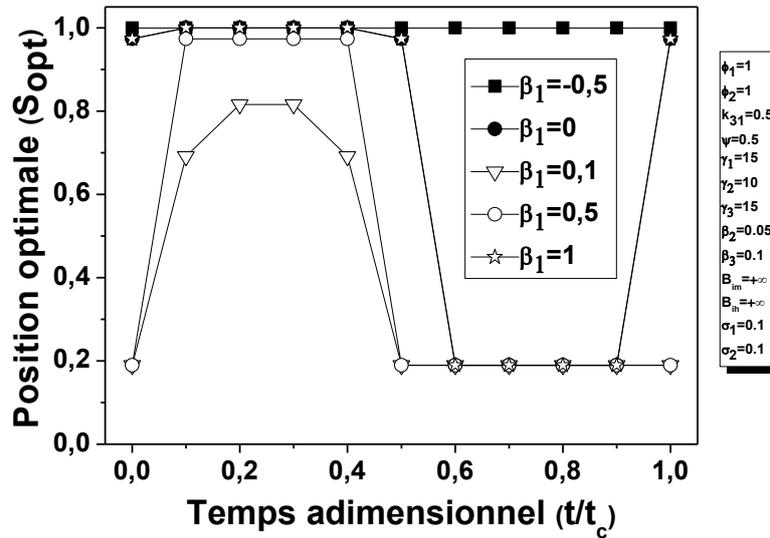


Figure 34. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre de Prater β_1

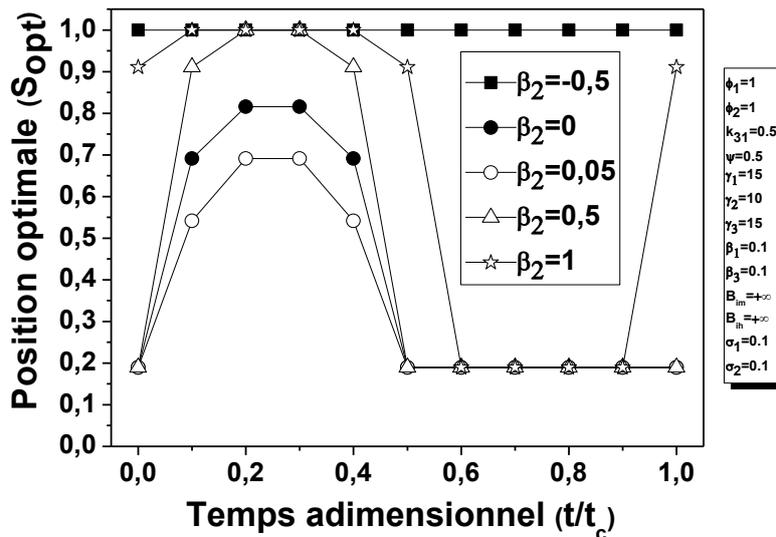


Figure 35. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre de Prater β_1

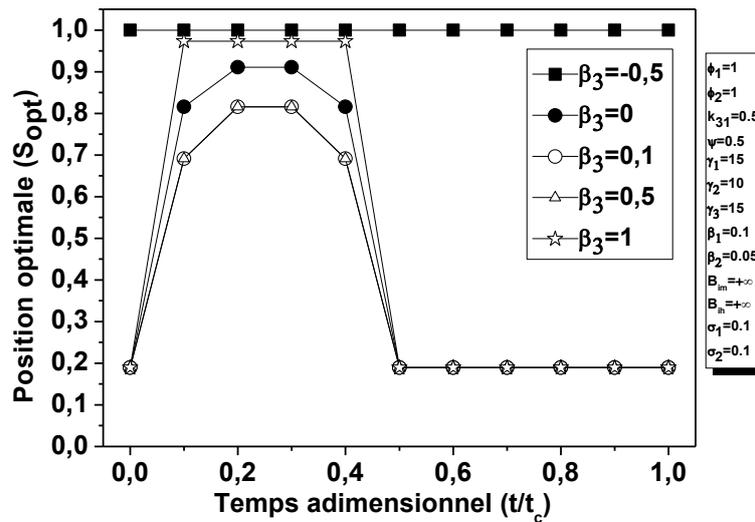


Figure 36. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre de Prater β_1

III.3.3.5 Effets des paramètres d'Arrhénius, γ_i

Les figures 37, 38 et 39 montrent que l'amélioration augmente avec l'augmentation des nombres γ_1 , γ_2 et γ_3 . Ceci est dû au fait que l'augmentation de l'énergie d'activation réduit la vitesse de la réaction. Donc, l'amélioration obtenue est plus forte pour les réactions lentes (grande énergie d'activation) par rapport à celle obtenue pour les réactions rapides et qui n'ont pas vraiment besoin d'être stimulées par une telle technique.

On a trouvé que la position optimale des sites actifs n'est pas sensible aux variations de l'énergie d'activation mais seulement à la modulation de la température et des concentrations des réactants au sein du fluide extra-granulaire (figures 40, 41 et 42).

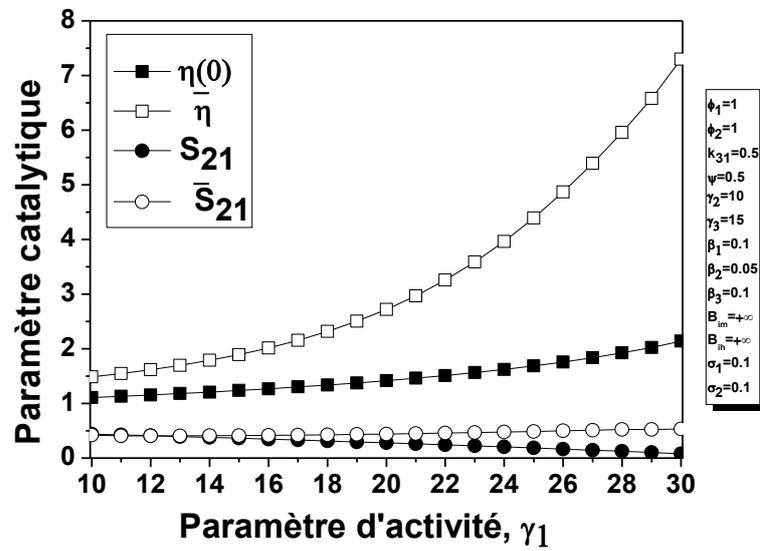


Figure 37. Variations des paramètres catalytiques avec le paramètre d'activité γ_1

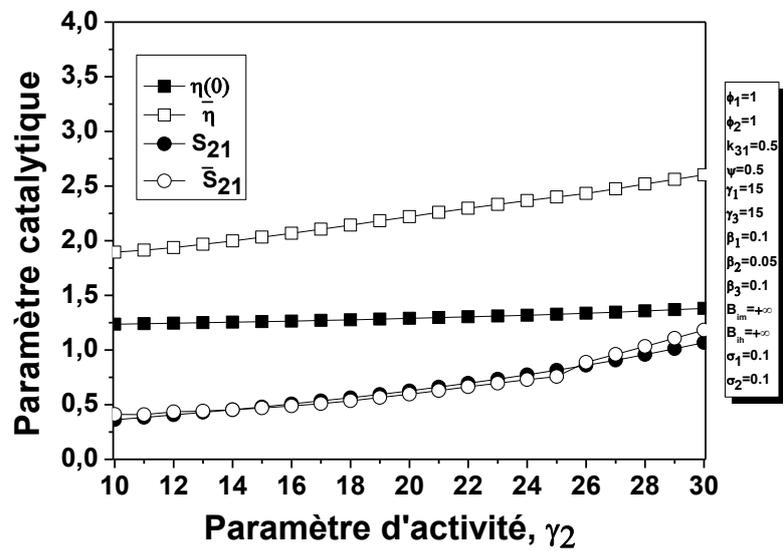


Figure 38. Variations des paramètres catalytiques avec le paramètre d'activité γ_2

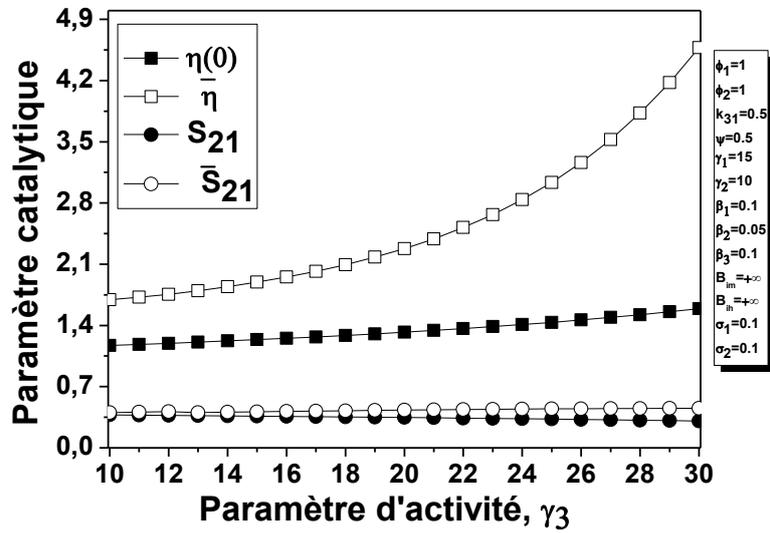


Figure 39. Variations des paramètres catalytiques avec le paramètre d'activité γ_3

