

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS
SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

MEMOIRE

Présenté au

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Par

BOUHANK Antar

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie chimique

THEME

**ETUDE THEORIQUE EN REGIME TRANSITOIRE ET
ISOTHERME DES PERFORMANCES D'UNE PARTICULE
CATALYTIQUE BIFONCTIONNELLE AVEC
RESISTANCE EXTERNE AU TRANSFERT**

Soutenu devant le jury composé de :

Président :	Dr. B.DJELLOULI	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
Examineurs :	Dr. S.NACEF	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
	Dr. M.BOUTAHALA	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
Rapporteur :	Dr. L. BENCHEIKH	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif

ANNEE : 2009

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **L.BENCHEIKH** qui m'a aidé et dirigé tout au long de ce travail, je le remercie pour la confiance et le soutien moral dont j'ai bénéficié, soutien qui m'a permis de mener à bon port ce travail.

Je veux également remercier le Professeur **B.DJELLOULI** d'avoir accepté de présider le Jury. Je ne manquerais pas bien sûr de remercier aussi les professeurs **S.NACEF** et **M.BOUTAHALA** d'avoir bien voulu examiner le travail.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tout ceux qui m'ont aidé de près ou loin dans la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	i
SOMMAIRE	ii
INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CATALYSE	03
I.1 Introduction.....	03
I.2 L'Acte Chimique de la réaction hétérogène	04
I.3 Catalyseur bi fonctionnel.....	05
I.4 Préparation des catalyseurs bi-fonctionnels.....	07
I.5 Reformage catalytique	08
I.6 Réactions mises en jeu.....	10
CHAPITRE II : FORMULATION MATHEMATIQUE DU PROBLEME	12
II.1-Considérations Cinétiques	12
II.2- Bilan de Matière Dans la Phase Solide	12
II.3-Bilan de Matière Dans le Réacteur	14
II.4-Evaluation du Terme $R(U_i)$	15
II.5-Adimensionnement Des Equations	16
II.6-Résolution Numérique Des Equations	16
II.7-Choix Des Fonctions de Distribution Des Sites Actifs.....	20
II.8-Exploitation du Modèle	22

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	27
III.1- Effet du temps de séjour sur les profils des concentrations dans la phase fluide.....	27
III.2- Effet de la résistance au transfert externe les profils des concentrations dans la phase fluide	35
III.3- Effet de la dispersion axiale sur les profils des concentrations dans la phase fluide	40
III.4- Effet de la concentration moyenne des sites actifs de type II sur les profils des concentrations dans la phase fluide	45
III.5- Effet de la distribution des sites actifs de type II sur les profils des concentrations dans la phase fluide	50
CONCLUSION GENERALE.....	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution de la catalyse hétérogène, commencée pendant la deuxième guerre mondiale, s'est poursuivie en étroite relation avec l'essor industriel. La recherche fondamentale et technologie industrielle ont aidé à améliorer et à modifier les masses de contact qui tendent à devenir de plus en plus complexes. [1]

La majorité des procédés de la chimie industrielle sont de nature catalytique. Les catalyseurs bi-fonctionnels métal-acide étaient introduits dans le processus du reformage du naphta en 1949. Le processus de reformage a un objectif important. Il sert à transformer des coupes pétrolières de naphthas à faible indice d'octane (40 à 60) en bases pour carburant à haut indice d'octane [2,3].

La compréhension des phénomènes catalytiques est basée sur la connaissance des propriétés texturales et paramètres géométriques du catalyseur tels que la surface spécifique, la taille des pores, le volume poreux, la nature des fonctions utilisées et le nombre de sites et leur distribution responsable de l'acte catalytique. Les phénomènes de transfert, la désactivation des sites actifs, leurs distributions peuvent nous renseigner sur l'optimisation des performances du catalyseur utilisé [4,5].

Les matériaux actifs utilisés comme catalyseurs sont souvent des métaux chers. Une utilisation efficace est donc nécessaire et souhaitable. La possibilité d'améliorer les performances catalytiques par une distribution adéquate de l'élément actif à l'intérieur du support inerte a fait l'objet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales (Voir Dougherty et Verykios [6] et Gavriilidis et al. [7]). On peut néanmoins citer M.Morbidelli [8-13] qui a publié une série d'articles sur le sujet. Il s'est particulièrement intéressé aux réactions chimiques non réversibles avec une seule fonction catalytique. Il a ainsi pu établir que la meilleure répartition des sites catalytiques doit être une distribution de Dirac à l'intérieur du support inerte. R. Ardiles et coll. [14] et R.A. Dario et R.Ardilese [15] ont considéré les cas de la particule catalytique, avec deux fonctions catalytiques, respectivement, isolée et intégrée dans son milieu c'est-à-dire un réacteur. Au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), plusieurs études théoriques ont été conduites sous la direction des Professeurs B.Djellouli et L.Bencheikh. En 1995 S.Slimani et S.Salmi [16] ont étudié les influences de la forme géométrique de la particule et des profils de distribution radiale des fonctions catalytiques sur l'activité et la sélectivité (cas d'une particule catalytique isolée) d'un réseau réactionnel. Ils ont établi que la forme sphérique est plus active que les formes cylindrique et plane. En 1997, H.Belatel et L. Mehani [17] considèrent l'influence de la résistance au transfert externe sur les performances

catalytiques d'un matériau bi-fonctionnel (cas d'une particule catalytique isolée). Dans la même année K.Rida [18], a étudié les cas de distributions en échelon et a cherché la meilleure distribution donnant des sélectivité et activité optimales dans le cas de la transformation du n-hexane au niveau d'un grain catalytique isolé. Plus tard, en 2000 H. Guerbâa [19] étudia la particule placée dans son milieu naturel à savoir le réacteur. Elle a considéré le cas d'un réacteur catalytique fonctionnant en régime permanent, sans dispersion axiale et sans résistance au transfert au niveau de la particule.

H. Belatel [20], a repris, en 2001, l'étude de H.Guerbaa mais avec une dispersion axiale et sans tenir compte de la résistance au transfert. Elle a montré que la dispersion axiale influe sur le taux de conversion, une grande valeur de taux de conversion est obtenue dans le domaine de dispersion axiale faible. En 2005 Boukezoula[21], a considéré l'effet de la distribution non uniforme des sites actifs sur les performances catalytiques d'un matériau bi-fonctionnel dans un réacteur isotherme à lit fixe avec dispersion axiale, en tenant compte de l'influence de la forme géométrique des particules catalytiques et la résistance au transfert externe au niveau de ces particules. L'étude a porté sur certains réseaux réactionnels du reformage catalytique, il a établi qu'une grande valeur du taux de conversion est obtenue quand le nombre de Biot et le temps de séjour sont élevés. Enfin en 2006, S.Adel [22] s'intéressa au problème rencontré dans les procédés de reformage et qui est la désactivation des catalyseurs par l'empoisonnement des sites actifs. Il a introduit une désactivation progressive des sites de l'extérieur de la particule vers son centre. Il établit que ce phénomène de désactivation réduisait l'activité des catalyseurs pendant la transformation des composés.

On se propose dans ce travail de reprendre les travaux de Boukezoula [21] mais en régime transitoire. On s'intéressera notamment aux paramètres qui peuvent éventuellement influencer sur l'installation du régime permanent. Dans le chapitre I, on présentera quelques notions générales sur la catalyse. Le chapitre deux sera consacré à la formulation mathématique du problème. La simulation et ses résultats numériques seront présentés dans le chapitre III avec leurs discussions. Enfin nous terminerons par une conclusion où nous rappellerons les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA CATALYSE

I.1 INTRODUCTION

Le catalyseur est une substance qui modifie la cinétique d'une réaction chimique par l'augmentation de sa vitesse. Il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits ni des réactifs, et il n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique.

On dit de la catalyse qu'elle est hétérogène lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs, où le système réactionnel qui comporte des réactifs liquides ou gazeux est mis en présence d'un catalyseur généralement métallique (solide) qui a une surface très poreuse. Ce qui lui donne une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide. Dans ce cas, la catalyse prend le nom de *catalyse de contact* et les solides responsables de ces effets appelés *masses de contact*. [1]

Activité :

L'activité est définie comme étant la vitesse nette de disparition de ou des réactif(s) [2]. L'activité d'un catalyseur est réduite par les phénomènes de formation de coke et (ou) d'empoisonnement.

Sélectivité :

La sélectivité est définie comme étant le rapport entre la vitesse nette de formation d'un produit donnée et vitesse nette de disparition (activité) du réactif [3].

Stabilité :

Pendant le fonctionnement le catalyseur doit être peu sensible aux poisons, au dépôt de coke, et il doit pouvoir supporter les chocs provoqués par le démarrage de l'installation [2].

Régénérabilité :

Tous les catalyseurs vieillissent, et quand leurs activités ou leurs sélectivités diminuent, ils doivent être régénérées à travers un traitement qui leur permettra de recouvrir une partie ou toutes leurs propriétés catalytiques. Les traitements les plus communs est la combustion du carbone, mais le récurage avec des gaz appropriés est aussi fréquemment utilisé pour éliminer des poisons réversibles. L'hydrogénation des composants hydro carboniques peut être faite quand le catalyseur le permet. Quand le traitement n'inclut pas la combustion des dépôts carboniques, cela est souvent nommé *le rajeunissement*. Mais le catalyseur doit aussi garder sa puissance mécanique durant les régénérations successives. La

régénération par voie thermique est aussi applicable pour l'élimination des dépôts formés sur un catalyseur hétérogène qui vont diminuer leur efficacité. A condition que la température de fusion soit inférieure à celle de leur régénération [3]

Le prix :

Du point de vue économique, le prix d'un catalyseur est un facteur très important, donc il faut avoir un catalyseur à durée de vie importante, régénérable et possédant une capacité à traiter le maximum de réactifs.

I.2 L'ACTE CHIMIQUE DE LA REACTION HETEROGENE

La réaction chimique à travers un catalyseur implique plusieurs étapes depuis le réactif jusqu'au produit désiré. Ces étapes sont schématisées dans la figure 1 ci-dessous :

- transfert externe des réactifs à travers la couche limite (interface fluide/solide) où il y a un gradient de concentration dans cette zone.
- Transfert interne des réactifs, c'est le diffusion dans les pores du grain catalytique
- Adsorption des réactifs sur les sites catalytique
- Réaction catalytique qui est une suite de réactions élémentaires sur les sites actifs
- Désorption des produits vers l'extérieur par les mêmes étapes en sens contraire (désorption, diffusion interne et externe). [23]

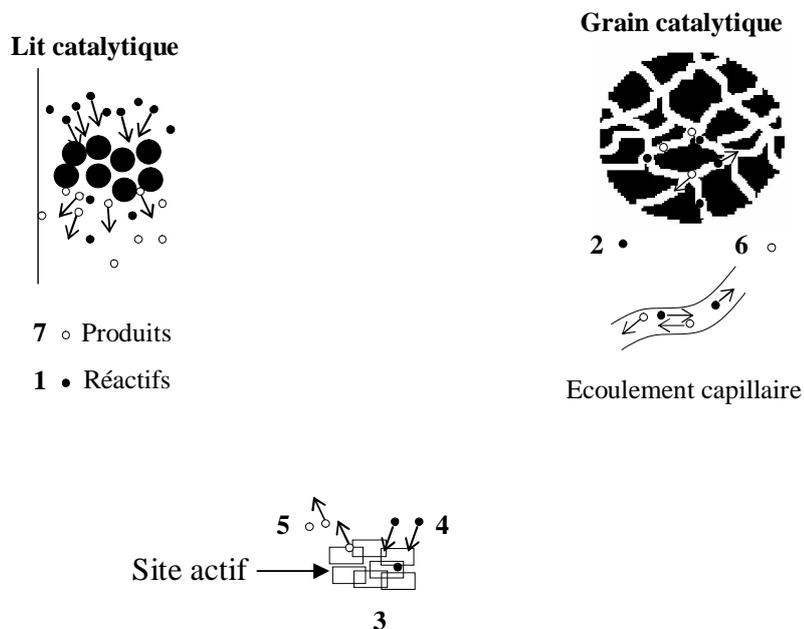


Figure 1: L'acte chimique de la réaction hétérogène [2]

1. Diffusion externe des réactifs
2. Diffusion interne des réactifs
3. Adsorption des réactifs
4. Réaction chimique sur le site
5. Désorption des produits
6. Diffusion interne des produits
7. Diffusion externe des produits

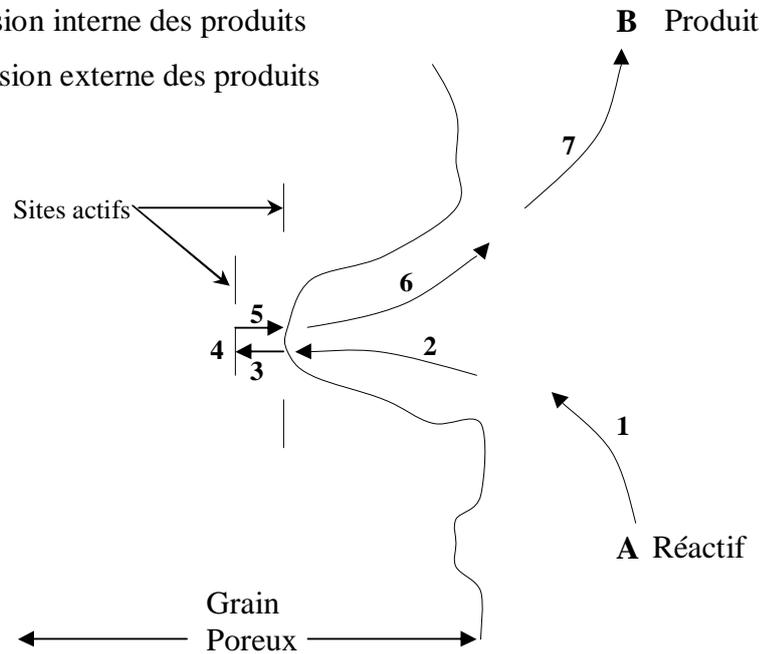


Figure 2: schéma représentatif d'une réaction hétérogène

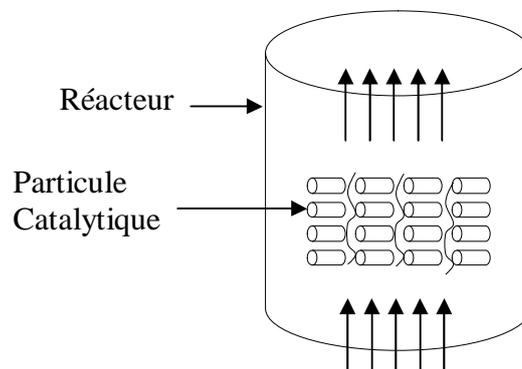


Figure 3: écoulement dans le lit catalytique

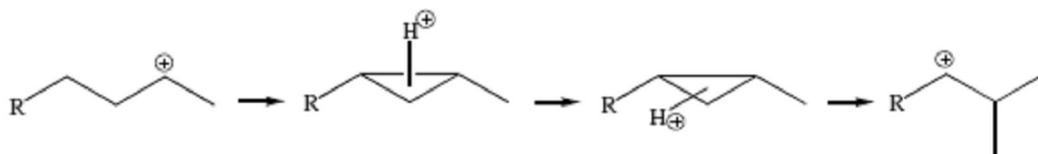
I.3 CATALYSEUR BI FONCTIONNEL

Les catalyseurs bi-fonctionnels, constitués d'un métal noble et d'un solide acide, sont largement utilisés dans les procédés de reformage y compris l'isomérisation, la

déshydrocyclisation, etc. Ces catalyseurs bi-fonctionnels fournissent ensemble les fonctions acides et hydrogénation- déshydrogénation qui sont nécessaires pour accélérer les réactions considérées [24].