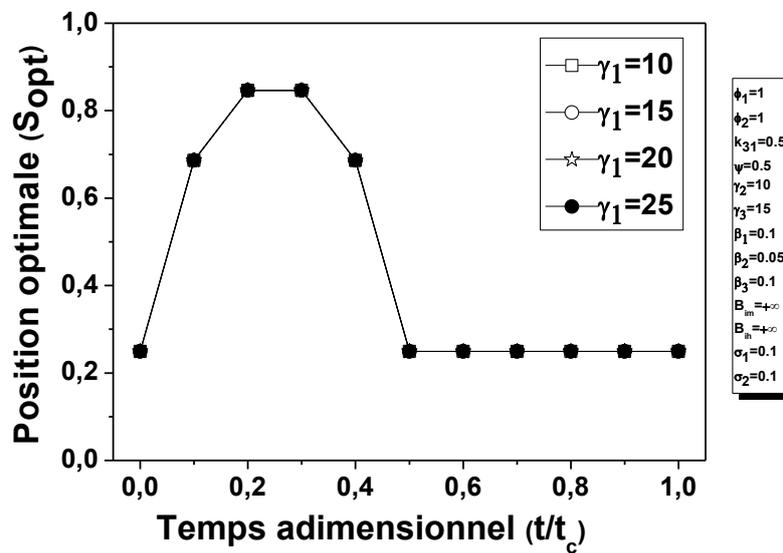


Figure 40. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre d'activité γ_1

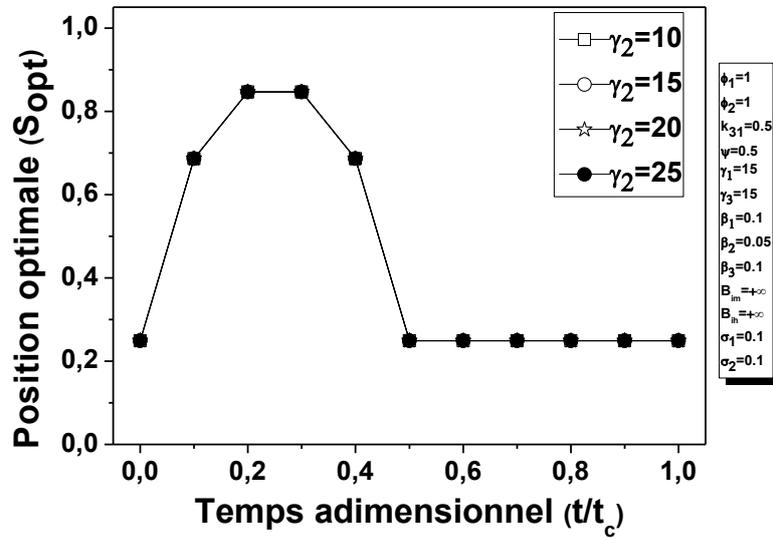


Figure 41. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre d'activité γ_2

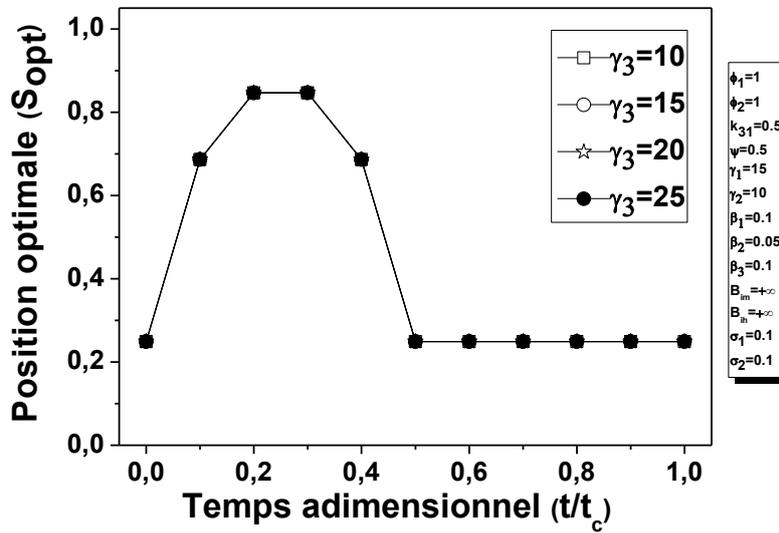


Figure 42. Variations de la position optimale en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre d'activité γ_3

III.4. Conclusion

L'étude numérique et théorique, menée sur les effets des perturbations périodiques de la température et de(s) concentration(s), au sein du fluide extra-granulaire, sur les performances catalytiques, a montré que:

- les systèmes perturbés donnent des meilleures performances catalytiques comparativement aux systèmes catalytiques classiques stationnaires;
- Cette étude a confirmé le fait que la distribution optimale des sites actifs, en tout moment de la période t_c , est donnée par la fonction delta de Dirac;
- La création des conditions non-stationnaires doit être accompagnée par un contrôle du profil de l'activité catalytique. Le lieu de la distribution optimale des sites actifs, donnée par la fonction delta de Dirac, pour un instant donné, est variable avec le temps. Cette variation du lieu de la distribution optimale a la même allure de variation que le signal d'entrée appliqué pour la température et/ou pour le(s) concentration(s) au sein du fluide extra-granulaire.
- Le contrôle du lieu de la distribution optimale des sites actifs peut être réalisé par des ondes électromagnétiques comme le Laser (Bonch-Bruevich 1987; Andreev et al. 2004) ou par d'autres méthodes comme les ultrasons (Andreev 1998, 1999).

Régime

transitoire

IV.1. Introduction

Un des objectifs de ce travail est de montrer, pour des réactions catalytiques, qu'en travaillant sous des conditions non-stationnaires contrôlées, on peut améliorer les performances catalytiques.

Dans ce chapitre, nous allons considérer le régime intermédiaire déjà discuté dans le premier chapitre où la supposition faite par Andreev (1998, 1999), que la période des perturbations cycliques est très grande devant le temps caractéristique du système catalytique, n'est plus vérifiée. A partir de là, la température et les concentrations des réactants à l'intérieur du grain varient en fonction du temps.

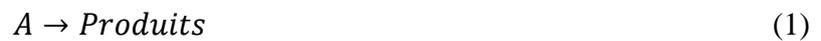
L'objectif étant toujours de déterminer la distribution optimale des sites actifs, qui maximise le coefficient d'efficacité du pellet catalytique, comme une fonction du temps, pour une réaction simple dans un premier temps, et généraliser après pour un cas complexe.

Afin de pouvoir comparer avec les résultats déjà obtenus dans le cas du régime quasi-stationnaire, les conditions opératoires considérées sont celles déjà définies dans le chapitre 2. Ces conditions sont relatives à un pellet non-isotherme symétrique avec une résistance externe aux transferts de matière et de chaleur opérant en un régime non-stationnaire artificiellement créé.

IV.2. Cas d'une réaction simple

IV.2.1. Formulation du problème

Prenons l'exemple d'une réaction irréversible simple :



Dans le cas d'une réaction non-isotherme mise en œuvre dans des conditions non-stationnaires les bilans de masse et de chaleur sont donnés par (Aris, 1975) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) - a(x) \cdot r(C, T) \quad (2)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (-\Delta H) \cdot a(x) \cdot r(C, T) \quad (3)$$

Pour différentes géométries ($\alpha = 0$: un bloc ou une plaque; $\alpha = 1$: cylindre; $\alpha = 2$: sphère).

Où t est le temps; ρ la densité du fluide et C_p : la capacité calorifique du fluide.

La condition à satisfaire pour la distribution optimale des sites actifs est donnée par:

$$\frac{1}{V_p} \int_{V_p} a(x) dV = 1 \quad (4)$$

Les conditions aux limites sont données par les équations suivantes:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{à } x = 0, \quad \forall t \quad (5a)$$

$$D_e \frac{\partial C}{\partial x} = k_C (C_f(t) - C_R) ; \quad \lambda_e \frac{\partial T}{\partial x} = h (T_f(t) - T_R) \quad \text{à } x = R, \quad \forall t \quad (5b)$$

Les conditions initiales ($C(x, 0), T(x, 0)$) sont donnée par la résolution du système différentiel dans le cas du régime quasi-stationnaire, i.e., on commence par résoudre le système en régime quasi-stationnaire; les valeurs des concentrations et des températures calculées sont utilisées comme valeurs initiales au problème du régime non-stationnaire.

Maintenant on applique une perturbation cyclique sur la concentration et la température extragranulaires données respectivement par:

$$C_f(t) = \tilde{C}_f + \tilde{C}_f \sigma_1 \sin(\omega t) \quad (6a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \tilde{T}_f \sigma_2 \sin(\omega t) \quad (6b)$$

Les équations adimensionnelles non-stationnaires sont données comme suite:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial u}{\partial s} \right) - a(s) \phi^2 f(u, \theta) \quad (7a)$$

$$L_e \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial s} \right) + a(s) \beta \phi^2 f(u, \theta) \quad (7b)$$

Et pour les conditions aux limites:

$$\frac{\partial u}{\partial s} = \frac{\partial \theta}{\partial s} = 0 \quad \text{à } s = 0 \quad (8a)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c}\right) - u_R\right) \\ \left(\frac{\partial \theta}{\partial s}\right) = B_{ih} \left(1 + \sigma_2 \sin\left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c}\right) - \theta_R\right) \end{cases} \text{à } s = 1 \quad (8b)$$

Afin de bien généraliser le traitement des équations de conservation, il est utile de les ramener sous une forme adimensionnelle, en rapportant les variables à des grandeurs de référence d'où l'introduction des variables adimensionnelles suivantes :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{D_e t}{R^2}; \quad \tau_c = \frac{D_e t_c}{R^2}; \quad L_e = \frac{\rho C_p D_e}{\lambda}; \quad u = \frac{C}{\tilde{C}_f}; \quad \theta = \frac{T}{\tilde{T}_f}; \quad s = \frac{x}{R} \\ B_{im} &= \frac{k_c R}{D_e}; \quad B_{ih} = \frac{h R}{\lambda_e}; \quad \phi^2 = \frac{R^2 r(\tilde{C}_f, \tilde{T}_f)}{D_e \tilde{C}_f}; \quad \gamma = \frac{E}{R \tilde{T}_f}; \quad \beta = \frac{(-\Delta H) D_e \tilde{C}_f}{\lambda_e \tilde{T}_f}; \\ f(u, \theta) &= \frac{r(C, T)}{r(\tilde{C}_f, \tilde{T}_f)}; \quad a(x) = \frac{k(x)}{\bar{k}} \end{aligned}$$

Avec t_c la période de la perturbation cyclique. La quantité $\frac{R^2}{D_e}$ représente le temps caractéristique du processus au sein du pellet catalytique. L_e est le nombre de Lewis qui caractérise le rapport des diffusivités massique et thermique.

L'équation (4) est mise sous sa forme adimensionnelle suivante:

$$(\alpha + 1) \int_0^1 a(s) s^\alpha ds = 1 \quad (9)$$

La cinétique adimensionnelle est donnée comme suite:

$$f(u, \theta) = u \exp\left(\gamma \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \quad (10)$$

La productivité catalytique, en régime transitoire, dans le cas d'une réaction simple, est donnée par la relation suivante:

$$\eta(\tau) = (\alpha + 1) \int_0^1 f(u, \theta) a(s) s^\alpha ds \quad (11)$$

On définit la productivité moyenne du régime périodique donnée par la moyenne sur toute la durée du procédé:

$$\bar{\eta} = \eta_{moy} = \frac{1}{\tau_{max}} \int_0^{\tau_{max}} \eta(\tau) d\tau \quad (12)$$

Selon l'équation (12), il y a amélioration, seulement et seulement si le rapport $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)}$ est supérieur à 1.

IV.2.2. procédure numérique

L'objectif est de déterminer la valeur de la distribution de l'activité $a(s)$, qui tout en maximisant l'index de performance donné par la relation (11), satisfait la contrainte (9) et les équations de réaction-diffusion (7a, 7b).

La technique de résolution numérique est basée sur la méthode de **collocation orthogonale** (Finlayson, 1980; Villadsen & Michelsen, 1978) avec des polynômes orthogonaux donnés ens². L'application de cette méthode nous permet de réduire le système d'équations différentielles comme suite:

$$\frac{du(i)}{d\tau} = \sum_{j=1}^{NC+1} B(i,j)u(j) - a(i) \phi^2 f(u_i, \theta_i) \quad (13a)$$

$$Le \frac{d\theta(i)}{d\tau} = \sum_{j=1}^{NC+1} B(i,j)\theta(j) + \beta a(i) \phi^2 f(u_i, \theta_i) \quad (13b)$$

Avec $i = 1, NC$

Pour le calcul de $u_R(u_{NC+1})$ et $\theta_R(\theta_{NC+1})$, on utilise les équations (8b) :

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC+1, j)u(j) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin \left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c} \right) - u(NC+1) \right) \quad (14a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC+1, j)\theta(j) = B_{ih} \left(1 + \sigma_2 \sin \left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c} \right) - \theta(NC+1) \right) \quad (14b)$$

La résolution du système d'équations différentielles (13a, 13b) utilisant les conditions aux limites (14a, 14b) est faite par la méthode "**Runge-Kutta**". Les valeurs de l'activité catalytique au point de collocation, qui à ce stade sont inconnues, sont considérées comme des paramètres ajustables du problème d'optimisation. La fonction objective est donnée par la relation (11) qui peut être calculée par la formule quadratique de Gauss-Jacobi avec des points de quadrature coïncidant avec les points de collocation (Villadsen & Michelsen, 1978). L'algorithme "**interior-point**" est utilisé pour l'optimisation.