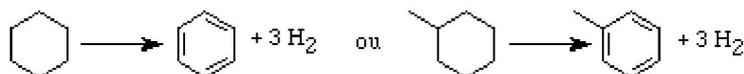
Un catalyseur bi-fonctionnel est un catalyseur qui possède deux fonctions distinctes :

-Une fonction acide (catalyseur d'hydrocraquage) : qui est la fonction principale pour les réactions d'isomérisation, par exemple :



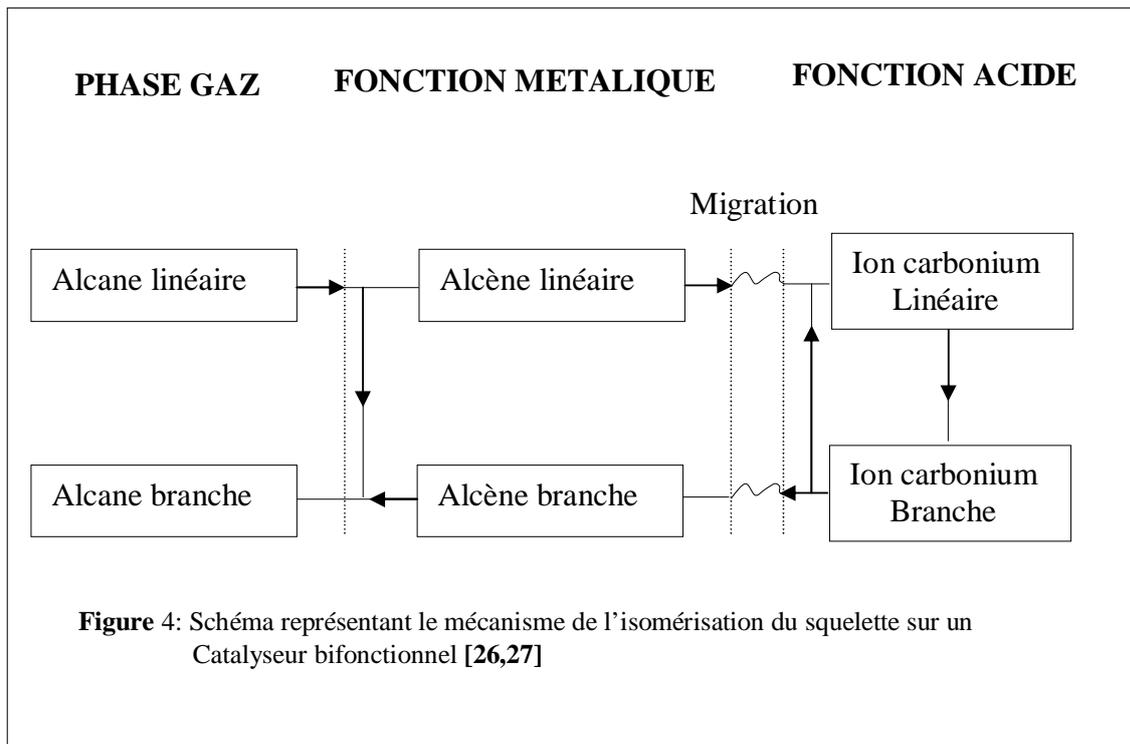
-Une fonction métallique (hydrogénant), qui peut catalyser des réactions de réarrangement d'hydrocarbures. Métal sur un support neutre, monocristal ou film métallique, et plus particulièrement sur le Pt : Réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation et d'isomérisation.

Exemple : Déshydrogénation des cyclohexanes :



Le principe d'une telle réaction chimique sur un catalyseur bi-fonctionnel se déroule suivant le mécanisme proposé pour la première fois par Mills & al [25] en 1950. Suivant ce mécanisme, le réactif alcane, dans la phase gazeuse, est dans un premier temps adsorbé sur la fonction métallique, où il est déshydrogéné.

L'alcène ainsi formé désorbe et migre vers la fonction acide. Sur le site acide, il est adsorbé et protoné, formant un ion carbénium. Ce dernier s'isomérisé. Puis, le carbocation branché est déprotoné. L'alcène branché migre alors vers le site métallique, où il est hydrogéné. Et c'est ainsi que l'alcane branché, isomère du réactif initial, est formé selon le mécanisme bifonctionnel traditionnel (fig.4)[26].



I.4 PREPARATION DES CATALYSEURS BI-FONCTIONNELS :

Les catalyseurs bi-fonctionnels (métal-acide) ont été introduits dans le processus de reformage du naphta en 1949. La fonction métallique était le Pt et la fonction acide (l'Alumine Chlorée Al_2O_3, Cl [28]).

Pour la déposition de l'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6) sur l'alumine, d'autres concurrents que HCl peuvent être utilisés. Des acides comme HNO_3 et H_2SO_4 sont souvent plus efficaces que les sels correspondants, comme l'ammonium, l'aluminium, et le nitrate de sodium.

L'acide nitrique est presque cinq fois plus effective que l'acide acétique, les sites d'alumine empêchant l'adsorption des anions $[PtCl_6]^{2-}$.

Certains de ces concurrents ; comme le monoethalonamine, réellement n'ont pas un effet de compétition sur l'adsorption, mais plutôt un effet sur le pH. En réalité, une augmentation du pH a tendance à baisser la capacité d'échange d'alumine, causant une occupation plus uniforme de la surface par le complexe métallique [3]

Une sélection attentive des précurseurs métalliques et des concurrents aide à obtenir un grand nombre des profils de distribution métallique sur la surface du support entre le périphérique et le centre du grain en se basant sur la force de leur interaction avec le support.

Quatre types majeurs des profils servent à décrire toutes les autres (fig5.) :

- 1) Uniforme
- 2) Film ou coquille d'œuf
- 3) Bague interne ou blanc d'œuf
- 4) Jaune d'œuf

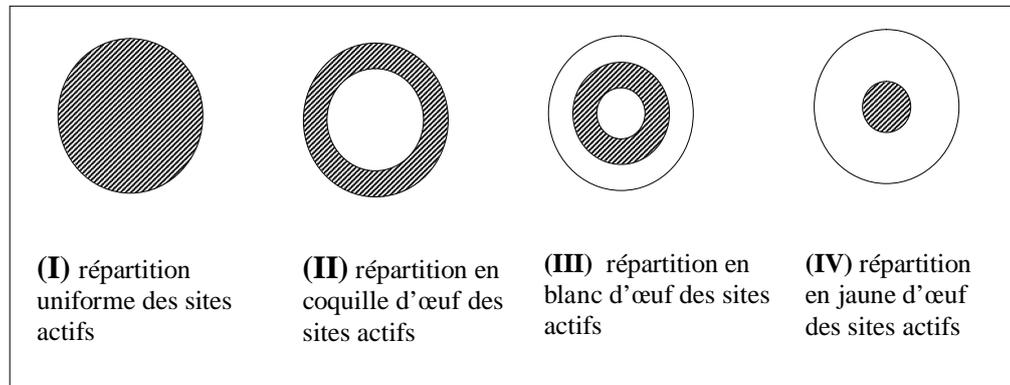


Figure 5 : les quatre types extrême de distributions du métal sur support

I.5 REFORMAGE CATALYTIQUE :

1-Introduction :

Le processus du reformage catalytique a le plus important des objectifs, celui de transformer les coupes naphthas d'un indice inférieur d'octane dans l'essence en un nombre d'octane élevé [29].

Donc le but essentiel du reformage catalytique est de convertir les coupes pétrolières à faible indice d'octane (les naphthas) ou les essences en des essences de qualité supérieure, à haut indice d'octane (nombre qui indique la résistance à la détonation d'un carburant donné par rapport à un carburant étalon), cette amélioration de l'indice résultant d'une forte augmentation de la teneur en aromatique. Au cours de cette opération, les réactions mise en jeu sont : la déshydrocalcination des cyclanes en composés aromatiques et l'isomérisation des paraffines et des cyclanes (production de paraffines ramifiés à partir de paraffines linéaires) [4].

2-catalyseur de reformage :

Les catalyseurs de reformage du naphtha apparaissent pour la première fois en 1949. Ils étaient fabriqués par des particules de Pt déposés sur un support acide. Ces derniers (catalyseurs) exigent la présence de deux fonctions catalytiques : [29]

Le support :

C'est la fonction d'isomérisation, qui est assurée par des sites acides du support du catalyseur, qui peut présenter une acidité de Brønsted ou une acidité de Lewis [26].

La déposition de platine :

Le comportement catalytique des métaux supportés dans la conversion des hydrocarbures saturés peut être influé par deux composants, métal et support. La contribution relative du support à la réactivité complète est généralement attribuée à son acidité du surface [30].

Aux conditions d'imprégnation imitant celles utilisées pour la préparation des catalyseurs de reformage, le platine a tendance à être fixé rapidement et fortement sur les premiers sites rencontrés. Pour obtenir le platine distribué d'une façon homogène sur l'alumine, il est nécessaire d'ajouter un ion concurrent à la solution. Le concurrent habituel est le HCl dont le rôle est d'agir sur l'équilibrage entre le précurseur du platine dans la solution S et celui fixé sur le support d'aluminium Al selon la réaction :



La quantité d'ions Cl ajoutée au système est habituellement ajustée pour laisser une quantité de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ dans la solution aqueuse afin d'assurer une migration facile vers le centre du grain. Alors, à la fin de l'opération, ce nombre non absorbé résiduel représente seulement une petite fraction de la quantité totale de platine impliqué. [3]

Site acide de Lewis:

Ce sont des sites accepteurs d'électrons. Un site acide est susceptible d'accepter un ou plusieurs électron(s) [26]. Ces espèces, typiquement constitués d'Alumine ou Silice/Alumine, sont créés:

- soit par l'extraction d'atomes Al du réseau
- soit par des cations métalliques échangés avec les protons des sites de Bronsted. Selon la nature de ces cations métalliques, ces sites acides peuvent contenir des groupements hydroxyles (par hydrolyse partielle). Il est également à remarquer que ces cations métalliques en interaction avec les oxygènes de structures adjacentes, vont se comporter comme des sites acide/base de Lewis et peuvent ainsi polariser les liaisons des molécules, induisant ainsi une réactivité chimique.

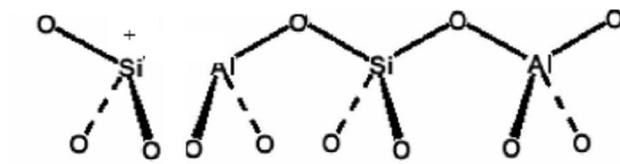


Figure 6 : Site acide de Lewis [31]

Les sites acides de Brønsted

Les sites acides de Brønsted sont des sources de protons H^+ . Le mécanisme commence par la protonation du réactif RH sur ces sites, qui conduit à la formation d'un ion carbonium [26]. Un ion carbonium est un carbocation dans lequel un des atomes de carbone est pentavalent. Cette première étape nécessite une forte acidité, qui est disponible sur les catalyseurs acides solides. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium, carbocation avec un atome de carbone trivalent. Une fois ce cation isomérisé, la séquence se termine par la désorption de l'ion *iso*-carbénium et par un transfert d'hydrure. Cet hydrure peut provenir d'un hydrocarbure, qui, du coup, régénère l'ion carbénium initial.

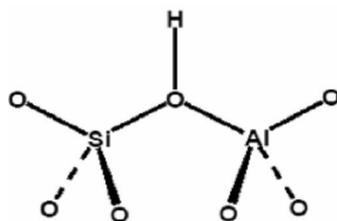


Figure 7: Site acide de Brønsted [26].

I.6 REACTIONS MISES EN JEU

L'amélioration de l'indice d'octane pourra être réalisée par la production des aromatiques et des structures paraffiniques très ramifiées. Ces transformations peuvent être réalisées par des réactions figurants dans le tableau suivant [27] :

Tableau 1 : Réactions de promouvoir des composées à 7 atomes de carbone [27]

REACTION	EQUATIONS	Q (kcal/mole)
deshydrocyclisation	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14} + 4\text{H}_2$ $i\text{-C}_7\text{H}_{16} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14} + 4\text{H}_2$	-60
déshydrogénation	$\text{C}_7\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{12} + 3\text{H}_2$ $n \text{ ou } i\text{-C}_7\text{H}_6 \rightleftharpoons n \text{ ou } i\text{-C}_7\text{H}_4 + \text{H}_2$	-50 -30
isomérisation	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} \rightleftharpoons i\text{-C}_7\text{H}_{16}$	+2
déshydroisomérisation	$\text{C}_7\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{12} + 3\text{H}_2$	-50

L' isomérisation du squelette

Les isomérisations du squelette des alcanes n- sont d'une importance industrielle parce que les alcanes branchés sont utiles comme des carburants propres, parmi ces réactions, l'isomérisation du squelette de n-butane est le plus lent, puisque cette réaction doit procéder à travers un ion carbonium primaire [32].

Les catalyseurs bifonctionnels ont une activité acide apportée par un support de grande surface spécifique de 200 à 3000 m²/g et une fonction hydrogénante-déshydrogénantes apporté par un métal généralement le platine Pt [4].

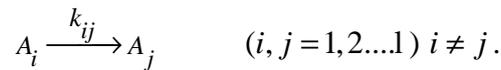
L'isomérisation de n- butane, habituellement ¹³C-n-butane, on note qu'il y a deux voies possible, c'est -à- dire, une voie bimoléculaire qui est accompagné par un réarrangement intermoléculaire et une voie moléculaire un réarrangement intramoléculaire [32].

CHAPITRE II

FORMULATION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME

II.1-Considérations Cinétiques

Considérons le cas simple d'une réaction qui se déroule sur un catalyseur de type monofonctionnel



Si on suppose que la cinétique de la réaction est d'ordre 1, alors la loi de vitesse s'écrit

$$r_{ij} = k_{ij} C_i. \quad (1)$$

Dans le cas d'une répartition non uniforme des sites actifs, l'équation (1) s'écrit :

$$r_{ij} = k_{ij} \Phi(r) C_i \quad (2)$$

avec :

k_{ij} : Constante de la vitesse de la réaction

$\Phi(r)$: Fonction de distribution des sites actifs

$C_i(r, t)$: Concentration de l'espèce i dans la position r et à l'instant t

r : Position radiale dans la particule.

Quand la distribution des sites actifs est uniforme on a $\Phi(r) = \text{constante}$. On peut définir C_s la concentration moyenne des sites actifs dans la particule catalytique par

$$C_s = \frac{1}{V_p} \iiint \Phi(r) dV \quad (3)$$

dV étant un volume élémentaire de la particule catalytique.

Si dans la particule catalytique il y a présence de deux types de sites actifs (notés I et II) (acide et métallique par exemple), la vitesse de réaction s'écrit alors :

$$r_{ij} = \left[\{k_{ij} \Phi(r)\}_I + \{k_{ij} \Phi(r)\}_{II} \right] C_i \quad (4)$$

II.2- Bilan de Matière Dans la Phase Solide

Considérons un élément de volume dans la particule catalytique compris entre deux enveloppes de rayon r et $r + dr$



Figure 2 : Volume élémentaire

Le bilan de matière pour une espèce donnée en régime transitoire s'écrit :

$$\text{entrée} + \text{production} = \text{sortie} + \text{accumulation}$$

Tel que

$$\text{Entrée} : \quad S(r+dr)D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r+dr} \quad (5)$$

$$\text{Production} : \quad R_i dV \quad (6)$$

$$\text{Sortie} : \quad S(r+dr)D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_r \quad (7)$$

$$\text{Accumulation} : \quad \varepsilon_s dV \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (8)$$

Le terme de production de l'espèce i dans la particule est donné par :

$$R_i dV = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^1 (r_{li} - r_{il}) \cdot dV \quad (9)$$

Alors l'équation en régime transitoire s'écrit :

$$S(r+dr)D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r+dr} + R_i dV = S(r+dr)D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_r + \varepsilon_s dV \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (10)$$

Ou encore après simplification :

$$D_i \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - \beta_i C_i = \varepsilon_s \frac{\partial C_i}{\partial t} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^1 \beta_{li} C_l \quad i = 1, 2, \dots, l \quad (11)$$

où

$$\beta_i = \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^1 \left[\{k_{il} \Phi(r)\}_I + \{k_{il} \Phi(r)\}_{II} \right] \quad (12)$$

$$\text{et} \quad \beta_{li} = \{k_{li} \Phi(r)\}_I + \{k_{li} \Phi(r)\}_I \quad (13)$$

Ici, on a supposé que les D_i sont constants.

Avec les conditions :

$$\text{Aux limites} \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (14)$$

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=a} = k_c [U_i(z,t) - C_i(a,t)] \quad (15)$$

$$\text{et initiales} \quad C_i(r,0) = 0 \quad \forall r \in [0, a] \quad (16)$$

$C_i(a,t)$: Concentration de l'espèce i à la surface de la particule ($r = a$) à l'instant t .

$U_i(z,t)$: Concentration de l'espèce i dans la phase fluide à la position z et à l'instant t .

k_c : Coefficient de transfert de matière entre la phase fluide et la phase solide.

II.3-Bilan de Matière Dans le Réacteur

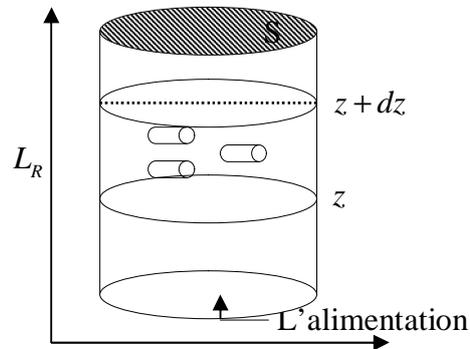


Figure 3 : réacteur a lit fixe

Le bilan de matière pour l'espèce i , dans la phase fluide, en régime transitoire est :

Entrée + Production = Sortie + Accumulation

Tel que :

$$\text{Entrée : } S(vU_i - D_{ea} \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_z \quad (17)$$

$$\text{Sortie : } S(vU_i - D_{ea} \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_{z+dz} \quad (18)$$

$$\text{Production : } R(U_i)(1 - \varepsilon_f)Sdz \quad (19)$$

$R(U_i)(1 - \varepsilon_f)Sdz$: Quantité de matière échangée entre la phase fluide et la phase solide

$$\text{Accumulation : } \varepsilon_f \frac{\partial U_i}{\partial t} dV \quad (20)$$

On aura alors :

$$S(vU_i - D_{ea} \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_z) = S(vU_i - D_{ea} \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_{z+dz}) + R(U_i)(1 - \varepsilon_f)Sdz + \varepsilon_f \frac{\partial U_i}{\partial t} dV$$

C'est-à-dire
$$D_{ea} \frac{\partial^2 U_i}{\partial z^2} - v \frac{\partial U_i}{\partial z} - R(U_i)(1 - \varepsilon_f) = \varepsilon_f \frac{\partial U_i}{\partial t} \quad (21)$$

où $dV = Sdz$.

II.4-Evaluation du Terme $R(U_i)$

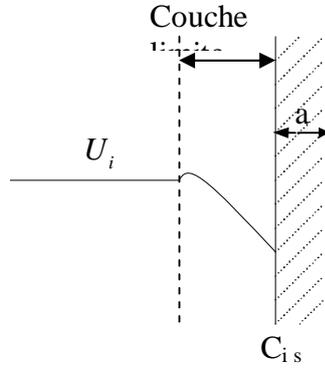


Figure 3 : diffusion de A_i vers la surface catalytique

$R(U_i)$: Quantité de fluide échangée avec la partie solide/unité de temps et volume. Elle s'écrit dans le cas d'une forme cylindrique:

$$R(U_i) = \frac{2}{a} D_i \left. \frac{dC_i}{dr} \right|_{r=a} = \frac{2}{a} k_c (U_i(z,t) - C_i(a,t)) \quad (22)$$

Le remplacement du terme $R(U_i)$ dans l'équation (21) nous donne :

$$D_{ea} \frac{\partial^2 U_i}{\partial z^2} - v \frac{\partial U_i}{\partial z} - (1 - \varepsilon_f) \frac{2}{a} k_c (U_i - C_i(a,t)) = \varepsilon_f \frac{\partial U_i}{\partial t} \quad (23)$$

avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$- D_{ea} \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_{z=0} = v(U_i(0,t) - U_{i0}) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} U_{i0} \neq 0 & i=1 \\ U_{i0} = 0 & i \neq 1 \end{cases} \quad (24)$$

$$- \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_{z=L_R} = 0 \quad (25)$$

$$\text{et} \quad U_i(z,0) = 0 \quad \forall z \in [0, L_R] \quad (26)$$

II.5-Adimensionnement Des Equations :

On se propose d'écrire les équations précédentes sous forme adimensionnelle. Pour ce faire on définit les variables adimensionnelles suivantes :

$$\Psi_i = \frac{C_i}{U_{10}}, \quad \rho = \frac{r}{a}, \quad U_i = \frac{U_i}{U_{10}}, \quad \xi = \frac{z}{L_R}, \quad \theta = \frac{t}{\tau}. \quad (27)$$

On pose : $\tau' = L_R / V$ (temps de séjour) et $\tau = a^2 / D$ (temps de diffusion).

Ici on a supposé que les coefficients de diffusion sont constants et indépendants de l'espèce, c'est-à-dire $D_i = D$.

L'équation (11) devient

$$\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} - \beta_i \tau \Psi_i = \varepsilon_s \frac{\partial \Psi_i}{\partial \theta} - \tau \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^1 \beta_{li} \Psi_l \quad (28)$$

Avec les conditions aux limites et initiales suivantes :

$$\left. \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0 ; \quad \left. \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} = Bi [U_i(\xi, \theta) - \Psi_i(1, \theta)] \quad \text{et} \quad \Psi_i(\rho, 0) = 0 \quad \forall \rho \in [0, 1] \quad \forall i. \quad (29)$$

Alors que l'équation (23) devient :

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 U_i}{\partial \xi^2} - \frac{\partial U_i}{\partial \xi} - 2(1 - \varepsilon_f) Bi \alpha (U_i(\xi, \theta) - \Psi_i(1, \theta)) = \varepsilon_f \alpha \frac{\partial U_i}{\partial \theta} \quad (30)$$

Avec les conditions aux limites et initiales suivantes :

$$\left. \frac{\partial U_i}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0, \quad \left. \frac{1}{Pe} \frac{\partial U_i}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = U_i(\xi, \theta) - \delta_{i1} \quad \text{et} \quad U_i(\xi, 0) = 0 \quad \forall z \in [0, 1] \quad \forall i \quad (31)$$

avec $Bi = \frac{k_c a}{D}$ (Nombre de Biot) ; $Pe = \frac{v L_R}{D_{ea}}$ (Nombre de Peclet) ;

$$\alpha = \frac{\tau'}{\tau} \quad \text{et} \quad \delta_{i1} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = 1 \\ 0 & \text{si } i \neq 1 \end{cases}$$

II.6-Résolution Numérique Des Equations

Le système d'équations défini par les relations (28-31) est un système d'équations couplées à travers les équations (29) et 30. Par ailleurs, il ne se prête pas à une résolution analytique. Le recours à une méthode numérique est donc nécessaire. Nous avons résolu ce système d'équations en utilisant la méthode des différences finies avec un schéma explicite pour le temps. La méthode de différence finie s'appuie sur la discrétisation des équations. Les

différentes dérivées sont remplacées par les valeurs des inconnues en un certain nombre de points appelés nœuds.

Principe de la méthode :

L'intervalle, ($0 < \rho < 1$), dans la particule est divisé en N sous intervalles égaux de longueur hs et l'intervalle, ($0 < \xi < 1$), dans la phase fluide est divisé en M sous intervalles égaux de longueur hf . La progression dans le temps se fait suivant un pas k et tel que $\theta_j = jk$. On aura alors : $\Delta\rho = hs = 1/N$ et $\rho_n = n.\Delta\rho = n.hs$; $\Delta\xi = hf = 1/M$ et $\xi_m = m.\Delta\xi = mhf$

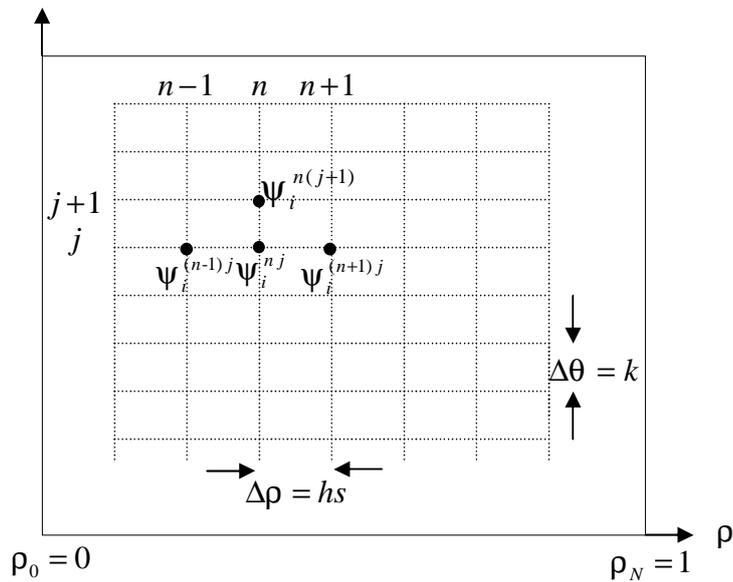
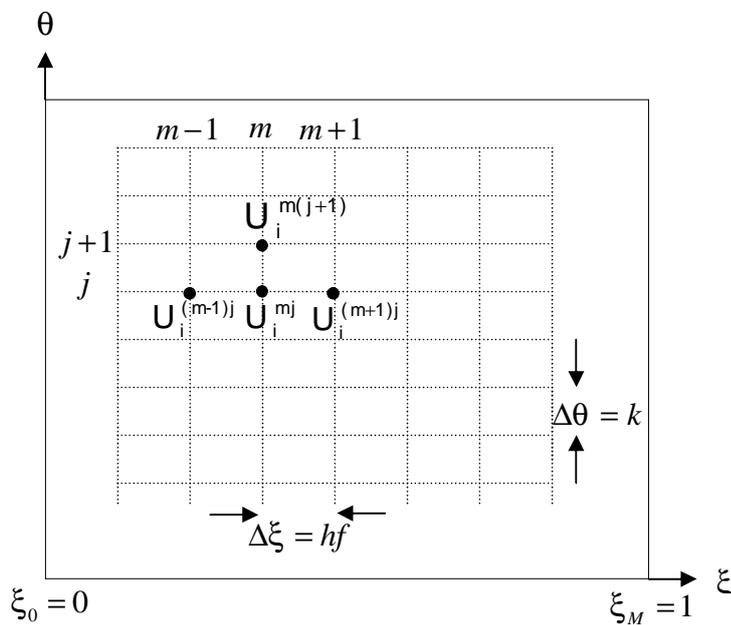


Fig. 4 : schéma du maillage dans la particule catalytique



Les expressions des dérivées s'écrivent alors :

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial \rho^2} = \frac{\psi_i^{(n+1)j} + \psi_i^{(n-1)j} - 2\psi_i^{nj}}{hs^2} + O(hs^2) \quad (32)$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \rho} = \frac{\psi_i^{(n+1)j} - \psi_i^{(n-1)j}}{2hs} + O(hs^2) \quad \text{et} \quad (33)$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \theta} = \frac{\psi_i^{n(j+1)} - \psi_i^{nj}}{k} + O(k) \quad (\text{Schéma explicite}) \quad (34)$$

où $\psi_i^{nj} = \psi_i(\rho_n, \theta_j)$. Pour avoir la même précision que pour les expressions ci-dessus et qui interviennent dans l'équation (38), on utilise, pour les conditions aux limites, dans lesquelles figure une dérivé première, des interpolations qui s'appuient sur les 3 points à droite de zéro (zéro inclus) pour la condition à $\rho = 0$ et sur les 3 points à gauche de un (un inclus) pour la condition à $\rho = 1$. Ce qui donne alors pour la condition (29):

$$\left. \frac{\partial \psi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = \frac{-3\psi_i^{0j} + 4\psi_i^{1j} - \psi_i^{2j}}{2hs} + O(hs^2) = 0 \quad (35)$$

$$\left. \frac{\partial \psi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} = \frac{\psi_i^{(N-2)j} - 4\psi_i^{(N-1)j} + 3\psi_i^{Nj}}{2hs} + O(hs^2) = Bi \left[U_i^{mj} - \psi_i^{Nj} \right] \quad (36)$$

De la même façon on a pour les équations dans la phase fluide :

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \xi^2} = \frac{U_i^{(m+1)j} + U_i^{(m-1)j} - 2U_i^{mj}}{hf^2} + O(hf^2) \quad (37)$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial \xi} = \frac{U_i^{(m+1)j} - U_i^{(m-1)j}}{2hf} + O(hf^2) \quad \text{et} \quad (38)$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial \theta} = \frac{U_i^{m(j+1)} - U_i^{mj}}{k} + O(k) \quad (\text{Schéma explicite}) \quad (39)$$

et pour les conditions aux limites :

$$\left. \frac{\partial U_i}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = \frac{U_i^{(M-2)j} - 4U_i^{(M-1)j} + 3U_i^{Mj}}{2hf} + O(hf^2) = 0 \quad (40)$$

$$\left. \frac{1}{Pe} \frac{\partial U_i}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{-3U_i^{0j} + 4U_i^{1j} - U_i^{2j}}{2hf} \right) + O(hf^2) = U_i^{0j} - \delta_{i1} \quad (41)$$

Ce qui donne alors pour les équations :

Pour la phase solide :

$$\Psi_i^{n(j+1)} = a_n \Psi_i^{(n+1)j} + b_n \Psi_i^{nj} + c_n \Psi_i^{(n-1)j} + d_n, \quad n = 1, N-1 \quad (42)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n = \frac{k}{\varepsilon_s h s^2} \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \\ b_n = -\frac{2k}{\varepsilon_s h s^2} \left[1 + \beta_i^n \frac{\tau h s^2}{2} - \frac{\varepsilon_s h s^2}{2k}\right] = 1 - \frac{2k}{\varepsilon_s h s^2} \left[1 + \beta_i^n \frac{\tau h s^2}{2}\right] \\ c_n = \frac{k}{\varepsilon_s h s^2} \left(1 - \frac{1}{2n}\right) \\ d_n = \frac{k\tau}{\varepsilon_s} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^1 \beta_i^n \Psi_i^{lj} \end{array} \right. \quad (43)$$

et pour les conditions aux limites et initiales

$$\Psi_i^{0j} = \frac{1}{3} (4\Psi_i^{1j} - \Psi_i^{2j}) \quad (44a)$$

$$\Psi_i^{Nj} = \frac{2hs Bi \cdot U_i^{mj} + 4\Psi_i^{(N-1)j} - \Psi_i^{(N-2)j}}{(2hs Bi + 3)} \quad (44b)$$

$$\Psi_i^{n0} = 0 \quad (44c)$$

Pour la phase fluide on a :

$$U_i^{m(j+1)} = A_m \cdot U_i^{(m+1)j} + B_m \cdot U_i^{mj} + C_m \cdot U_i^{(m-1)j} + D_m \cdot \Psi_i^{Nj} \quad m = 1, M-1 \quad (45)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A_m = \frac{k \tau}{\varepsilon_f \tau' Pe \cdot hf^2} \left(1 - \frac{Pe \cdot hf}{2}\right) \\ B_m = 1 - \frac{k \tau}{\varepsilon_f \tau' Pe \cdot hf^2} \left[1 + (1 - \varepsilon_f) Bi \frac{\tau'}{\tau} Pe \cdot hf^2\right] \\ C_m = \frac{k \tau}{\varepsilon_f \tau' Pe \cdot hf^2} \left(1 + \frac{Pe \cdot hf}{2}\right) \\ D_m = \frac{k}{\varepsilon_f} 2(1 - \varepsilon_f) Bi \end{array} \right. \quad (46)$$

et pour les conditions aux limites et initiales

$$U_i^{Mj} = \frac{1}{3} (-U_i^{(M-2)j} + 4U_i^{(M-1)j}) \quad (47a)$$

$$U_i^{0j} = \frac{2hf.Pe.\delta_{i1} + 4U_i^{1j} - U_i^{2j}}{(2hf.Pe + 3)} \quad (47b)$$

$$U_i^{m0} = 0 \quad (47c)$$

Stabilité du schéma numérique :

Le schéma étant explicite dans le temps, il est nécessaire de s'assurer de sa stabilité numérique. Les conditions de stabilité doivent être satisfaites par les équations des phases solide et fluide. Celles-ci s'écrivent comme suit :

$$\text{phase solide} \quad 1 - \frac{2k}{\varepsilon_s h s^2} \left[1 + \beta_i^n \frac{\tau h s^2}{2} \right] \geq 0 \quad (48)$$

$$\text{phase fluide} \quad 1 - \frac{k}{\varepsilon_f} \frac{\tau}{\tau'} \frac{2}{Pe.hf^2} \left[1 + (1 - \varepsilon_f) Bi \frac{\tau'}{\tau} Pe.hf^2 \right] \geq 0 \quad (49)$$

où encore sous forme simplifiée :

$$\frac{k}{\varepsilon_s h s^2} \leq \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \frac{k}{\varepsilon_f} \frac{\tau}{\tau'} \frac{1}{Pe.hf^2} \leq \frac{1}{2} \quad (50)$$

Les conditions (50) vont fournir deux bornes supérieures pour un même paramètre, c'est-à-dire la valeur de k . On choisira la plus petite des deux valeurs afin de satisfaire les deux conditions (50).