Dans la recherche des valeurs de $a(i)$, deux contraintes doivent être satisfaites. La première découle du sens physique de la fonction d'activité (Baratti et al. 1990):

$$a(i) > 0 \quad (15)$$

La deuxième est donnée par l'équation (10), qui en utilisant la formule quadratique de Gauss-Jacobi on obtient (Baratti et al. 1990) :

$$\sum_{i=1}^{NC+1} a(i)w_i = 1 \quad (16)$$

Avec w_i : les fonctions de poids de Lobatto (Baratti et al. 1990).

IV.2.3. Résultats et discussion

L'analyse qu'on va aborder doit se faire avec des paramètres réalistes. Ceci nous a contraints à travailler dans des conditions citées dans plusieurs références de la littérature (Tableau 1et 2).

Tableau IV.1 Paramètres de quelques réactions catalytiques exothermiques

Réaction	β	γ	1/Le	ϕ
Synthèse de l'ammoniac	0.000061	29.4	0.00026	1.2
Synthèse des alcools supérieurs à partir de CO et H ₂	0.00085	28.4	0.0002	-
Oxydation du CH ₃ OH en CH ₂ O	0.0109	16.0	0.0015	1.1
Synthèse du Chlorure de Vinyle	0.25	6.5	0.1	0.027
Hydrogénation de l'éthylène	0.066	23-27	0.11	0.2-2.8
Oxydation de H ₂	0.10	6.75-7.52	0.036	0.8-2.0
Oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène	0.13	13.4	0.065	0.08
Dissociation de N ₂ O	0.64	22.0	-	1-5
Hydrogénation du benzène	0.12	14-16	0.006	0.05-1.9
Oxydation de SO ₂	0.012	14.8	0.0415	0.9

Source : Froment & Bischoff, 1990

Tableau IV.2 Limites de quelques Paramètres

Paramètre	Limite inférieure	Limite supérieure
β	0 (réactions exothermiques)	1.0
γ	0	60
1/Le	0.001	100

Source : Froment & Bischoff, 1990

IV.2.3.1. Interprétation des résultats

La figure 1 montre la variation cyclique de la productivité du pellet catalytique. Cette variation, quoique cyclique, n'est plus sinusoïdale comme c'était le cas au chapitre précédent (cas des perturbations de grandes périodes). Ce résultat est très en accord avec les constatations faites par plusieurs auteurs (Silveston et al. 1995) où ils concluent que le système catalytique ne peut suivre les variations trop rapides des paramètres d'alimentation. La réponse du système catalytique, à des perturbations sinusoïdales des paramètres de l'alimentation, ne suit pas la même allure de changement des ces derniers. La même

conclusion est faite pour la variation de la position optimale qui ne varie plus comme une fonction sinusoidale mais plutôt comme une fonction périodique simple (figure 2).

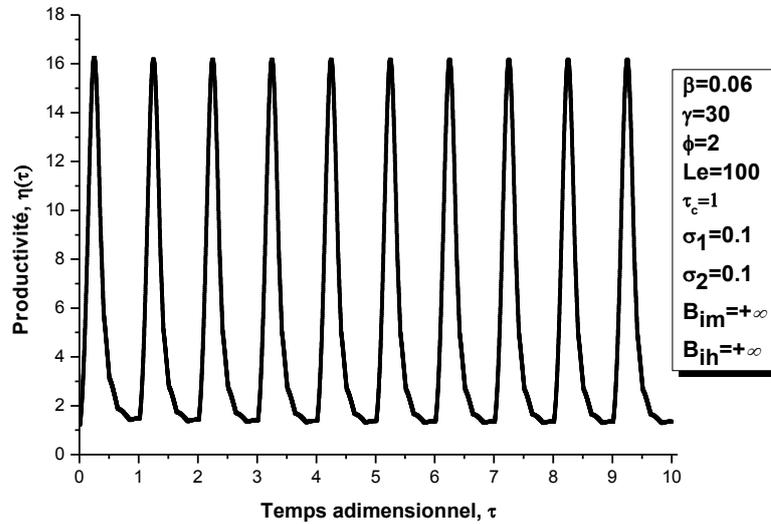


Figure 1. Variations de la productivité catalytique en fonction du temps adimensionnel

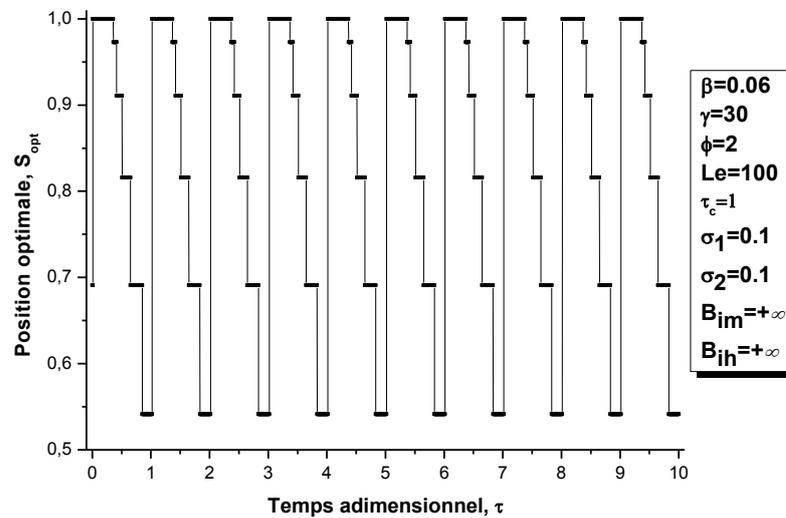


Figure 2. Variations de la position optimale des sites actifs en fonction du temps dans le cas d'une réaction simple

IV.2.3.2. Effets de quelques paramètres sur l'amélioration de la productivité

IV.2.3.2.1. Effets de la période des perturbations sur la productivité

La figure 3 montre l'effet du temps adimensionnel τ_c , qui représente le rapport entre le temps d'un cycle des perturbations (t_c) et le temps caractéristique du système du pellet catalytique $\left(\frac{R^2}{D_e}\right)$.

On remarque qu'en augmentant le temps d'un cycle des perturbations par rapport au temps caractéristique du pellet catalytique, on peut améliorer la productivité catalytique d'où la conclusion que pour le cas d'un système catalytique ayant une distribution non-uniforme des sites actifs à l'intérieur du pellet catalytique, il faut toujours travailler avec des temps de cycle supérieurs au temps caractéristique du système catalytique.

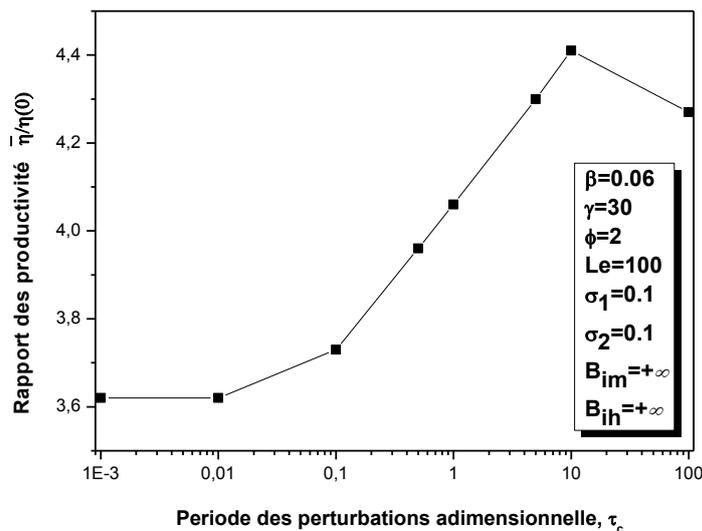


Figure 3. Effets de la période des perturbations sur l'amélioration de la productivité $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)}$

IV.2.3.2.2. Effets des paramètres des perturbations sur la productivité

La figure 4 montre une fois de plus que la modulation de la concentration dans les cas étudiés donne une faible amélioration de la productivité catalytique. Par ailleurs, la modulation de la température (figure 5), donne une amélioration qui va jusqu'à 400 fois la valeur de cette productivité en régime stationnaire. Ceci peut être expliqué par le fait que la constante de

vitesse soit une fonction exponentielle et que toute perturbation, au niveau de la température, serait amplifiée de façon exponentielle donnant des rapports d'amélioration $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)}$ très importants.

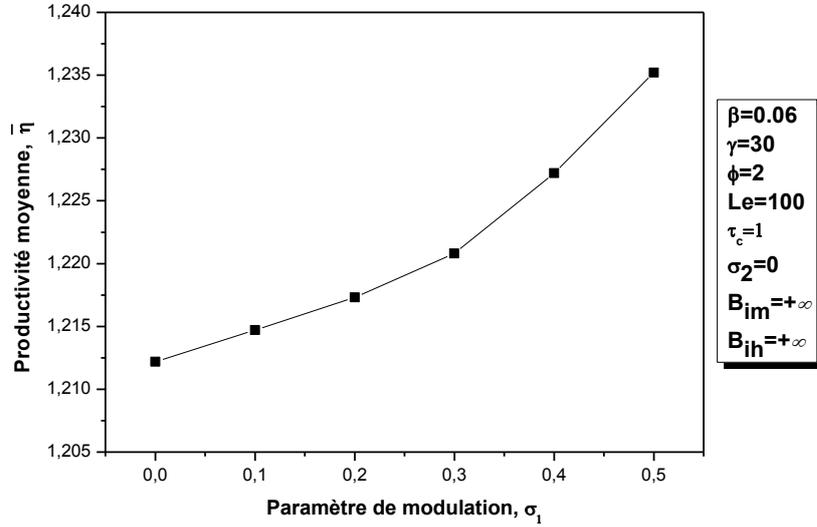


Figure 4. Effets de la modulation de la concentration sur la productivité

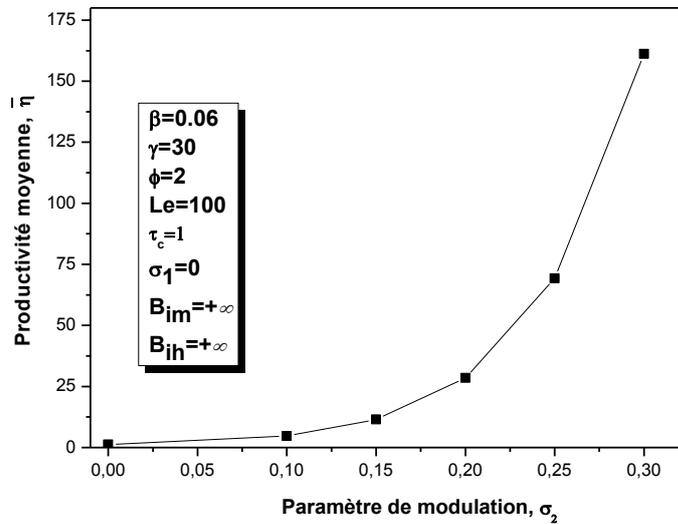


Figure 5. Effets de la modulation de la Température sur la productivité

IV.2.3.2.2. Effets du nombre de Lewis sur la productivité

La figure 6 montre que la variation de l'amélioration de la productivité catalytique augmente avec l'augmentation du nombre de Lewis jusqu'à un maximum puis diminue au delà de ce point. Ceci montre qu'il existe un compromis entre la diffusivité massique et thermique et

qu'il faut chercher à travailler dans des conditions optimales de diffusivité. La figure 6 nous donne cette valeur optimale du nombre de Lewis dans l'intervalle $L_e \in [1, 5]$.