II.7-Choix Des Fonctions de Distribution Des Sites Actifs

Les fonctions de distributions radiales des sites actifs doivent satisfaire la condition de normalisation suivante :

$$\frac{1}{V_p} \iiint_{V_p} \varphi(\rho) dV_p = 2 \int_0^1 \varphi(\rho) \rho^2 d\rho = C_s \quad (51)$$

Nous avons choisi de travailler avec des fonctions de distributions simples à savoir des distributions paraboliques, linéaires et uniformes. De plus, ces distributions pouvant être soit croissante ou décroissante. Les expressions des différentes distributions utilisées sont données dans le tableau ci-dessous :

Nature de la distribution	μ	Expression mathématique	variation
Parabolique	-2	$\Phi(\rho) = 6C_s(1-\rho)^2$	Décroissante
	+2	$\Phi(\rho) = 2C_s\rho^2$	Croissante
Linéaire	-1	$\Phi(\rho) = 3C_s(1-\rho)$	Décroissante
	+1	$\Phi(\rho) = 1.5C_s\rho$	Croissante
Uniforme	0	$\Phi(\rho) = C_s$	Constante

Le paramètre μ est utilisé ici pour indiquer le type de distribution utilisée. Quand μ est positif la distribution des sites actifs est croissante et décroissante si μ est négatif. Quand μ est égal à zéro la distribution est alors uniforme.

Les différentes distributions utilisées sont représentées ci-dessous :

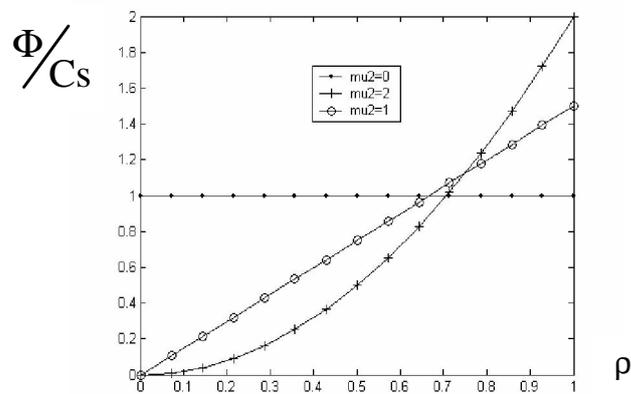


Figure 4 : Profils des distributions croissantes

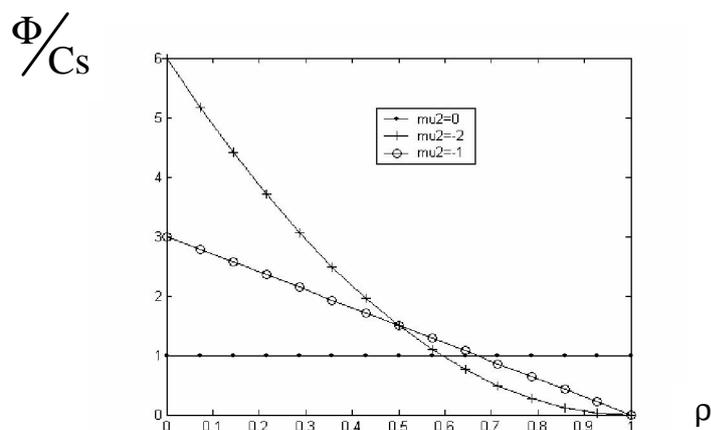


Figure 5 : Profils des distributions décroissantes

II.8-Exploitation du Modèle :

Pour tester notre modèle nous avons utilisé des schémas réactionnels tirés de la littérature [15]. Ces schémas réactionnels utilisent un catalyseur bifonctionnel (Pt/Al₂O₃). Le platine Pt représente le site métallique et le site acide fournit le support .

1^{er} Cas :

-Isomérisation Catalytique du n-Hexane :

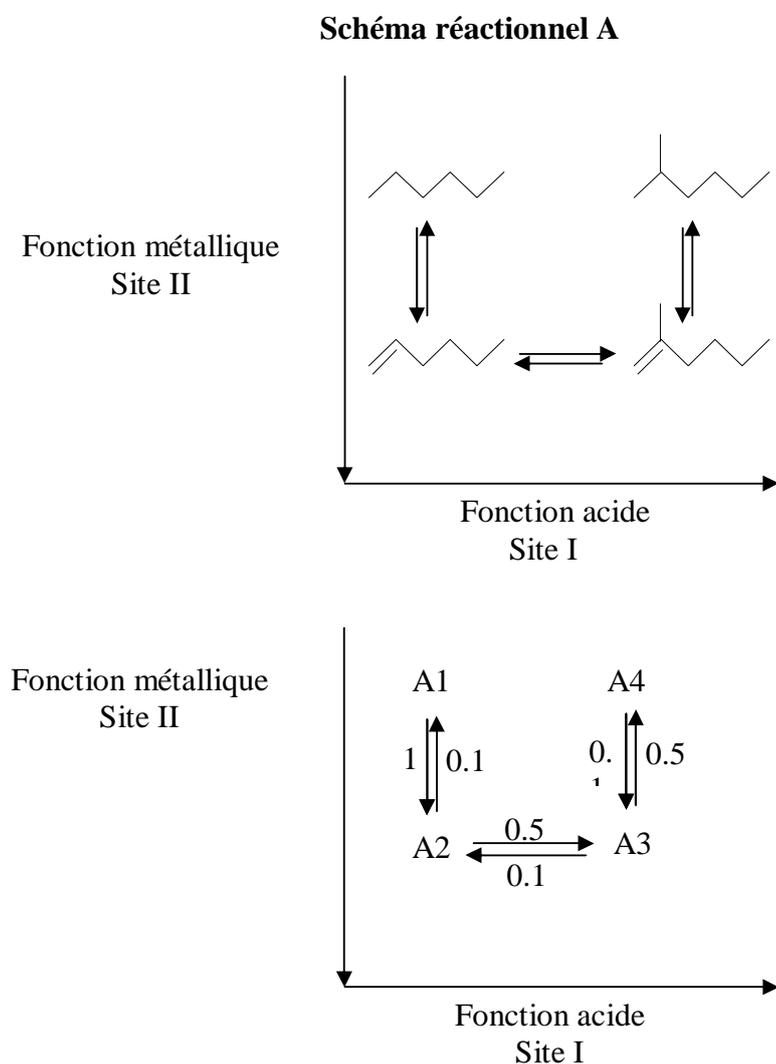


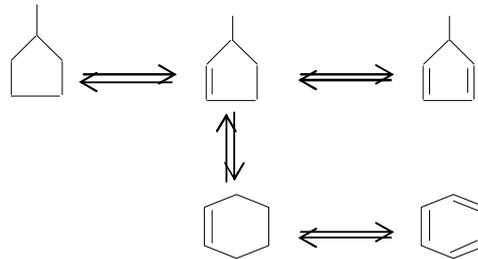
Figure 6 : Représentation du schéma réactionnel A avec les valeurs des différentes constantes de vitesse

2^{ème} Cas :

- Isomérisation du cyclopentane sur un catalyseur bifonctionnel

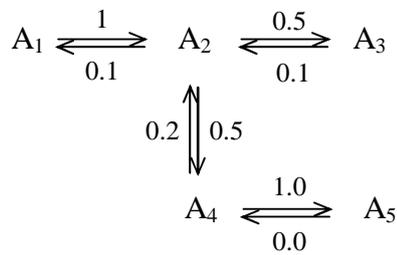
Schéma réactionnel B

Fonction acide
Site I



Fonction métallique
Site II

Fonction acide
Site I



Fonction métallique
Site II

Figure 7 : Représentation du schéma réactionnel **B** avec les valeurs des différentes constantes de vitesse

3^{ème} Cas :

- Reformage de l'hexane normal sur un catalyseur bifonctionnel

Schéma réactionnel C

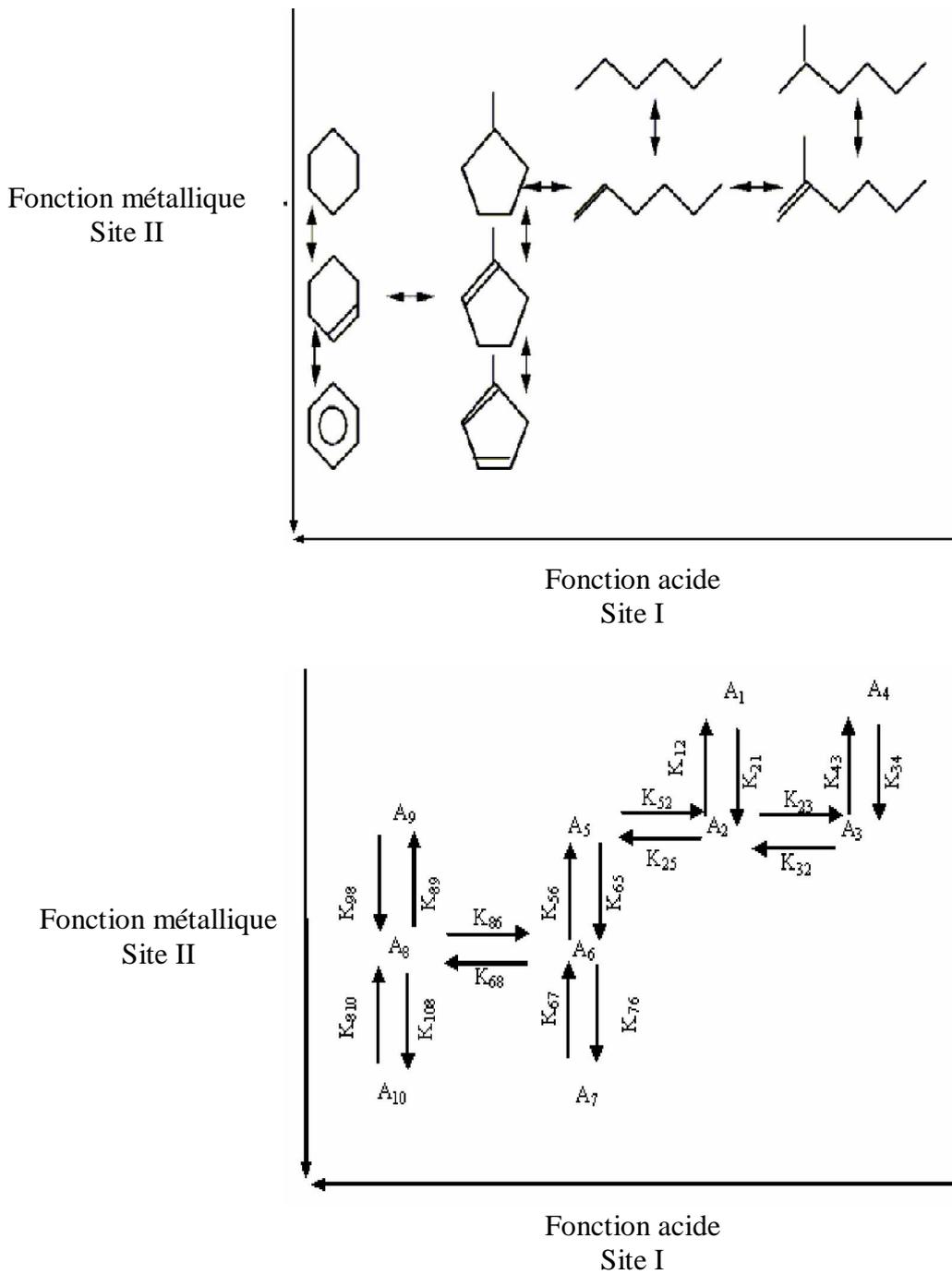
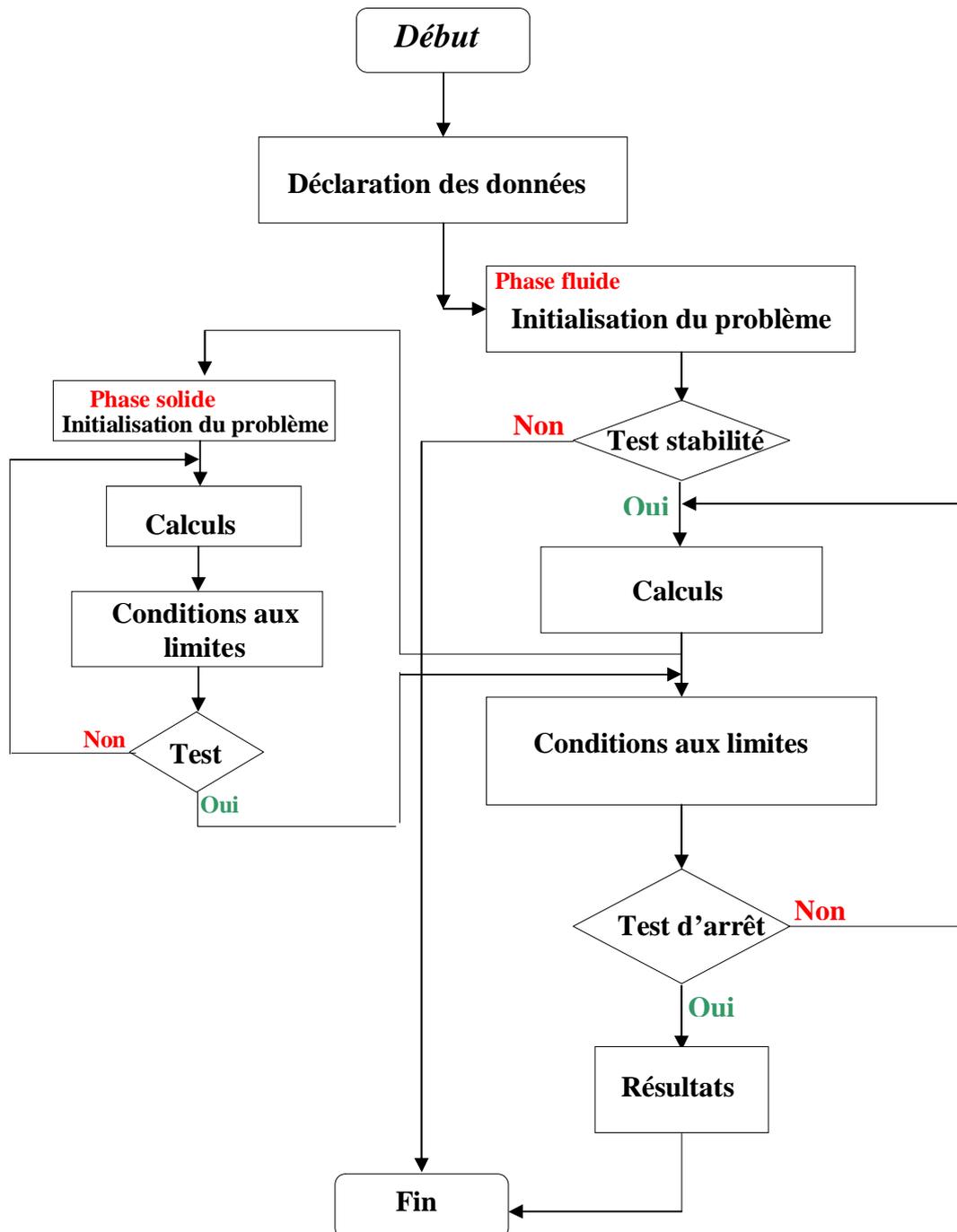


Figure 8 : Représentation du schéma réactionnel C avec les valeurs des différentes constantes de vitesse

Pour la résolution de nos équations discrétisées, nous avons utilisés le logiciel MATLAB (Version 6.5). La procédure suivie est comme suit :

- 1- Initialisation à l'instant initial des concentrations dans les phases solide et fluide
- 2- On calcule alors pour un instant donné les concentrations dans toutes les phases fluide et solide.
- 3- On incrémente alors le temps et on refait l'étape 2 jusqu'à atteindre le régime stationnaire

L'organigramme ci-dessous résume le procédure suivie :



Dans le prochain chapitre, on présentera les résultats de notre simulation. Au vu de la quantité importante des résultats obtenus, seuls les résultats du réseau **A** seront donnés.