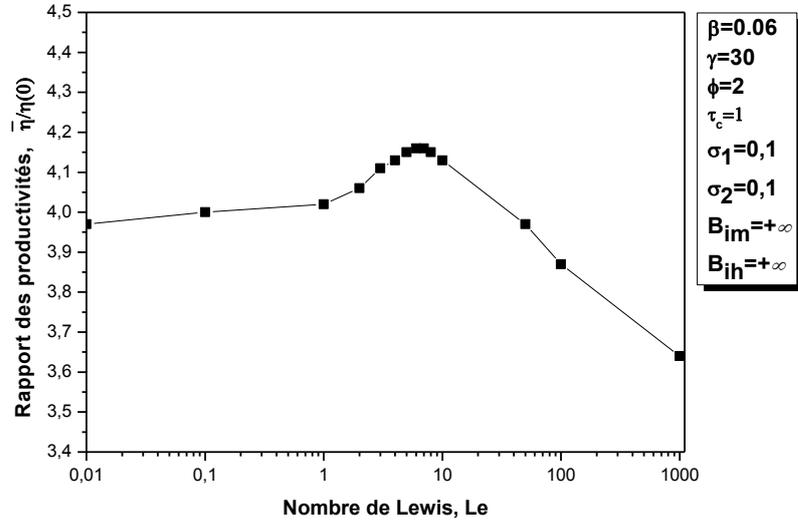


Figure 6. Effets du nombre de Lewis sur l'amélioration de la productivité $\frac{\bar{\eta}}{\eta(0)}$

IV.3. Cas d'un système de réactions consécutives-parallèles

IV.3.1. Formulation du problème

Considérons à présent le schéma réactionnel suivant



Pour des réactions non-isothermes ayant lieu dans un pellet symétrique avec une distribution non-uniforme de l'élément actif (sites actifs), le bilan de masse et de chaleur, dans les conditions non-stationnaires, sont donnés par (Aris, 1975):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{e,i} \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\alpha \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - F_i(C, T) \quad (18a)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) r_j(C, T) \quad (18b)$$

Les indices (i) pour les constituants A, B, C, and D sont respectivement 1, 2, 3, and 4.

Le paramètre α donne les différentes géométries ($\alpha = 0$ pour un bloc ou une plaque, $\alpha=1$ pour un cylindre, $\alpha = 2$ pour une sphère).

Les cinétiques F_i sont données pour chaque constituant comme suite:

$$F_1 = r_1 + r_3 \quad ; \quad F_2 = r_2 - r_1 \quad ; \quad F_3 = -r_2 \quad ; \quad F_4 = -r_3 \quad (19)$$

On suppose que les cinétiques sont données avec des lois puissances simples:

$$r_i = k_i^0(x) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) C_i \quad (20)$$

La fonction de densité $a(x)$ est définie comme étant le rapport du facteur pré-exponentiel local $k_i^0(x)$ avec sa moyenne sur le volume du pellet \bar{k} (Corbett & Luss, 1974; Wang & Varma, 1980).

$$a(x) = \frac{k_i^0(x)}{\bar{k}_i} \quad (21)$$

La fonction de densité doit satisfaire la condition suivante:

$$\frac{1}{V_p} \int_{V_p} a(x) dV = 1 \quad (22)$$

Les conditions aux limites utilisées sont données par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{à } x = 0 \quad (23a)$$

$$D_{e_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} = k_{c,i} (C_{f,i}(t) - C_{R,i}) \quad ; \quad \lambda_e \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_f(t) - T_R) \quad \text{à } x = R \quad (23b)$$

Ici on suppose que la concentration et la température du fluide extra-granulaire varient périodiquement avec le temps, de façon à ce que leurs valeurs moyennes sur la période τ , soient égales aux valeurs utilisées dans le cas d'un fonctionnement stationnaire.

$$C_{f,i}(t) = \tilde{C}_{f,i} + \hat{C}_{f,i}(t) \quad , \quad \int_0^{t_c} \hat{C}_{f,i}(t) dt = 0 \quad (23a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \hat{T}_f(t) \quad , \quad \int_0^{t_c} \hat{T}_f(t) dt = 0 \quad (23b)$$

Avec $\tilde{C}_{f,i}$ et \tilde{T}_f sont les concentrations des réactants et la température au sein du fluide extra-granulaire dans le cas d'un fonctionnement stationnaire; t_c période de changement des fonctions de perturbation, $\hat{C}_{f,i}(t)$ et $\hat{T}_f(t)$.

La fonction de modulation testée dans le cadre de ce travail est la fonction sinus.

$$C_{f,i}(t) = \tilde{C}_{f,i} + \tilde{C}_{f,i} \sigma_1 \sin(\omega t) \quad (24a)$$

$$T_f(t) = \tilde{T}_f + \tilde{T}_f \sigma_2 \sin(\omega t) \quad (24b)$$

Avec σ_1 et σ_2 les amplitudes des fonctions de perturbation; ω est la fréquence de rotation [s^{-1}].

On introduit les paramètres adimensionnels suivants:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{D_{e1} t}{R^2}; \tau_c = \frac{D_{e1} t_c}{R^2}; L_e = \frac{\rho C_p D_{e1}}{\lambda}; u_i = \frac{C_i}{\tilde{C}_{f,i}}; \theta = \frac{T}{\tilde{T}_f}; s = \frac{x}{R}; \\ B_{im,i} &= \frac{k_{c,i} R}{D_{e,i}}; B_{ih} = \frac{hR}{\lambda_e}; \phi_i^2 = \frac{R^2 k_{i,f}}{D_{e,i}}; \gamma_i = \frac{E_i}{R \tilde{T}_f}; k_{i,f} = \bar{k}_i \exp\left(-\frac{E_i}{R \tilde{T}_f}\right); \\ \beta_j &= \frac{(-\Delta H_j) D_{e,j} \tilde{C}_{f,j}}{\lambda_e \tilde{T}_f} \text{ avec } j = 1, 2; \beta_3 = \frac{(-\Delta H_3) D_{e,1} \tilde{C}_{f,1}}{\lambda_e \tilde{T}_f} \end{aligned}$$

En remplaçant ces paramètres dans les deux équations (18a) et (18b) on obtient:

$$\frac{\partial u_1}{\partial \tau} = \frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial u_1}{\partial s} \right) - a(s) \phi_1^2 \left[u_1 \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] \quad (25a)$$

$$\chi \frac{\partial u_2}{\partial \tau} = \frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial u_2}{\partial s} \right) - a(s) \left[\phi_2^2 u_2 \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) - \psi \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] \quad (25b)$$

$$\begin{aligned} L_e \frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= \frac{1}{s^\alpha} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial s} \right) + a(s) \left[\beta_1 \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + \beta_2 \phi_2^2 u_2 \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + \right. \\ &\quad \left. K_{31} \beta_3 \phi_1^2 u_1 \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) - \theta \right] \quad (25c) \end{aligned}$$

Avec les constantes χ , ψ et K_{31} définies comme:

$$K_{31} = \frac{\bar{k}_3 \exp\left(-\frac{E_3}{R \tilde{T}_f}\right)}{\bar{k}_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R \tilde{T}_f}\right)}; \psi = \frac{D_{e,1} c_{f,1}}{D_{e,2} c_{f,2}}; \chi = \frac{D_{e,1}}{D_{e,2}}$$

Les conditions aux limites sont données alors par les équations suivantes:

$$\frac{du_i}{ds} = \frac{d\theta}{ds} = 0 \quad \text{à } s = 0 \quad (26a)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{du_1}{ds} \right) = B_{im,1} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c}\right) - u_{1,R} \right) \\ \left(\frac{du_2}{ds} \right) = B_{im,2} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c}\right) - u_{2,R} \right) \\ \left(\frac{d\theta}{ds} \right) = B_{ih} \left(1 + \sigma_2 \sin\left(2\pi \frac{\tau}{\tau_c}\right) - \theta_R \right) \end{cases} \text{ à } s = 1 \quad (26b)$$

On suppose que $B_{im,1} = B_{im,2} = B_{im}$.

La forme adimensionnelle de l'équation (22) est donnée par:

$$(\alpha + 1) \int_0^1 a(s) s^\alpha ds = 1 \quad (27)$$

Les paramètres catalytiques sont définis comme suite:

Pour l'efficacité (Wu et al. 1990b):

$$\eta(\tau) = \frac{(\alpha+1)}{1+K_{31}} \int_0^1 a(s) u_1(i) \left[\exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) + K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right) \right] s^\alpha ds \quad (28a)$$

Et pour la sélectivité (Wu et al. 1990b):

$$S_{21}(\tau) = \frac{\int_0^1 a(s) \{ \phi_2^2 u_2 \exp(\gamma_2 (1 - \frac{1}{\theta})) - \psi \phi_1^2 u_1 \exp(\gamma_1 (1 - \frac{1}{\theta})) \} s^\alpha ds}{\int_0^1 a(s) \phi_1^2 u_1 \{ \exp(\gamma_1 (1 - \frac{1}{\theta})) + K_{31} \exp(\gamma_3 (1 - \frac{1}{\theta})) \} s^\alpha ds} \quad (28b)$$

On calcul alors les valeurs moyennes de ces deux paramètres afin de les comparer avec celles calculées dans le cas du fonctionnement stationnaire.

$$\bar{\eta} = \int_0^{\tau_c} \eta(\tau) d\tau \quad ; \quad \bar{S}_{21} = \int_0^{\tau_c} S_{21}(\tau) d\tau \quad (29)$$

Il y a amélioration des performances catalytiques, seulement et seulement si les valeurs moyennes calculées à partir des équations (29) sont supérieures aux valeurs calculées dans le cas d'un fonctionnement stationnaire. Autrement dit, on a une amélioration de l'efficacité si $\bar{\eta}$ est supérieure à $\eta(0)$ (l'efficacité calculée dans les conditions stationnaires); pour la sélectivité, l'amélioration est obtenue si \bar{S}_{21} est supérieure à $S_{21}(0)$ (la sélectivité calculée dans les conditions stationnaires).