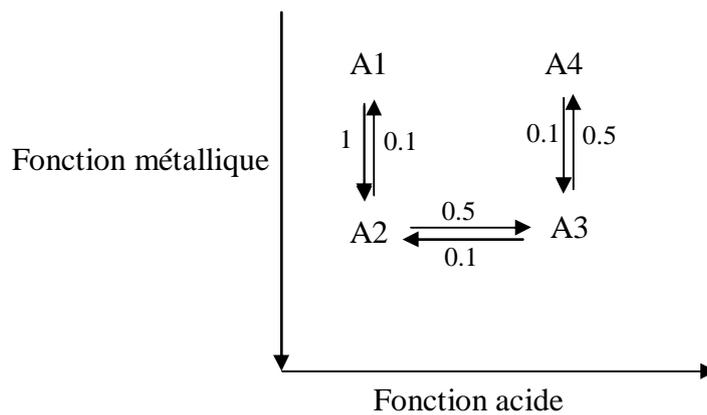
CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous allons vous présenter les résultats obtenus par simulation pour le réseau A. Nous avons travaillé avec les conditions suivantes :

- La distribution des sites acides sera supposée uniforme dans tous nos calculs c'est-à-dire ($\mu_l = 0$).
- La concentration moyenne des sites acides sera aussi supposée fixe dans tous les calculs et est égale à $1 \text{ site} / \text{cm}^3 = C_{sl}$.
- Les porosités des phases fluide et solide seront fixées à $0.4 = \epsilon_f$ et $0.3 = \epsilon_s$.
- Le temps caractéristique de diffusion est fixé à $\tau = 50 \text{ s}$

Schéma réactionnel A



III.1- Effet du temps de séjour sur les profils des concentrations dans la phase fluide

1^{er} cas : $\tau' = 25 \text{ s} < \tau = 50 \text{ s}$

La figure 1(a-d) représente les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants, respectivement. Le temps de séjour, τ' , est choisi égal à la moitié du temps caractéristique de diffusion, $\tau = 2.\tau' = 50 \text{ s}$. Le régime stationnaire sera considéré comme atteint quand deux courbes pour deux temps successives coïncident. Un examen des courbes données par la figure 1(a-d) semble suggérer que le régime stationnaire ne s'installe pas, à travers tout le réacteur, aux mêmes instants pour les différentes espèces. Le régime stationnaire est d'abord atteint par le réactif, suivent ensuite les produits A_2, A_3 et A_4 respectivement et dans cet ordre.

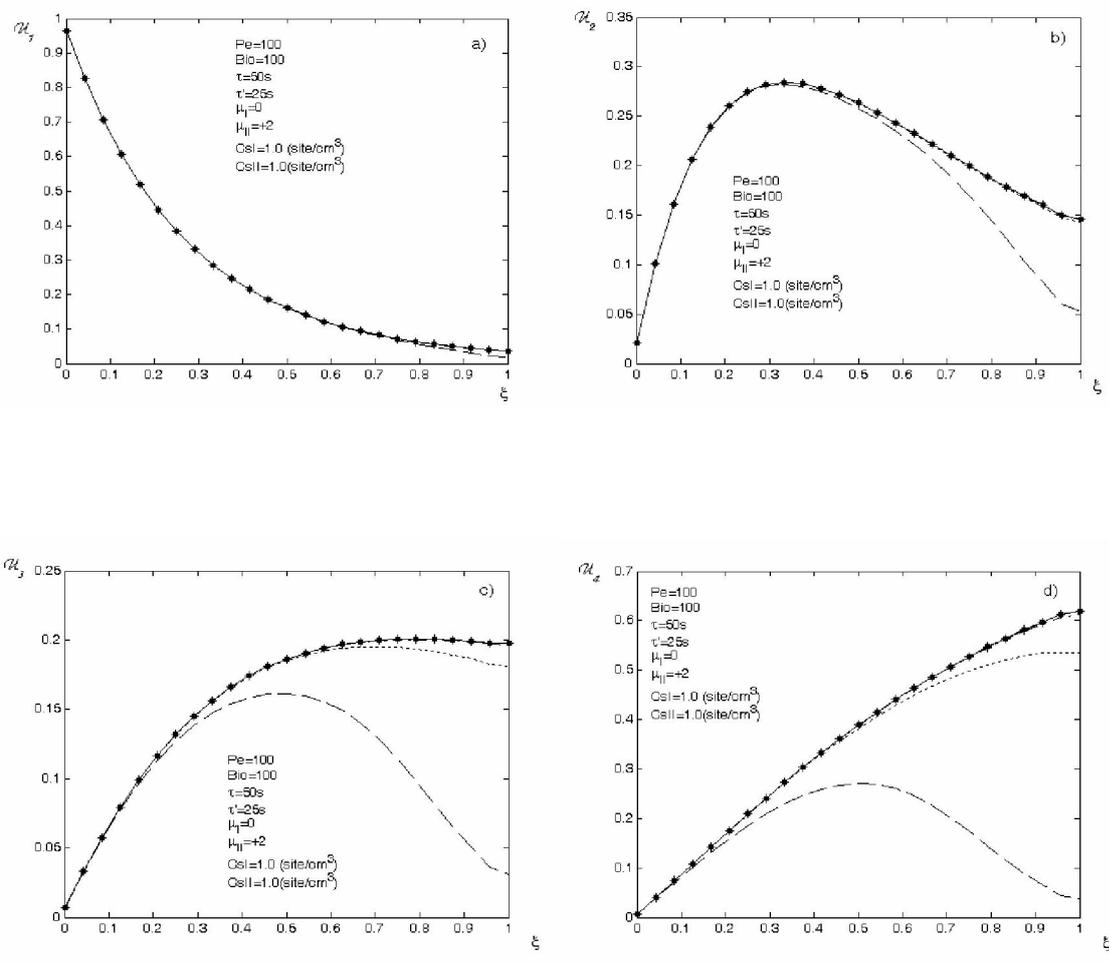


Fig. 1(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\tau' = \tau / 2$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- □ $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- ■ $\theta = 1.4286$

Dans la figure 2(a-d) ci-dessous, nous avons cette fois ci représenté les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction du temps et à des positions croissantes dans le réacteur. On peut mieux voir l'installation du régime stationnaire à travers le réacteur. En fait le régime stationnaire commence à s'installer dans les étages inférieurs du réacteur et atteint progressivement les étages supérieurs. A noter aussi que le régime stationnaire n'est pas atteint aux mêmes instants pour toutes les espèces.

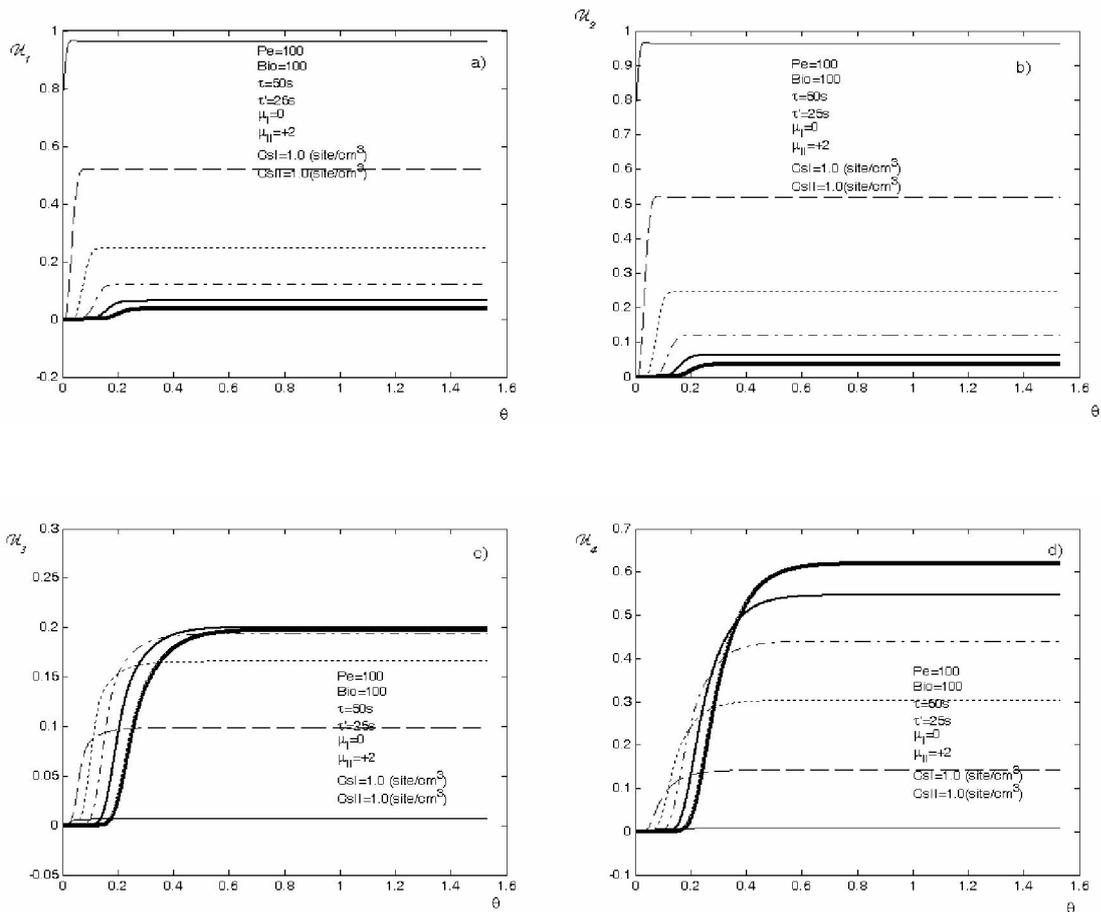


Fig. 2(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\tau' = \tau / 2$

- $m=1$
- $m=5$
- - - $m=10$
- - - $m=15$
- $m=20$
- $m=25$

2^{ème} cas : $\tau' = \tau = 50s$

La figure 3(a-d) est la même représentation que la figure 1(a-d). La seule différence est le changement du temps de séjour qui dans ce cas la est égale au temps caractéristique de diffusion, c'est-à-dire $\tau = \tau' = 50s$. On constate que l'augmentation du temps de séjour influe sur l'installation du régime stationnaire ainsi que sur le taux de conversion.

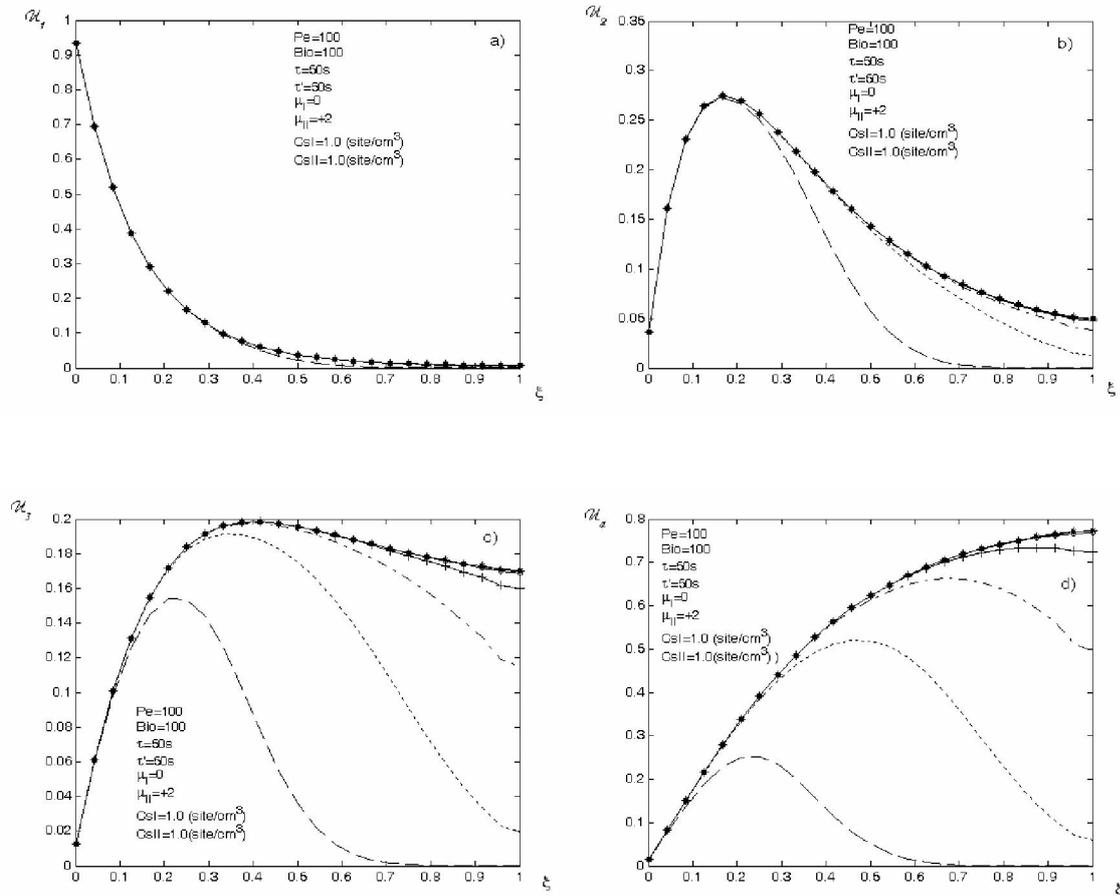


Fig. 3(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\tau' = \tau$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

De même la figure 4(a-d) est la même que la figure 2(a-d) avec le changement de la valeur du temps de séjour qui cette fois est égale au temps caractéristique de diffusion. On voit mieux sur ces courbes l'influence du temps de séjour sur l'installation du régime stationnaire et sur le taux de conversion.

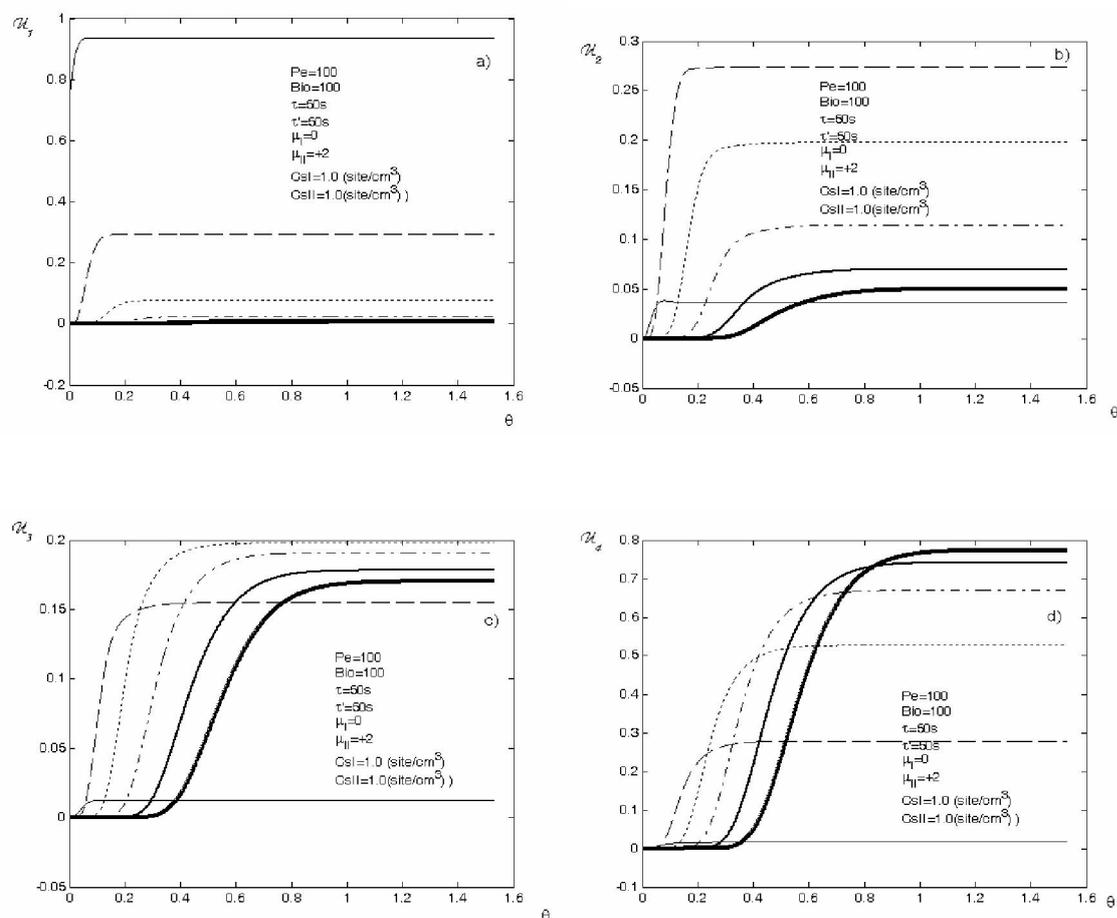


Fig. 4(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\tau' = \tau$

- $m=1$
- $m=5$
- - - $m=10$
- - - $m=15$
- $m=20$
- $m=25$

3^{ème} cas : $\tau' = 75s > \tau = 50s$

La figure 5(a-d) est la même représentation que la figure 3(a-d), avec cette fois une valeur du temps de séjour égale à une fois et demi le temps caractéristique de diffusion, c'est-à-dire $\tau' = 75s = 1.5\tau$. Là encore on constate que l'augmentation du temps de séjour influe encore plus sur l'installation du régime stationnaire ainsi que sur le taux de conversion.

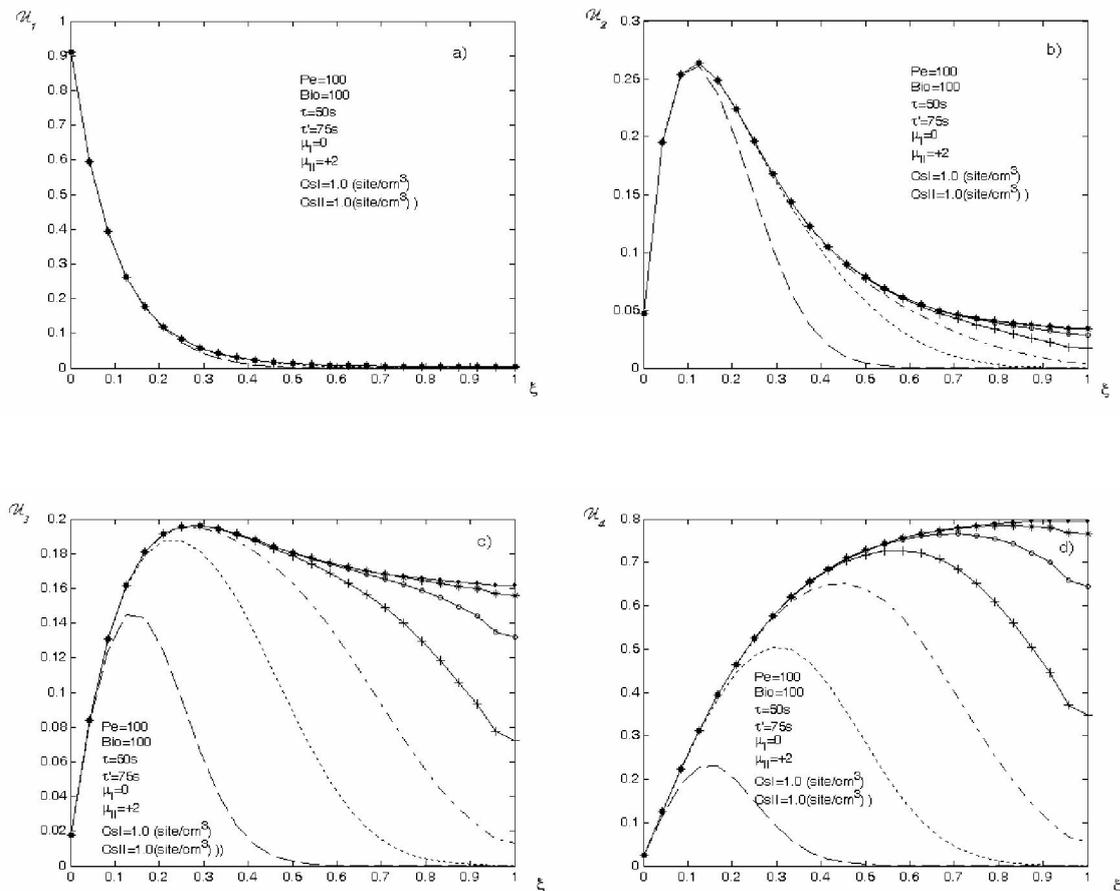


Fig. 5(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\tau' = 1.5\tau$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

De même la figure 6(a-d) est la même que la figure 4(a-d) avec le changement de la valeur du temps de séjour qui cette fois est égale à une fois et demi le temps caractéristique de diffusion . On voit ainsi sur ces courbes l'influence du temps de séjour sur l'installation du régime stationnaire et sur le taux de conversion.

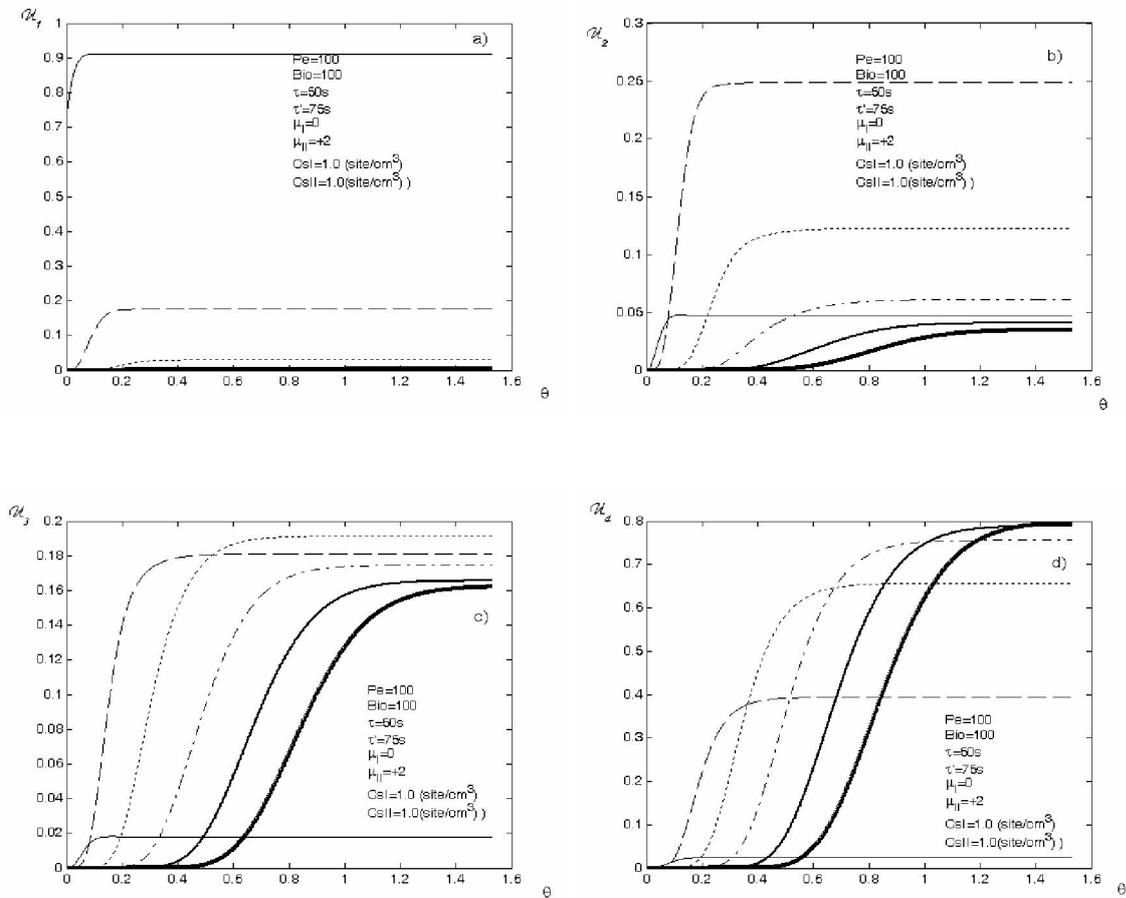


Fig. 6(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\tau' = 1.5\tau$

- $m=1$
- - $m=5$
- · · $m=10$
- · - $m=15$
- $m=20$
- $m=25$

Nous terminerons cette étude de l'influence du temps de séjour par résumer les résultats obtenus dans la figure 7 ci-dessous qui représente les variations de la concentration des espèces en fonction du temps à la sortie du réacteur pour des temps de séjours différents. On voit nettement sur ces courbes l'influence de ce paramètre sur le régime permanent, le taux de conversion.

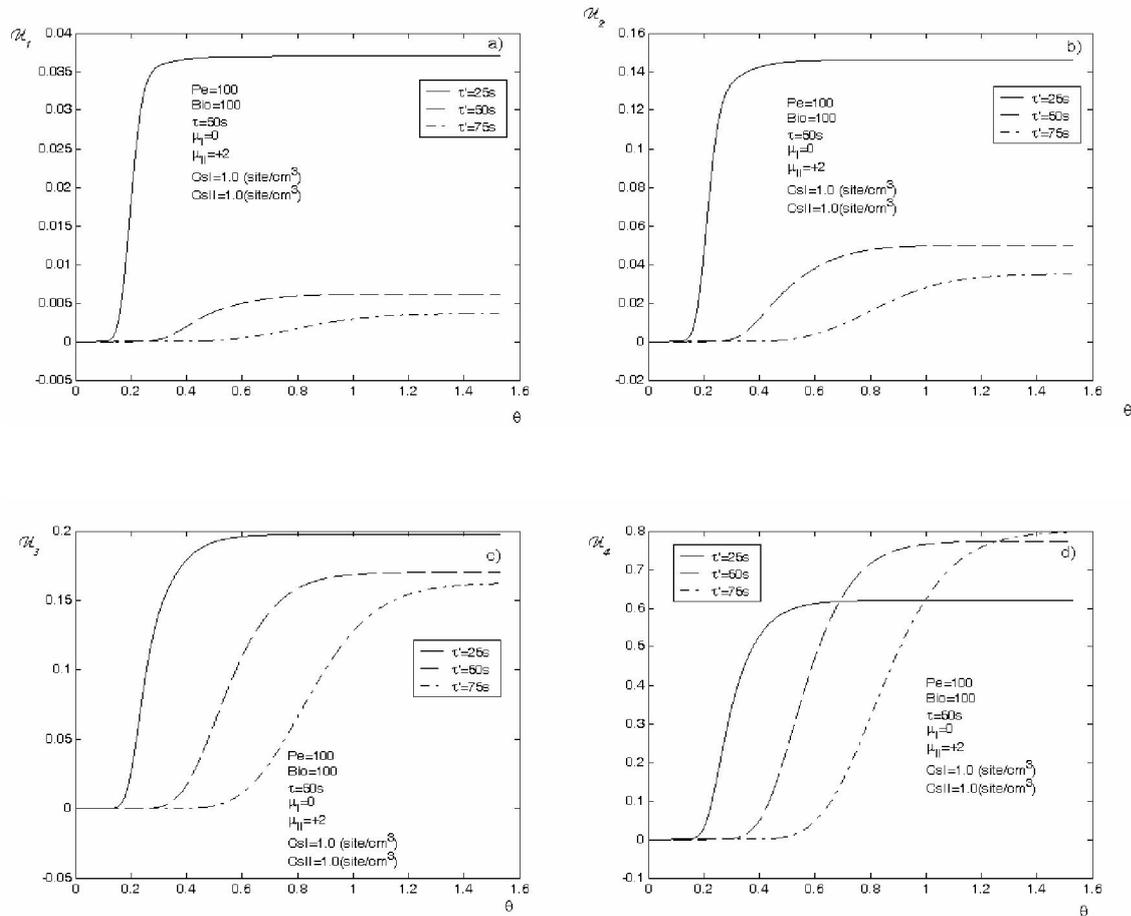


Fig. 7(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en

fonction du temps et à la sortie du réacteur. $\tau' = \frac{1}{2} \tau$; $\tau' = \tau$ et $\tau' = \frac{3}{2} \tau$

III.2- Effet de la résistance au transfert externe les profils des concentrations dans la phase

fluide

1^{er} cas : $Biot = 1$

La figure 8(a-d) représente les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants, respectivement. Dans ce cas nous avons choisi un nombre de Biot faible, $Bio = 1$, caractéristique d'une très grande résistance au transfert de masse au niveau de la particule. Ici aussi on peut voir que le régime stationnaire ne s'installe pas en même temps pour toutes les espèces. On notera aussi un faible taux de conversion.

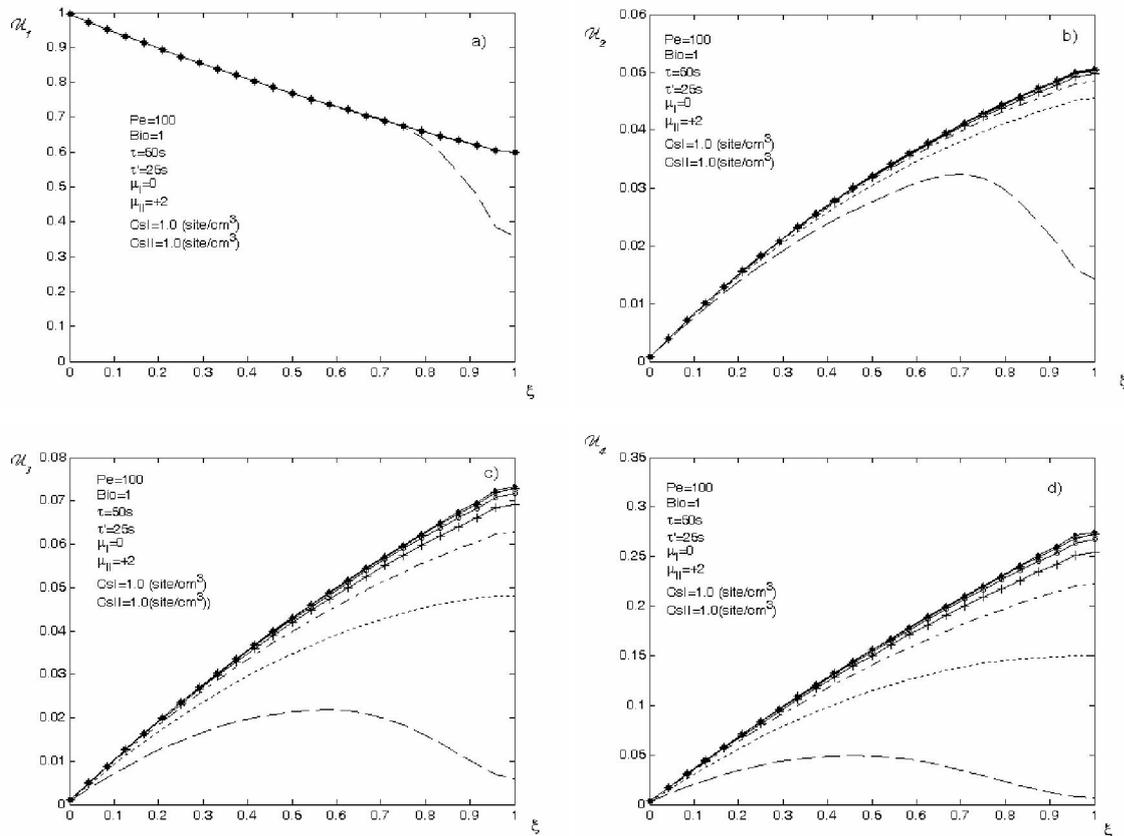


Fig. 8(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $Bio = 1$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

Dans la figure 9(a-d) ci-dessous, nous avons représenté les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction du temps et à des positions croissantes dans le réacteur. L'installation du régime permanent peut mieux se voir sur ces courbes. En fait, il semblerait que c'est le produit final qui atteint le régime stationnaire en dernier.

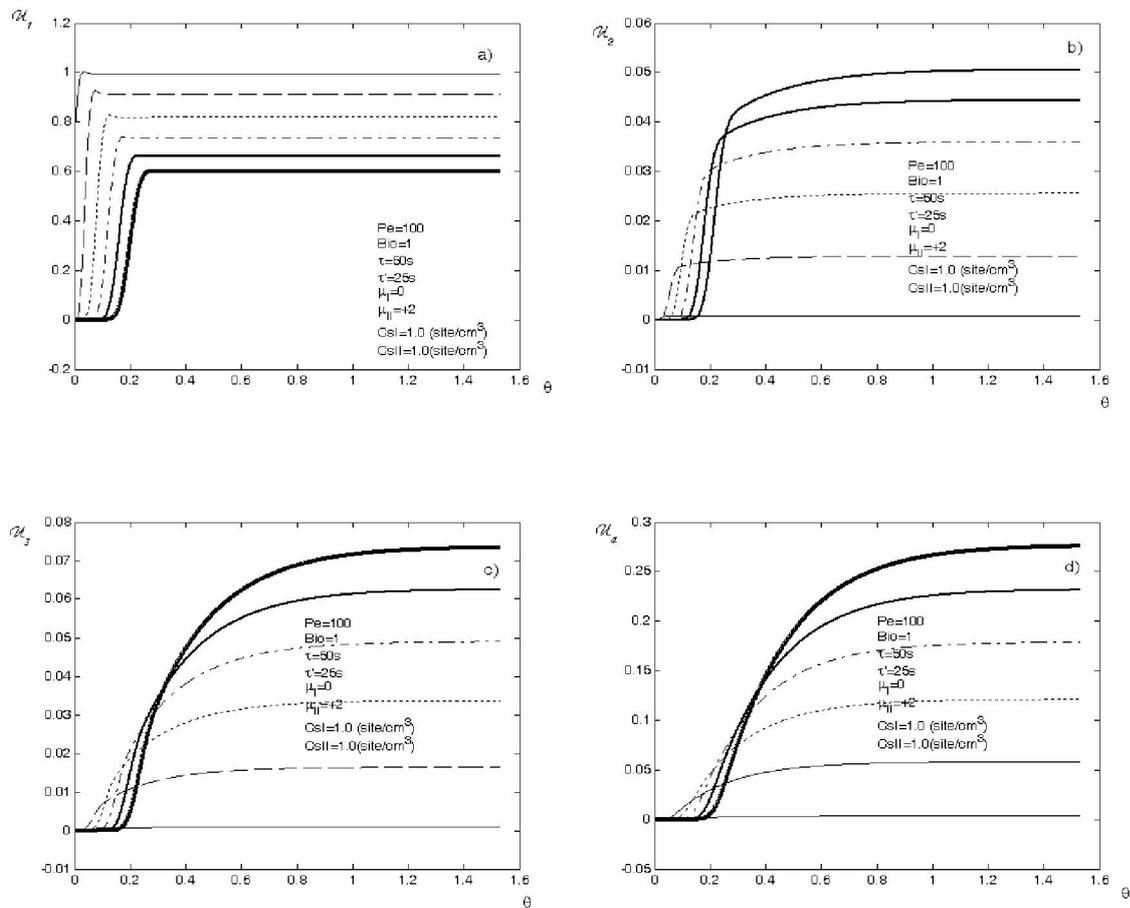


Fig. 9(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $Bio = 1$

- $m=1$
- $m=5$
- - - $m=10$
- - $m=15$
- $m=20$
- $m=25$

2^{ème} cas : $Biot = 10$

La figure 10(a-d) est la même représentation que la figure 8(a-d), mais avec une biot égal à 10 et donc une résistance moins forte au transfert de masse au niveau de la particule. On notera le début d'apparition d'un maximum pour le produit intermédiaire A_2 et une augmentation nette du taux de conversion.