IV.3.2. Procédure numérique

La technique de résolution déjà discutée dans le paragraphe II.2, conduit aux équations algébriques suivantes:

$$\frac{\partial u_1}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{NC+1} B(i,j) u_1(j) - a(i) \phi_1^2 u_1(i) \left[\exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) + K_{31} \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) \right] \quad (30a)$$

$$\chi \frac{\partial u_2}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{NC+1} B(i, j) u_2(j) - a(i) \begin{bmatrix} \phi_2^2 u_2(i) \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) - \\ \psi \phi_1^2 u_1(i) \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) \end{bmatrix} \quad (30b)$$

$$Le \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{NC+1} B(i, j) \theta(j) + a(i) \begin{bmatrix} \beta_1 \phi_1^2 u_1(i) \exp\left(\gamma_1 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) + \\ \beta_2 \phi_2^2 u_2(i) \exp\left(\gamma_2 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) + \\ K_{31} \beta_3 \phi_1^2 u_1(i) \exp\left(\gamma_3 \left(1 - \frac{1}{\theta(i)}\right)\right) \end{bmatrix} \quad (30c)$$

Avec $i = 1, NC$

Le système d'équations (26b) est utilisé pour calculer $u_{1,R}$, $u_{2,R}$ et θ_R données dans la terminologie de la méthode de collocation orthogonale par $u_1(NC + 1)$, $u_2(NC + 1)$, θ_{NC+1} respectivement.

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j) u_1(j) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{t}{t_c}\right) - u_1(NC + 1)\right) \quad (31a)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j) u_2(j) = B_{im} \left(1 + \sigma_1 \sin\left(2\pi \frac{t}{t_c}\right) - u_2(NC + 1)\right) \quad (31b)$$

$$\sum_{j=1}^{NC+1} A(NC + 1, j) \theta(j) = B_{ih} \left(1 + \sigma_2 \sin\left(2\pi \frac{t}{t_c}\right) - \theta(NC + 1)\right) \quad (31c)$$

La résolution de toutes ces équations différentielles (30a, 30b et 30c), avec les conditions aux limites (31a, 31b et 31c), est opérée par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. L'optimisation de la fonction objective, donnée par l'équation (28a) ou (28b) et évaluée par la formule quadratique de Gauss-Jacobi, est réalisée par un l'algorithme *Interior-point*.

Dans la recherche des valeurs de $a(i)$, deux contraintes doivent être satisfaites. La première découle du sens physique de la fonction d'activité (Baratti et al. 1990):

$$\delta > a(i) > 0 \quad \text{for } i = 1 \text{ to } NC + 1 \quad (32)$$

La deuxième est donnée par l'équation (10), qui en utilisant la formule quadratique de Gauss-Jacobi on obtient (Baratti et al. 1990) :

$$\sum_{i=1}^{NC+1} a(i) w_i = \frac{1}{\alpha+1} \quad (33)$$

Avec w_i sont fonctions de poids de Lobatto (Baratti et al. 1990).

IV.3.3. Résultats et discussion

IV.3.3.1. Interprétation des résultats

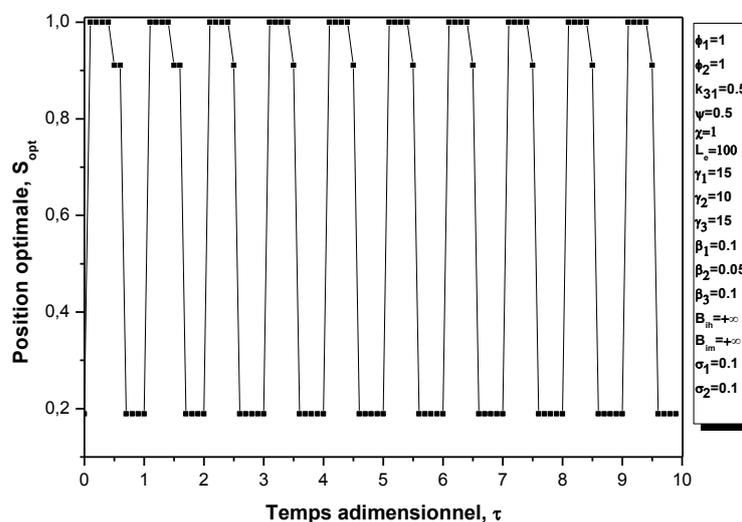


Figure 7. Variations de la position optimale des sites actifs en fonction du temps dans le cas d'un système de réactions consécutives-parallèles

L'optimisation de tels procédés passe par le contrôle de deux paramètres très importants difficilement réalisable à l'échelle pratique : La variation sinusoïdale de la température (très difficilement réalisable pour des raisons d'inertie thermique de l'appareillage ainsi que le moyen qui nous permet de réaliser des élévations et des diminutions successives de température dans des intervalles de temps très réduits) ; Le contrôle de la position des sites actifs qui doit être changée de façon périodique (figure 7), i.e., techniquement on doit faire migrer les sites actifs collectivement d'une position à une autre périodiquement en fonction du temps du processus.

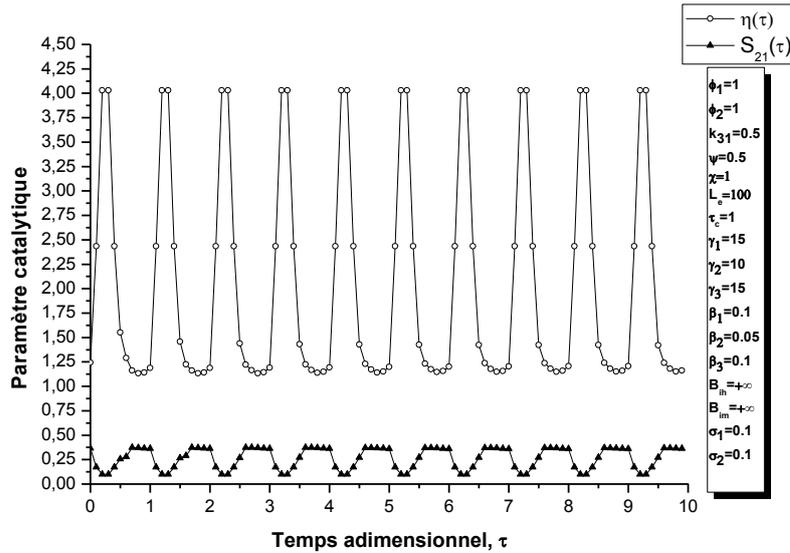


Figure 8. Variations des paramètres catalytiques en fonction du temps adimensionnel

La figure 8 nous montre le mode de variation des paramètres catalytiques en fonction des perturbations sinusoïdales des concentrations des réactants et de la température du fluide extra-granulaire. Les graphiques obtenus montrent le caractère périodique des réponses mais qui n'est pas sinusoïdale (la perturbation des entrées est sinusoïdale).

IV.3.3.2. Effets de quelques paramètres sur l'amélioration des performances catalytiques

IV.3.3.2.1 Effets de la période des perturbations sur les paramètres catalytiques

La figure 9 montre que l'augmentation de la période des perturbations donne une amélioration significative des paramètres catalytiques. Ceci nous donne une idée sur l'ordre de grandeur de la période des perturbations qui doit être très importante comparée au temps caractéristique du système (R^2/D_{e1}). Donc si on veut optimiser notre rendement catalytique il faut travailler avec des périodes de perturbations cycliques très grandes devant le temps caractéristique du processus se déroulant dans un pellet catalytique de géométrie quelconque.

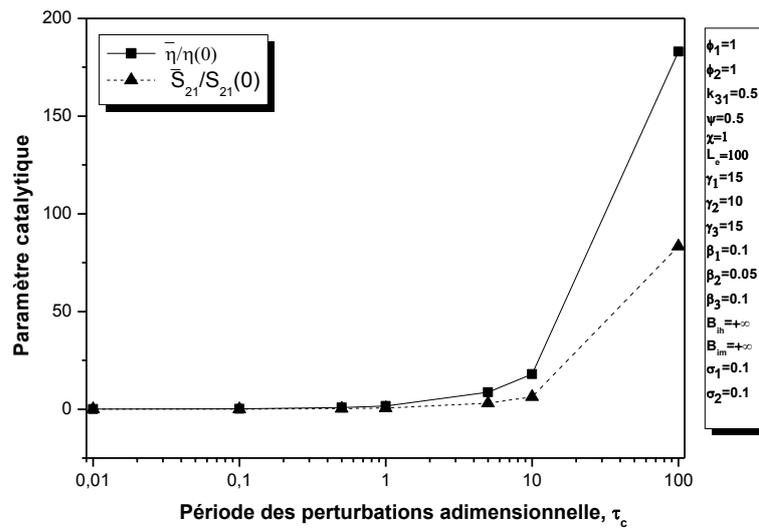


Figure 9. Effets de la période des perturbations sur les paramètres catalytiques

IV.3.3.2.2 Effets des amplitudes des perturbations sur les paramètres catalytiques

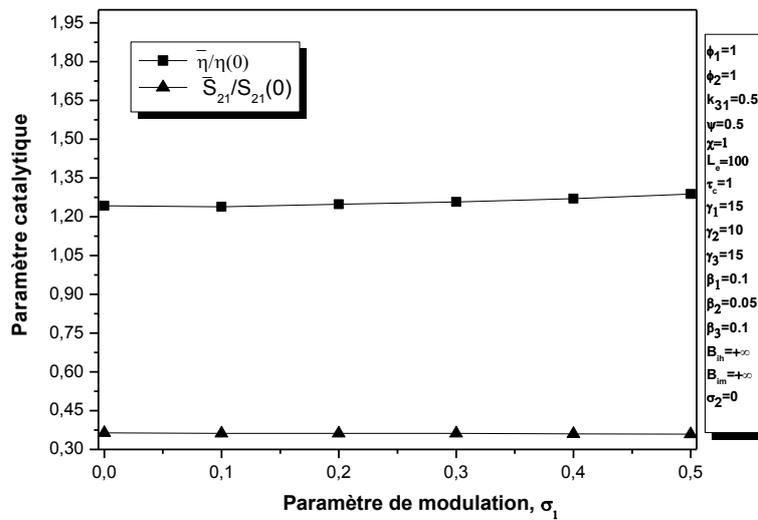


Figure 10. Effets de la modulation de la concentration sur les paramètres catalytiques

Les figures 10 et 11 montrent que seule la modulation de la température a un effet sur les performances catalytiques dans le cas d'un système de réactions consécutives-parallèles. Avec la modulation de la température on trouve que l'amélioration est obtenue pour l'efficacité contrairement à la sélectivité où on remarque une petite diminution en augmentant l'amplitude de la perturbation (on gagne en efficacité et on perd un petit peu en sélectivité).