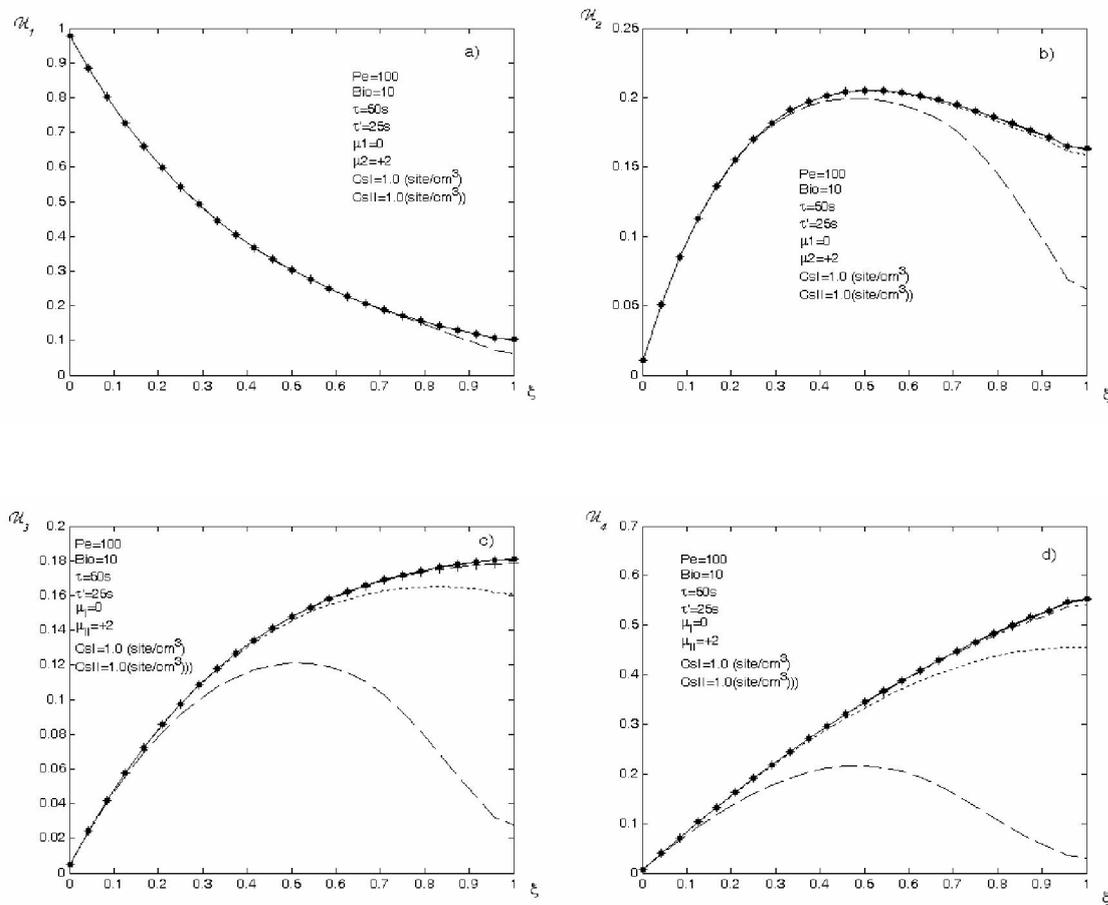


Fig. 10 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $Bio = 10$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- o $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

Dans la figure 11(a-d) ci-dessous, nous avons représenté les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction du temps et à des positions croissantes dans le réacteur. La résistance au transfert externe étant moins forte, on notera une augmentation du taux de conversion.

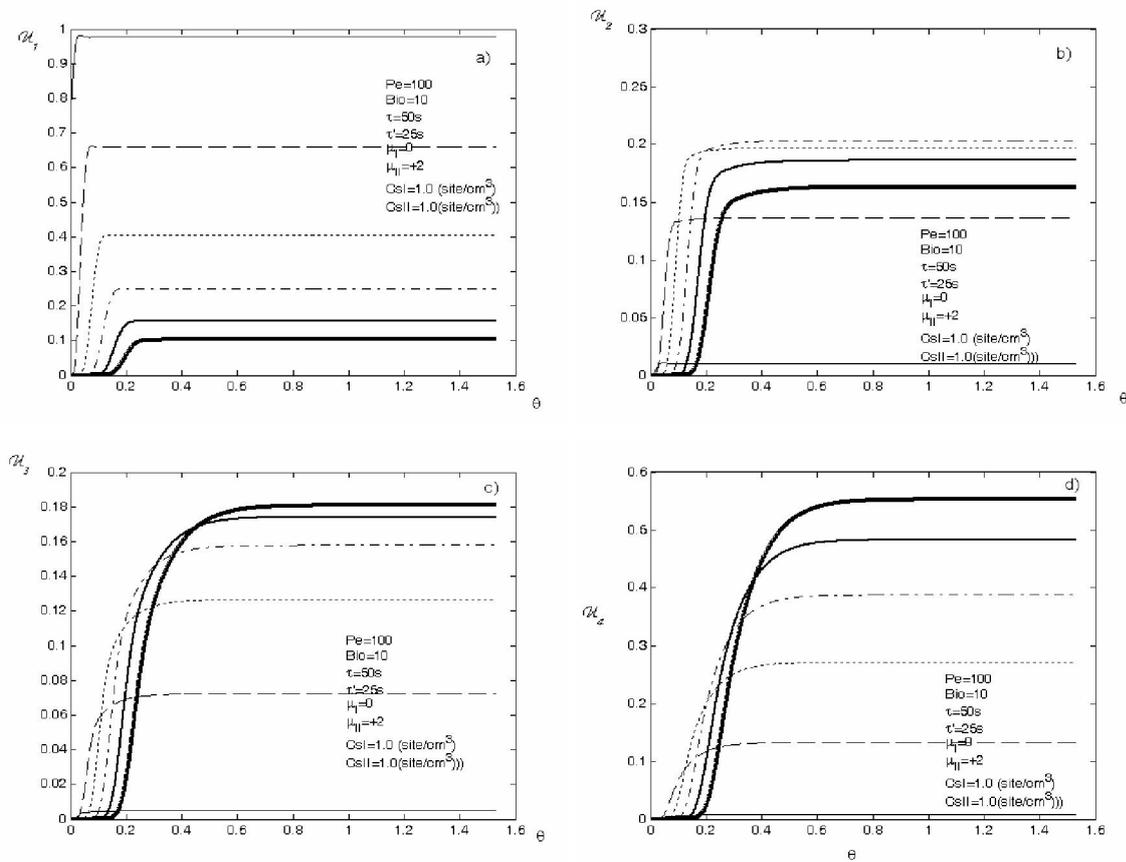


Fig. 11(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $Bio = 10$

3^{ème} cas : $Biot = 100$

Les résultats pour ce dernier sont donnés par les figures 1(a-d) et 2(a-d). On notera seulement que dans ce cas la on peut considérer que la résistance au transfert de masse au niveau de la particule est négligeable.

Nous avons représenté dans cette dernière figure, (fig.12(a-d)), de l'étude de l'influence de la résistance au transfert externe au niveau de la particule les variations de la concentration des espèces en fonction du temps à la sortie du réacteur pour des nombres de biot différents. On voit nettement sur ces courbes l'influence de ce paramètre sur le taux de conversion et pratiquement aucune influence sur l'installation du régime stationnaire.

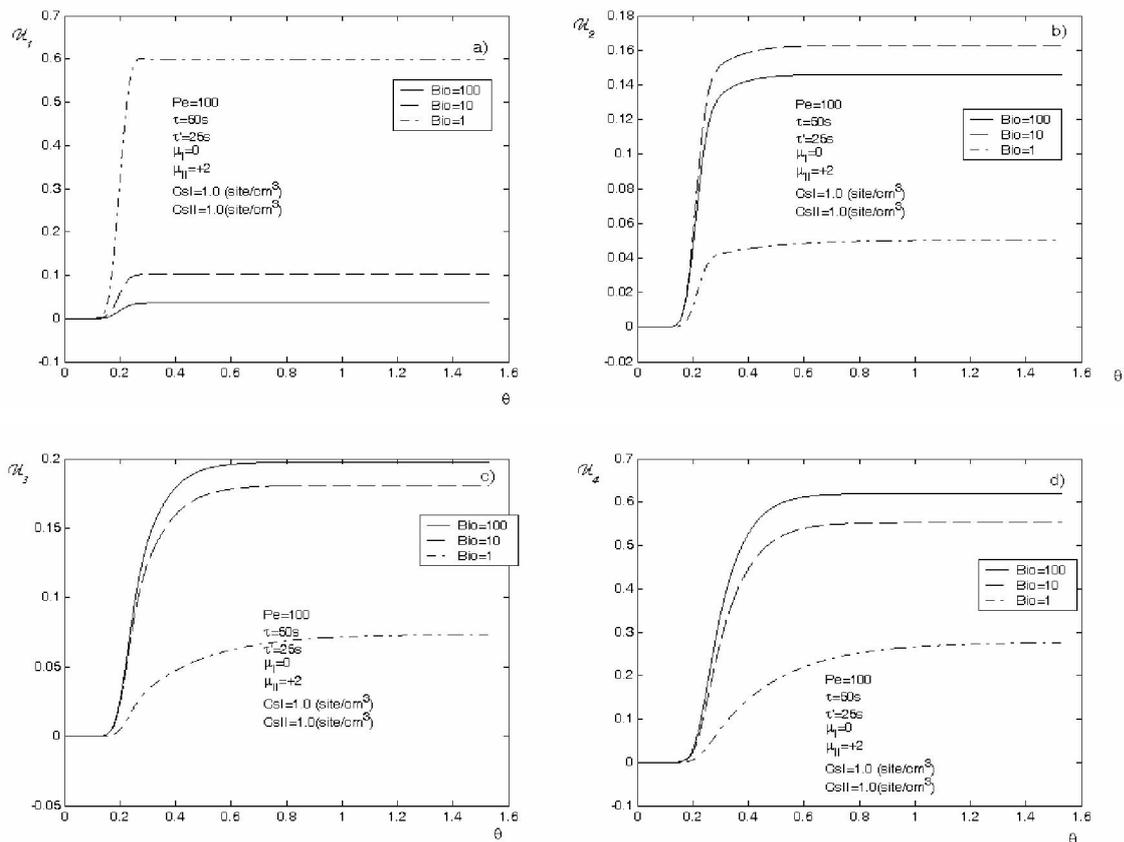


Fig. 12 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et à la sortie du réacteur. $Bio = 1; 10$ et 100 .

III.3- Effet de la dispersion axiale sur les profils des concentrations dans la phase fluide

1^{er} cas : $Pe = 1$

Dans cette figure 13(a-d), la concentration des espèces le long du réacteur et pour des temps croissants est représentée et pour un nombre de Peclet égal à 1, ce qui correspond à une très forte dispersion axiale. On constate que la concentration du réactif à l'entrée du réacteur est faible et que le taux de conversion est aussi faible de l'ordre de 25%. Il semble qu'une forte dispersion axiale influe plus sur le taux de conversion qu'une forte résistance au transfert au niveau de la particule. De plus, il paraît que la forte dispersion axiale retarde un peu l'installation du régime.

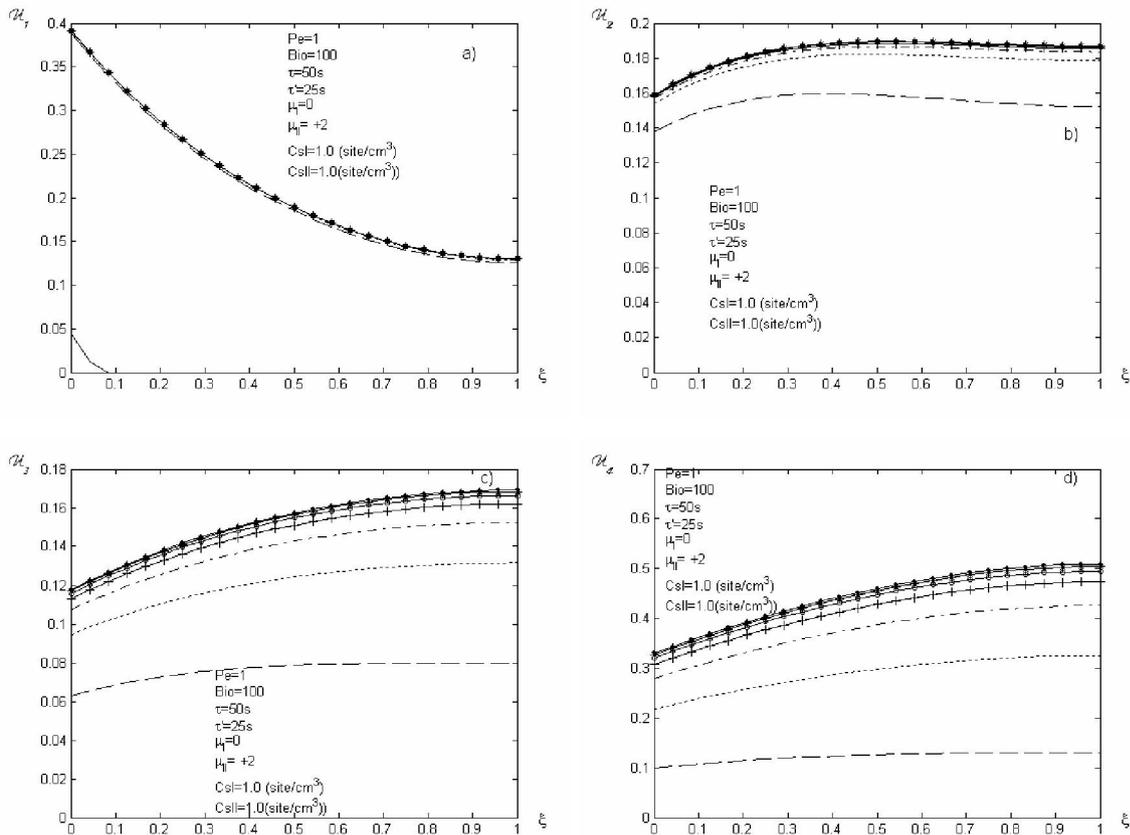


Fig. 13 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $Pe = 1$

- $\theta = 5.1020 \times 10^{-4}$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

Dans la figure 14(a-d) ci-dessous, nous avons représenté les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction du temps et à des positions croissantes dans le réacteur. On constate la difficulté du régime stationnaire à s'installer et ce en raison de la forte dispersion axiale.