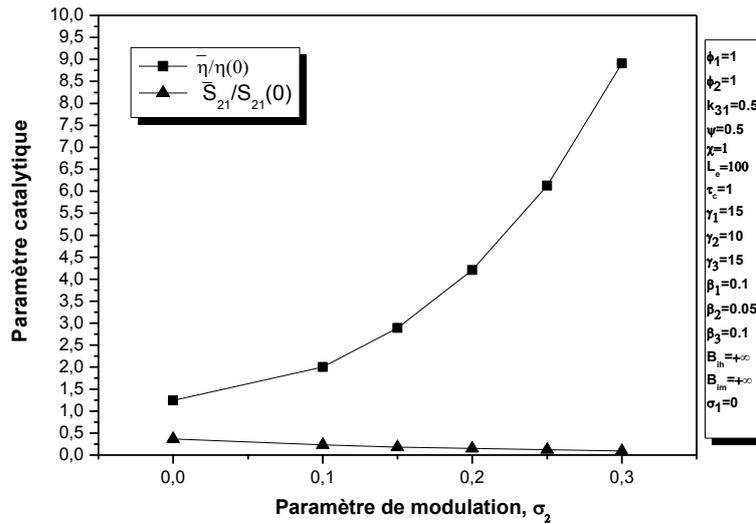


Figure 11. Effets de la modulation de la température sur les paramètres catalytiques

IV.3.3.2.3 Effets du nombre de Lewis sur les paramètres catalytiques

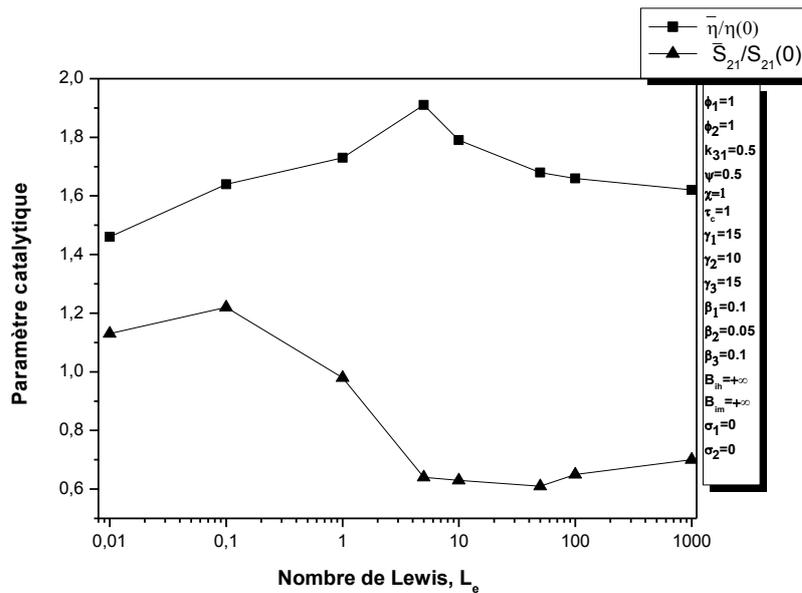


Figure 12. Effets du nombre de Lewis sur les paramètres catalytiques

Les résultats représentés sur la figure 12 ont permis de déterminer les valeurs optimales pour le nombre de Lewis (rapport entre la diffusivité massique et la diffusivité thermique). Ces valeurs sont données dans l'intervalle $L_e \in [1, 10]$. Ceci peut être expliqué par le fait que dans cet intervalle le transfert thermique et la diffusion massique sont assez favorisés avec des proportions assez idéales et pondérées ce qui crée les meilleures conditions pour un rendement catalytique optimal. Pour des nombres de Lewis trop important, on a une très

grande diffusion massique avec une faible diffusion thermique ce qui crée un déséquilibre entre la masse et la quantité d'énergie disponible pour la conversion de cette masse. Pour des faibles nombre de Lewis on a le cas contraire où il y a trop d'énergie qui diffuse par rapport à la masse disponible pour la conversion.

IV.4. Conclusion

Cette étude, avec un temps des perturbations (période) du même ordre de grandeur que le temps caractéristique du processus catalytique ($\tau_c \approx 1$), a montré que:

- les systèmes perturbés étudiés donnent des meilleures performances catalytiques pour des périodes de perturbations assez importantes par rapport au temps caractéristique du processus catalytique;
- La distribution optimale des sites actifs, en tout moment du temps τ , est donnée par la fonction delta de Dirac.
- La création des conditions non-stationnaires doit être accompagnée par un contrôle du profil de l'activité catalytique. Le lieu de la distribution optimale des sites actifs, donnée par la fonction delta de Dirac, pour un instant donné, est variable avec le temps.
- La réponse du processus catalytique dans ce cas ne se fait pas avec la même fonction de variation des perturbations cycliques, car le système ne peut pas suivre les variations sinusoïdales de l'alimentation trop rapides par rapport à son temps caractéristique. Par ailleurs, cette réponse reste toujours périodique.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Nous avons réalisé une étude numérique du problème de la distribution optimale des sites actifs pour quelques schémas réactionnels opérant sous des conditions non-stationnaires artificiellement créées. Nous avons testé toutes les formes géométriques possibles pour un pellet catalytique, avec des conditions aux limites prenant en compte les résistances aux transferts thermique et massique externes.

Notre travail a été partagé en deux grandes parties : Dans la première partie nous supposons que les périodes des perturbations sont assez grandes devant le temps caractéristique du processus chimique ayant lieu au sein du pellet catalytique ; dans la deuxième partie ces deux temps sont assez comparatifs.

Nous avons utilisé des méthodes numériques basée sur la *collocation orthogonale* pour réduire les systèmes ayant une deuxième dérivée en des systèmes algébriques; la méthode de *Levenberg-Marquardt* est utilisée pour la résolution des systèmes d'équations algébriques non-linéaires; Pour les systèmes d'équations différentielles d'ordre un on a utilisé la méthode "*Runge-Kutta*" d'ordre 4; et enfin, pour la recherche du lieu de la position optimale des sites actifs la méthode d'optimisation utilisée est l'algorithme "*Interior point*".

Nous avons testé le code de calcul en se basant sur des résultats des publications antérieures en régime stationnaire. Nous avons étudié l'influence de tous les paramètres figurants dans les équations des modèles mathématiques comme le module de Thiele, le nombre de Prater, le nombre d'Arrhenius, le nombre de Lewis, les nombres de Biot, les amplitudes des perturbations cyclique, la période des perturbations, etc.

Dans un premier lieu nous avons montré qu'on peut améliorer de façon notable les performances catalytiques pour les systèmes avec une résistance au transfert thermique fini.

L'effet du nombre de Lewis qui caractérise l'intensité de la diffusivité massique par rapport à la diffusivité thermique à été mis en évidence.

L'amélioration des performances catalytiques peut être optimisée par l'augmentation du temps d'un cycle des perturbations cycliques par rapport au temps caractéristique du processus chimique ayant lieu dans le pellet catalytique.

En faisant abstraction des difficultés techniques liées au problème de chauffage et de refroidissement du fluide extra-granulaire dans des temps réduits (modulation de la température), cette méthode nous permet d'améliorer les performances catalytiques d'une façon très significative.

La modulation de la concentration dans tous les cas étudiés a donné de résultats assez limités. Montrant ainsi qu'il est inutile de moduler la concentration afin d'améliorer les performances catalytiques.

En supposant que le contrôle de la migration collective, des sites actifs à l'intérieur d'un support catalytique, d'un lieu à un autre, est techniquement possible, cette étude a montré que l'optimisation des performances catalytiques, des systèmes étudiés, passe par le déplacement des sites actifs d'une position optimale à une autre en fonction du temps de façon continue. Ce contrôle simultané de la variation (sinusoïdale par exemple) des conditions opératoires de l'alimentation et de la variation du lieu de la position optimale, peut être réalisé par des ultrasons (Andreev, 1999). Il existe d'autres techniques pour déplacer les sites actifs d'un lieu à un autre pour des structures simples, en utilisant des ondes électromagnétiques (Abramova et al. 1984; Bonch-Bruevich et al. 1993; Chakarov, 1995; Andreev et al. 1997, 2004).

L'étude expérimentale de ces régimes transitoire et quasi-stationnaire dans le cas d'une distribution non-uniforme de l'élément actif sur un support catalytique nous semble avoir un intérêt réel. En outre, la réalisation pratique de tels systèmes, pour pouvoir confronter ces résultats théoriques avec des données expérimentales est hautement recommandée.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. Abramova, I.N.; Aleksandrov, E.B.; Bonch-Bruevich, A.M.; Khromov, V.V., 1984. Photostimulated desorption of metal atoms from surfaces of transparent insulators. *JETP Lett.*, 39, 203-205.
2. Aida, T.; Silveston, P.L., 2005. *Cyclic Separating Reactors*. Blackwell Science Publishers, Oxford, UK.
3. Aris, R., 1975. *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysis*. Vol.1, Clarendon Press, Oxford.
4. Abdul-Kareem, H.K.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L., 1980. Forced cycling of the catalytic oxidation of CO over a V₂O₅ catalyst. II. Temperature cycling. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2085–2088.
5. Alepee, Ch.; Mauer, R.; Paratte, L.; Vulpescu, L.; Renaud, P.; Renken, A., 2000. Fast heating and cooling for high temperature microreactors. In: *Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology*. Springer, Berlin, pp. 514–525.
6. Andreev, V.V.; Koltsov, N.I.; Ivanova, A.F.; Konstantinova, N.V., 1995. On the possibility of increasing the effectiveness of a porous catalyst granule for a simple reaction in a non-stationary regime, *Mendeleev Comm.*, 4, 152-153.
7. Andreev, V.V., 1997. Increasing the productivity of a porous catalyst granule with respect to the target compound for an arbitrary chemical reaction in a nonstationary regime, *Mendeleev Comm.*, 35-37.
8. Andreev, V.V.; Ostryakov, G.N.; Telegin, G.G., 1997. Surface migration of adatoms under optical irradiation, *Chem. Phys. Reports*, 16, 1, 159-162.
9. Andreev, V.V., 1998. Conditions required to maximize the productivity of porous catalyst granules with a controlled activity profile, *Mendeleev Comm.*, 2, 43–82.
10. Andreev, V.V., 1999. A mathematical treatment of the use of ultrasound in homogeneous and heterogeneous catalysis. *Ultrasonic Sonochemistry*, 6, 21-24.
11. Andreev, V.V.; Ignat'ev, D.V.; Telegin, G.G., 2004. Collective migration of adsorbed atoms on a solid surface in the laser radiation field, *Quantum Electronics*, 34(2), 125-128.
12. Bailey, J.E., 1974. Periodic operation of chemical reactors: A review. *Chem. Eng. Comm.*, 1, 111–124.

13. Bailey, J.E., 1977. Periodic phenomena. In: Lapidus, L., Amundson, N.R. (Eds.), *Chemical Reactor Theory: A Review*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 758–813.
14. Bailey, J.E.; Horn, F.J.M.; Lin, R.F., 1971. Cyclic operation of reaction systems: effect of heat and mass transfer resistance. *A.I.Ch.E. J.* 17, 818–825.
15. Baldwin, T.R.; Burch, R., 1990. Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts, *Appl. Catal.* 66, 337–358.
16. Baratti, R.; Giacomo, C.; Morbidelli, M., 1990. Optimal activity distribution in nonuniformly impregnated catalyst particles: numerical analysis. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 6, 1643-1646.
17. Baratti, R.; Wu, H.; Morbidelli, M.; Varma, A., 1993. Optimal catalyst activity profiles in pellets. X. The role of catalyst loading, *Chem. Eng. Sci.*, 48, 10, 869-1881.
18. Barto, M.; Markos, J.; Brunovska, A., 1991a. Dynamic behavior of an isothermal fixed-bed reactor with narrow activity region catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 46, 140-1409.
19. Barto, M.; Markos, J.; Brunovska, A., 1991b. Oscillatory behavior of a catalyst pellet with narrow active region. *Chem. Eng. Sci.*, 46, 2875-2880.
20. Barto, M.; Brunovska A.; Gomes, V. G., 1994. Optimal periodic control of the input into a heterogeneous catalytic reactor. *Comp. them. Eng.*, Vol. 18. No. 3. Pp. 219-226.
21. Becker, E.R.; Wei, J., 1977. Nonuniform distribution of catalysts on supports. I. Bimolecular Langmuir reactions. II. First order reactions with poisoning. *J. Catal.*, 46, 365-372.
22. Bell, A.T., 1990. Impact of catalyst science on catalyst design and development. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2013–2026.
23. Bonch-Bruevich, A.M.; Vartanyan, T.A.; Gorlanov, A.V.; Maksimov, Y.N.; Przhibelskii, S.G.; Khromov, V.V., 1990. Fotodesorption of sodium from the surface of sapphire, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 97, 1077–1085.
24. Bonch-Bruevich, A.M.; Vartanyan, T.A.; Maksimov, Y.N.; Przhibelskii, S.G.; Khromov, V.V., 1993. Photostimulated processes on the surface of metals and dielectrics. *Laser Physics*, 3(5), 951-961.
25. Bonch-Bruevich, A.M.; Vartanyan, T.A.; Maksimov, Y.N.; Przhibelskii, S.G.; Khromov, V.V., 1994. Photodesorption and work function study of long-living excited electronic states on metal surfaces. *Surface Science*, 307-309, 350-354.
26. Boudart, M.; Mariadassou, G.D., 1984. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, NJ.

27. Brandner, J.J.; Fichtner, M.; Schubert, K.; Liauw, M.A.; Emig, G., 2001. A new microstructure device for fast temperature cycling for chemical reactions. Dans: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology, May 27–30, 2001, Strasbourg, France. Springer, Berlin, pp. 164–174.
28. Brandner, J.J.; Emig, G.; Liauw, M.A.; Schubert, K., 2002. Fast temperature cycling with microstructure devices. Sixth International Conference on Microreaction Technology, March 10–14, 2002, New Orleans (Article No. 105a).
29. Brandner, J. J.; Emig, G.; Liauw, M.A.; Schubert, K., 2004. Fast Temperature Cycling in Microdevices. Chem. Eng. J., Vol. 101, 217-224.
30. Briggs, J. P.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., 1978. Composition cycling of an SO₂ oxidation reactor, Chem. Eng. Sci., 32 pp 1087-109.
31. Brunovska, A., 1987. Dynamical behaviour of a catalyst pellet with nonuniform activity distribution. Chem. Eng. Sci., 42, 1969-1976.
32. Carlsson, P.A.; Mollner, S.; Arnby, K.; Skoglunch, M., 2004. Effect of periodic operation on the low-temperature activity for propane oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts. Chem. Eng. Sci., 59 (20), 4313–4323.
33. Chakarov, D.V.; Österlund, L.; Hellsing, B.; Zhdanov, V.P.; Kasemo, B., 1994. Photostimulated desorption of metal adatoms: potassium on graphite, surface science, 1994, 311, L724-L730.
34. Chanchlani, K.G.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L., 1994. Methanol Synthesis Under Periodic Operation: An Experimental Investigation. Can. J.Chem. Eng., 72, 657-671.
35. Chang, K.S.; Bankoff, S.G., 1968. Oscillatory operation of jacketed tubular reactors. Ind. Eng. Chem. Fund., 7, 633–639.
36. Chemburkar, R. M.; Morbidelli, M.; Varma, A., 1987. Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets: VII. The Case of Arbitrary Reaction Kinetics with Finite External Heat and Mass Transport Resistances. Chem. Eng. Sci., 42, 2621-2632.
37. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J.W., 2003. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
38. Comyns, A.E., 2007. Focus on catalysts. An international newsletter monitoring technical and commercial developments in the manufacture and use of catalysts, Elsevier.
39. Corbett, W. E.; Luss, D., 1974. The Influence of Nonuniform Catalytic Activity on the Performance of a Single Spherical Pellet. Chem.Eng. Sci., 29, 1473-1483.

40. Cukierman, A. L.; Laborde, M.A.; Lemcoff, N.O., 1983. Optimum Activity Distribution in a Catalyst Pellet for a Complex Reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1977.
41. Dadyburjor, D. B., 1982. Distribution for Maximum Activity of a Composite Catalyst. *A.I.Ch.E. J.*, 28, 720.
42. Dadyburjor, D. B., 1985. Selectivity over Unifunctional Multicomponent Catalysts with Nonuniform Distribution of Components. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 24,16-27.
43. Danstin, G.; Suslick, K, 2000. Sonochemical preparation of a nanostructured bifunctional catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5214–5215.
44. Davis, M.E. 1994. Reaction chemistry and reaction-engineering principles in catalyst design. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 3971–3980.
45. Denis, G.H.; Kabel, R.L., 1970. The effect of temperature change on tubular heterogeneous catalytic reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1057–1071.
46. DeLancey, G. B., 1973. An Optimal Catalyst Activation Policy for Poisoning Problems,” *Chem. Eng. Sci.*, 28, 105-118.
47. Dorawala, T.G.; Douglas, J.M., 1971. Complex reactions in oscillating reactors. *A.I.Ch.E. J.*, 17, 974–981.
48. Douglas, J.; Rippin, D., 1966. Unsteady state process operation, *Chem. Eng. Sci.*, 21 (4), 305–315.
49. Douglas, J.M., 1967. Periodic reactor operation. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6 (1), 43–48.
50. Dougherty, R.C.; Verykios, X. E., 1986, Optimization of catalytic activity distributions in series and parallel reaction schemes. *A.I.Ch.E. J.*, 32, 1858-1863.
51. Dougherty, R.C.; Verykios, X. E., 1987, Non-uniformly activated catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 101-150.
52. Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J., 2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
53. Finlayson, B.A., 1980. *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. McGraw–Hill, NewYork.
54. Friedrichsen. W., 1969. Der neue BASF-Kontakt für die Herstellung von Phthalsureanhydrid aus O-Xylol. *Chem. Ing. Techn.*, 41, 967-970.
55. Froment, G.F.; Bischoff, K.B., 1990. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd edn, John Wiley & Sons, Inc., New York.

56. Gabarain, L.; Castellari, A.T.; Cechini, J.; Tobolski, A.; Haure, P.M., 1997. Analysis of rate enhancement in a periodically operated trickle-bed reactor. *A.I.Ch.E. J.* 43, 166–172.
57. Hanika, J.; Lange, R.; Turek, F., 1990. Computer-aided control of a laboratory trickle bed reactor. *Chem. Eng. Proc.*, 28, 23–27.
58. Hansen, K.W.; Jorgensen, S.B., 1974. Experimental investigations of the dynamics of a catalytic fixed bed reactor. *Adv. Chem. Ser.* 133, 505–518.
59. Haure, P.M.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L., 1989. Periodic operation of a trickle-bed reactor. *A.I.Ch.E. J.* 35, 1437–1444.
60. Hegedus, L.L.; Oh, S.E.; Baron, K., 1977. Multiple Steady States in an Isothermal Integral Reactor: The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Platinum-Alumina. *A.I.Ch.E. J.*, 23, 632.
61. Hegedus, L.L.; Summers, J.C., 1977. Improving the poison resistances of supported catalysts. *J. Cat.*, 48, 345–353.
62. Hegedus, L.L.; Summers, J.C.; Schlatter, J.C.; Baron, K., 1979. Poison resistant catalysts for the simultaneous control of hydrocarbon, carbon monoxide and nitrogen oxide emission. *J. Cat.*, 56, 321–335.
63. Hegedus, L.L., 1987. *Catalyst Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
64. Hegedus, L.L.; Pereira, C.J., 1990. Reaction engineering for catalyst design. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2027–2044.
65. Hoffmann, U.; Schadlich, H.-K., 1986. The influence of reaction orders and of changes in the total number of moles on the conversion in a periodically operated CSTR. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 2733–2738.
66. Horn, F.J.M.; Lin, R.C., 1967. Periodic processes—a variational approach. *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. Des.*, 6, 21–30.
67. Horvath, C.; Engasser, J.M., 1973. Pellicular heterogeneous catalysts. A theoretical study of the advantages of shell structured immobilized enzyme particles, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 12, 229.
68. Hu, X.D.; Ladebeck, J., 2003. An overview of environmentally responsible technologies for solid catalyst preparation. Presented in 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, June 4, 2003.
69. Jacobs, P.W.; Somorjai, G.A., 1998. Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 131, 5–18.

70. Jaree, A.; Budman, H.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L.; Yakhnin, V.; Menzinger, M., 2001. Temperature excursions in reactors packed with segregated layers of catalysts. *Catal. Today*, 69, 137–146.
71. Jaree, A.; Hudgins, R.R.; Budman, H.; Silveston, P.L.; Yakhnin, V.; Menzinger, M., 2003a. Hysteresis and extinction waves in catalytic CO oxidation caused by reactant concentration perturbations in a packedbed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1662-1673.
72. Jaree, A.; Hudgins, R.R.; Budman, H.; Silveston, P.L.; Yakhnin, V.; Menzinger, M., 2003b. Amplification of inlet temperature disturbances in a packed-bed reactor for CO oxidation over Pt/Al₂O₃. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 833–839.
73. Jensen S.; Thorsteinsson, S.; Hansen, O.; Quaade, U.J., 2006. Microreactor for investigation of fast temperature cycling of catalytic reactions. In: *Proceedings of Fifth International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis, USPC-5, IB-7, November 22nd–25th, Osaka, Japan.*
74. Kasaoka, S.; Sakata, Y., 1968. Effectiveness Factors for Nonuniform Catalyst Pellets. *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 138.
75. Kevrekidis, I.G.; Schmidt, L.D.; Aris, R., 1986. Some common features of periodically forced reacting systems. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1263–1276.
76. Kim, D.K., Hulburt, H.M., 1972. Preprint. Sixty-fourth Annual A.I.Ch.E. Meeting, San Francisco.
77. Kung, H.H.; Kung, M.C., 2003. Heterogeneous catalysis: what lies ahead in nanotechnology. *Appl. Catal. A, Gen.*, 246, 193–196.
78. Kotter, M.; Riekert, L., 1979. The influence of impregnation, drying, and activation on the activity and distribution of Cu on α -alumina, dans: B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), *Preparation of Catalyst II*, Elsevier, Amsterdam, p. 51–63.
79. Lee, S., 2006. *Encyclopedia of Chemical Processing, Vol. 1.* Taylor & Francis Group, New York.
80. Lee, C.K.; Bailey, J.E., 1980. Modification of consecutive-competitive reaction selectivity by periodic operation. *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. Des.*, 19, 160–166.
81. Lee, C.K.; Varma, A., 1988. An isothermal fixed-bed reactor with nonuniformly active catalysts: experiments and theory. *Chem. Eng. Sci.*, 1995–2000.
82. Lee, C.K.; Yeung, S.Y.S.; Bailey, J.E., 1980. Experimental studies of a consecutive-competitive reaction in steady-state and forced periodic CSTRs. *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 212–218.

83. Lepage, J.F., 1978. Catalyse de contact. Ed. Technip, Paris. p. 256.
84. Luss, D., 1971, Uniqueness criteria for lumped and distributed parameter chemically reacting systems. *Chem.Eng. Sci.*, 26, 1713-1721.
85. Luther, M.; Brandner, J.J.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A.; Schubert, K., 2007. Enhanced Microstructured Reactor Performance under Forced Temperature Oscillations. *Int. J. Chem. React. Eng.*, Vol. 5, A49.
86. Luther, M.; Brandner, J.J.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A.; Schubert, K., 2006a. New opportunities for enhanced microreactor performance by forced thermal oscillations. *Proceedings of the 28th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, AICHEM, Frankfurt-am-Main, Germany*, p. 97.
87. Luther, M.; Brandner, J.J.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A.; Schubert K., 2006b. Microstructure reactors for forced temperature oscillations of catalytic chemical reactions; *Proceedings of the 9th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 9, Potsdam, Germany*, 144-145.
88. Luther, M.; Brandner, J.J.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A.; Schubert K., 2006c. Forced periodic temperature cycling of chemical reactions in microstructure devices. *Proceedings of the 5th International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis, USPC5, SuitaCity, Japan*, 35-36.
89. Luther, M.; Brandner, J.J.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A.; Schubert K., 2008. Novel design of a microstructured reactor allowing fast temperature oscillations; *Chem. Eng. J.*, 135S, 254-258.
90. Manfred B.; Hofmann, H.; Renken, A. 1992. *Chemische Reactionstechnik*, Georg Thieme Verlag , Stuttgart.
91. Marcilly, C.; Franck, J.P., 1984. La préparation des catalyseurs. 2^{ème} partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 39, 3, Mai-Juin, 337-364.
92. Masi, M.; Sangalli, M.; Carra, S.; Cao, G.; Morbidelli, M., 1988. Kinetics of ethylene hydrogenation on supported platinum. Analysis of multiplicity and nonuniformly active catalyst particle behavior. *Chem. Eng. Sci.*, 43 (8), 1849–1854.
93. Matros, Y.S., 1977. Prospects of use of nonsteady processes in catalytic reactors. *Zh. Vses-go Khim. Ob-va*, 22, 576-580.
94. Matros, Y.S., 1985. *Unsteady processes in catalytic reactors*. Elsevier Science Publ. Amsterdam-New-York.

95. Matros, Y.S.; Chumachenko, V.A., 1986. Unsteady method of catalytic detoxication of industrial exhaust gases. *Khim. Tekhnol.*, 4, 66-73.
96. Matros, Y.S.; Zagoruiko, A.N., 1987. Unsteady state catalytic process of sulfur production by Claus method. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 294, 1424-1428.
97. Matros, Y.S., 1987. Unsteady state oxidation of sulfur dioxide in production of sulfuric acid. Experience in industry and outlook. Preprints of International Conference Sulfur-87, Houston, Texas.
98. Matros, Y.S., 1996. Forced Unsteady-State Processes in Heterogeneous Catalytic Reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, 74, 566-579.
99. Michalko, E., 1966. Preparation of Catalyst for the Treatment of Combustible Waste Products. U.S. Patent 3, 259, 589 July 5, 1966.
100. Minhas, S.; Carberry, J.J., 1969. On the Merits of Partially Impregnated Catalysts. *J. Catal.*, 14, 270-272.
101. Moravek, V., 1992. Steady-state and transient kinetics of displacement adsorption and educt inhibition in dehydration of alcohols on alumina. *J. Catal.*, 133, 170–178.
102. Morbidelli, M.; Servida, A.; Varma, A., 1982. Optimal catalyst activity profiles in pellets. The case of negligible external mass transfer resistance. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 21, 278-284.
103. Morbidelli, M.; Varma, A., 1982. Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 2: The Influence of External Mass Transfer Resistance. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 21, 284-289.
104. Morbidelli, M.; Servida, A.; Carra', S.; Varma, A., 1985. Optimal catalyst activity profiles in pellets. 3. The nonisothermal case with negligible external transport limitations. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 24, 116-119.
105. Morbidelli, M.; Servida, A.; Varma, A., 1986a. Optimal catalyst activity profiles in pellets. Analytical evaluation of the isothermal fixed-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 25, 307-313.
106. Morbidelli, M., Servida, A., Carra, S.; Varma, A., 1986b. Optimal catalyst activity profiles in pellets 5. Optimization of the isothermal fixed-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 25, 313-321.
107. Morbidelli, M.; Gavriilidis, A.; Varma, A., 2001. Catalyst design: optimal distribution of catalyst in pellets, reactors, and membranes. Cambridge University Press, UK.
108. Moulijn, A.; Makkee, M.; vanDiepen, A., 2001. Chemical Process Technology. Wiley, Chichester.

109. Murzin, D.; Salmi, T., 2005. *Catalytic Kinetics*. Ed. Elsevier Science & Technology Books.
110. Nappi, A.; Fabricino, L.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., 1985. Influence of forced feed composition cycling on catalytic methanol synthesis. *Can. J. Chem. Eng.*, 63, 963–970.
111. Nelmark, A.V.; Kheifez, L.I.; Fenelonov, V.B., 1981. Theory of Preparation of Supported Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 439-450.
112. Noldus, E. J., 1977. Periodic optimization of a chemical reactor system using perturbation methods. *J. Eng. Math.* 11, 49-66.
113. Ozkan, U.S., 2009. *Design of Heterogeneous Catalysts: New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
114. Pavlou, S.; Vayenas, C.G., 1990. Optimal catalyst activity distribution in pellets for selectivity maximization in triangular nonisothermal reaction systems: application to cases of light olefin epoxidation. *J. Catal.*, 122, 389–405.
115. Renken, A., 1972. The use of periodic operation to improve the performance of continuous stirred tank reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1925–1932.
116. Rochefort, A.; Le Peltier, F., 1991. Les petites particules métalliques supportées. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 46, 2, Mars-Avril, 221-249.
117. Rouge, A.; Renken, A., 2001a. Forced periodic temperature oscillations in microchannel reactors. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology*, May 27–30, 2001. Strasbourg, France.
118. Rouge, A.; Renken, A., 2001b. Microchannel reactors for fast periodic operation: The catalytic dehydration of isopropanol. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1419–1427.
119. Schädlich, K.; Hoffmann, U.; Hofmann, H., 1983. Periodical operation of chemical processes and evaluation of conversion improvements. *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1375–1384.
120. Shadman-Yazdi, F.; Petersen, E. E., 1972. Changing catalyst performance by varying the distribution of active catalyst within porous supports. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 227.
121. Silveston, P.L.; Hudgins, R.R.; Renken, A., 1995. Periodic operation of catalytic reactors –introduction and overview-, *Catalysis Today*, 25, 91-112.
122. Silveston, P.L., 1998. *Composition Modulation of Catalytic Reactors*. Gordon and Breach Science Publishers, London.
123. Silveston, P.L.; Hudgins, R.R., 2004. Periodic temperature forcing of catalytic reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4043-4063.

124. Silveston, P.L.; Hudgins, R.R., 2004. Periodic pressure forcing of catalytic reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4055 – 4064.
125. Sincic, D.; Bailey, J.E., 1977. Pathological dynamic behavior of forced periodic chemical processes. *Chem. Eng. Sci.*, 32, 281–286.
126. Sincic, D.; Bailey, J. E., 1980. Analytical optimization and sensitivity analysis of forced periodic chemical processes. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1153-1161.
127. Smith, T.G.; Carberry, J.J., 1975. On the use of partially impregnated catalysts for yield enhancement in non-isothermal non-adiabatic fixed bed reactors. *Can. J. Chem. Eng.* 53, 347–349.
128. Somorjai, G.A., 1994. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
129. Sotowa, K.I.; Shiraishi, N.; Sugiyama, S., 2008. Experimental investigation on the effect of forced temperature cycling operation on a chemical reaction. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 34 (1), 108–112.
130. Serman, L.E.; Ydstie, B.E., 1990a. The steady state process with periodic perturbations. *Chem. Eng. Sci.* 45, 721-736.
131. Serman, L.E.; Ydstie, B.E., 1990b. Unsteady state multivariable analysis of periodically perturbed systems. *Chem. Eng. Sci.* 45, 737-749.
132. Serman, L.E.; Ydstie, B.E., 1991. Periodic forcing of the CSTR: an application of the generalized pi-criterion. *A.I.Ch.E. J.* 37, 986-996.
133. Stradiotto, D.A.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L., 1999. Hydrogenation of crotonaldehyde under periodic flow interruption in a trickle bed. *Chem. Eng. Sci.* 54, 2561–2568.
134. Taylor, H.S., 1925. A theory of the catalytic surface. *Proc. R. Soc. Lond.* 108A, 105–111.
135. Thomas, J.M.; Thomas, W.J., 1996. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
136. VanSanten, R.A.; Niemantsverdriet, J.W., 1995. *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum, New York.
137. VanSanten, R.A.; VanLeeuwen, P.W.N.M.; Averill, B.A.; Moulijn, J.A., 2000. *Catalysis: An Integrated Approach*, 2nd edn, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 123, Elsevier, Amsterdam.

138. Vayenas, C.G.; Pavlou, S., 1987. Optimal catalyst activity distribution and generalized effectiveness factors in pellets: single reactions with arbitrary kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, 42, 11, 2633-2645.
139. Vayenas, C.G.; Pavlou, S., 1988, Optimal catalyst distribution for selectivity maximization in nonisothermal pellets: the case of parallel reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 2729-2740.
140. Villadsen, J.; Michelsen, M. L., 1978. *Solution of differential Equation Models by Polynomial Approximation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
141. Wang, J.B.; Varma, A., 1980. On shape normalization for nonuniformly active catalyst pellets. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 613-617.
142. Watanabe, N.; Onogi, K.; Matsubara, M., 1981. Periodic control of continuous stirred tank reactors -I. The Pi criterion and its applications to isothermal cases. *Chem. Eng. Sci.*, 36, 809-818.
143. Watanabe, N.; Kurimoto, H.; Matsubara, M.; Onogi, K., 1982. Periodic control of continuous stirred tank reactors -II. Cases of a nonisothermal single reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 745-752.
144. Watanabe, N.; Ohbayashi, S.; Kurimoto, H., 1990. Application of the infinite-frequency pi criterion to a periodically operated isothermal CSTR. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2984-2986.
145. Wu, H., Yuan, Q., Zhu, B., 1988. An experimental investigation of optimal active catalyst distribution in nonisothermal pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1169-1174.
146. Wu, H.; Yuan, Q., Zhu, B., 1990a. An experimental study of optimal active catalyst distribution in pellets for maximum selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1771-1776.
147. Wu, H.; Brunovska, A.; Morbidelli, M.; Varma, A., 1990b. Optimal catalyst activity in pellets -VIII. General nonisothermal reacting systems with arbitrary kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1855-1862.
148. Zhdanov, V.P., 2002. Impact of surface science on the understanding of kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Surf. Sci.*, 500, 966-985.