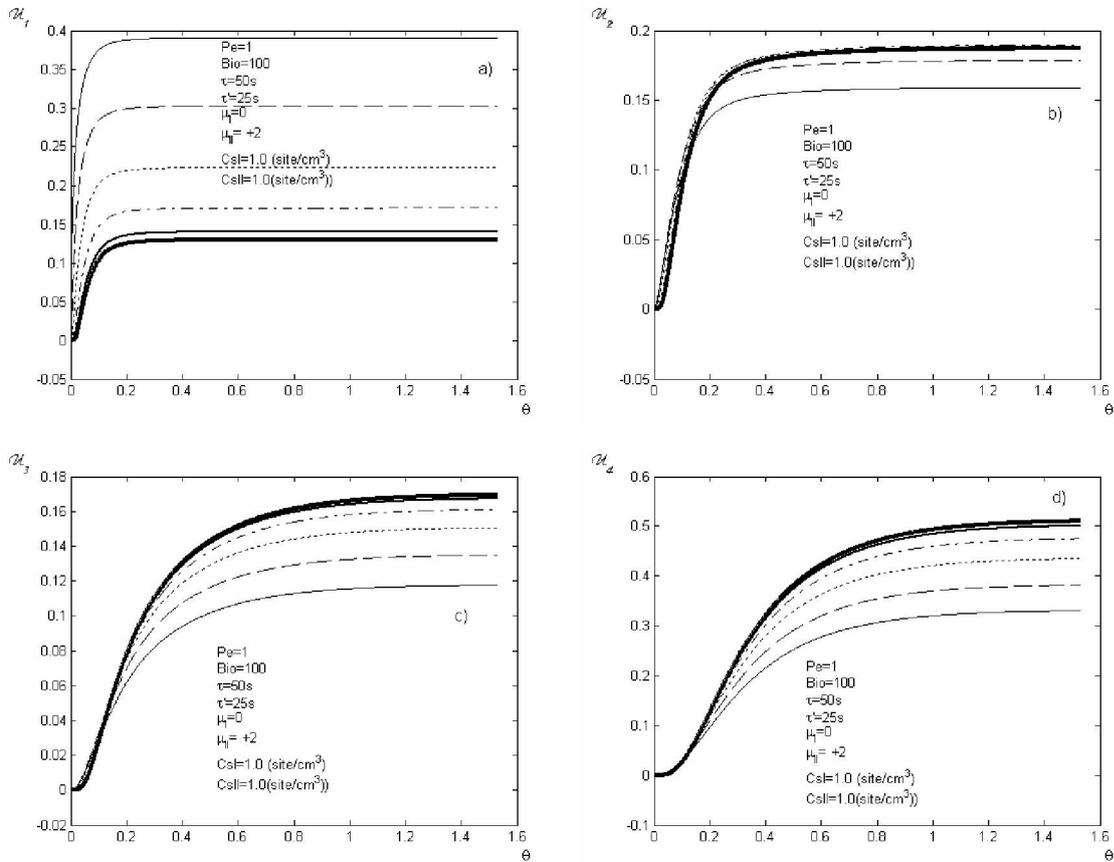


Fig. 14(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $Pe = 1$

- m=1
- m=5
- - - m=10
- - m=15
- m=20
- m=25

2^{ème} cas : $Pe = 10$

Dans la figure 15(a-d), la concentration des espèces le long du réacteur et pour des temps croissants est représentée et pour un nombre de Peclet égal à 10, ce qui correspond à une dispersion axiale moins forte et réduite par un facteur de 10 par rapport au cas précédent. On notera l'amélioration du taux de conversion de l'ordre de 70%. On constate aussi que la concentration du réactif à l'entrée du réacteur a doublé. Le régime stationnaire semble s'installer plus facilement. On remarquera le début d'apparition d'un maximum pour l'espèce 2 (produit intermédiaire) au voisinage de la position 0.35.

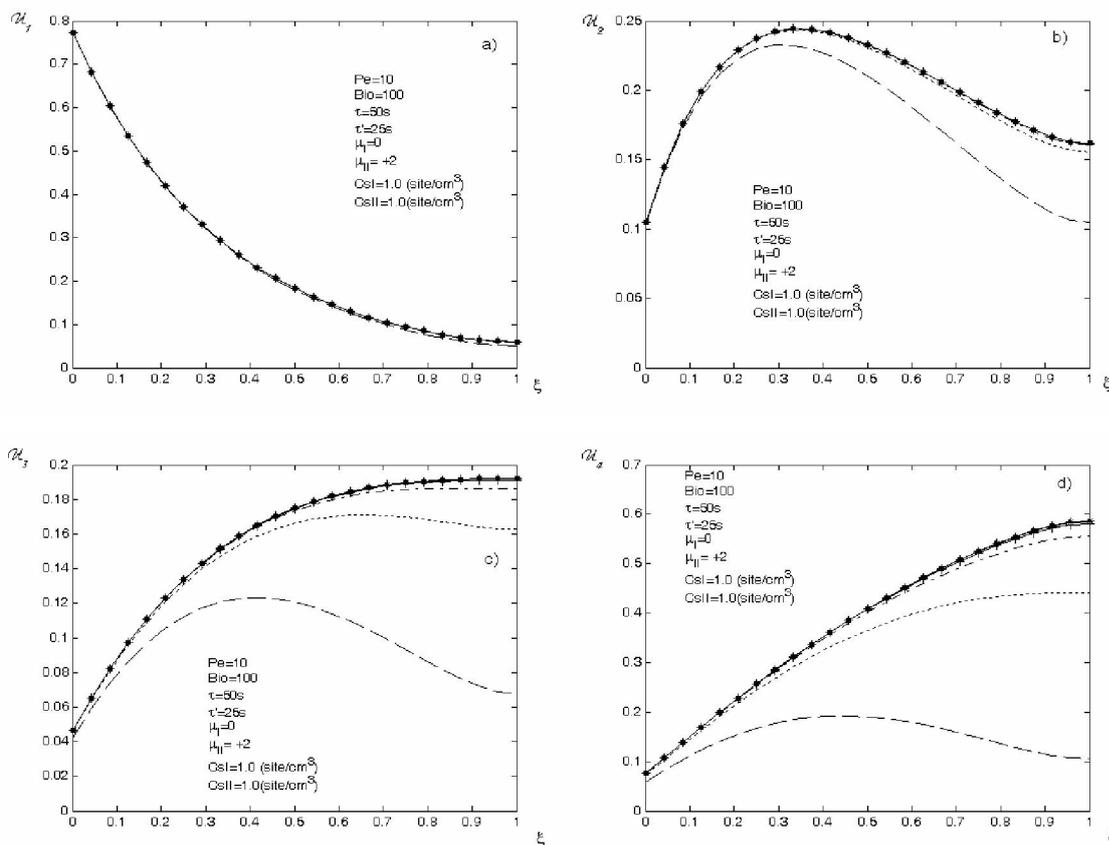
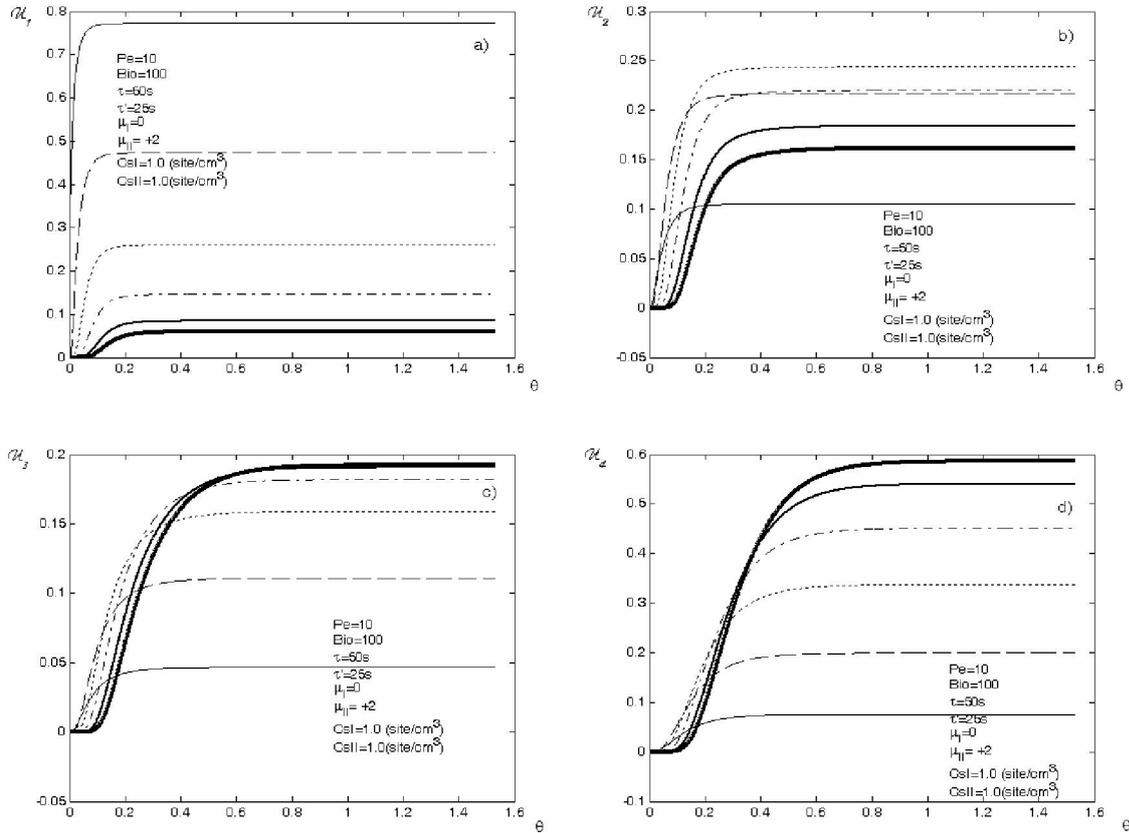


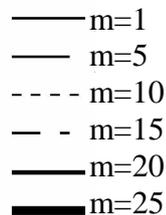
Fig. 15 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $Pe = 10$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- o $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

Dans la figure 16(a-d) ci-dessous, nous avons représenté les variations de la concentration, dans la phase fluide, des espèces A_1, A_2, A_3 et A_4 en fonction du temps et à des positions croissantes dans le réacteur. On voit mieux l'installation moins difficile par rapport au cas précédent du régime stationnaire.



. Fig. 16(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $Pe = 10$



3^{ème} cas : $Pe = 100$

Voir figures 1(a-d) et 2(a-d)

Dans cas la dispersion axiale étant négligeable. Le taux de conversion monte jusqu'à 90% et le régime stationnaire s'installe sans aucune difficulté.

Nous avons représenté dans cette dernière figure, (fig.17(a-d)), de l'étude de l'influence de la dispersion axiale sur les variations de la concentration des espèces en fonction du temps à la sortie du réacteur pour des nombres de Peclet différents. On constate la grande influence de la dispersion axiale sur l'installation du régime stationnaire.

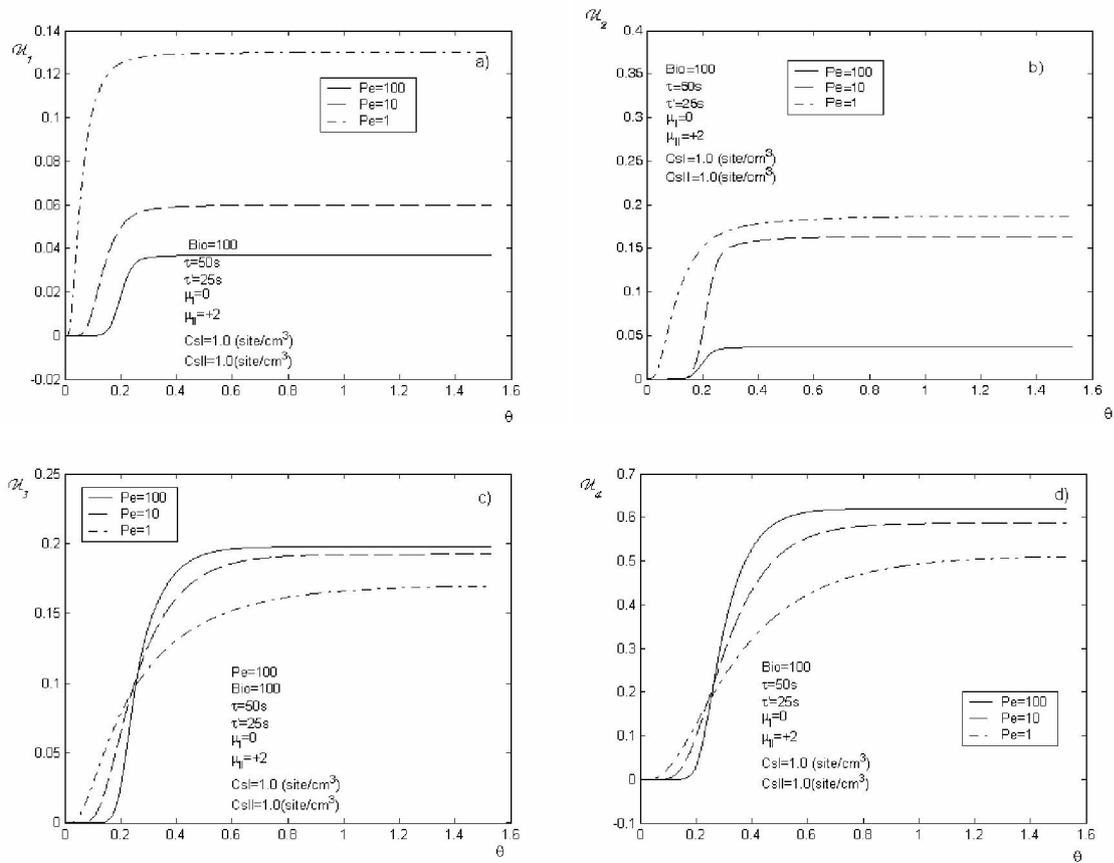


Fig. 17 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et à la sortie du réacteur. $Pe = 1; 10$ et 100 .

III.4- Effet de la concentration moyenne des sites actifs de type II sur les profils des concentrations dans la phase fluide

1^{er} cas : $C_{sII} = 0.01 \text{ site/cm}^3$

La figure 18(a-d) représente la concentration des différentes espèces le long du réacteur et pour des temps croissants. Dans ce cas la concentration moyenne des sites actifs de type II est choisie égal à 0.01 site/cm^3 . La concentration des sites étant faible, le réactif ne réagit pratiquement pas (taux de conversion de l'ordre de 10%). Même la concentration du produit final est très faible.

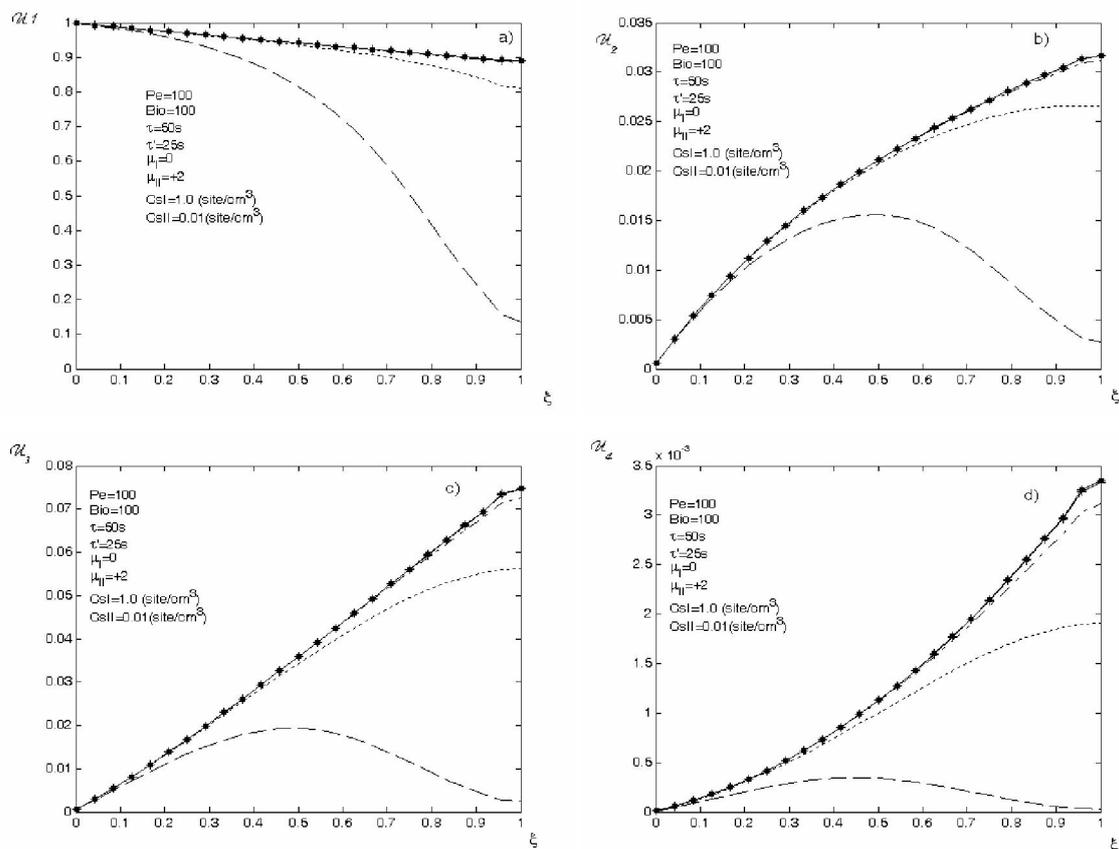
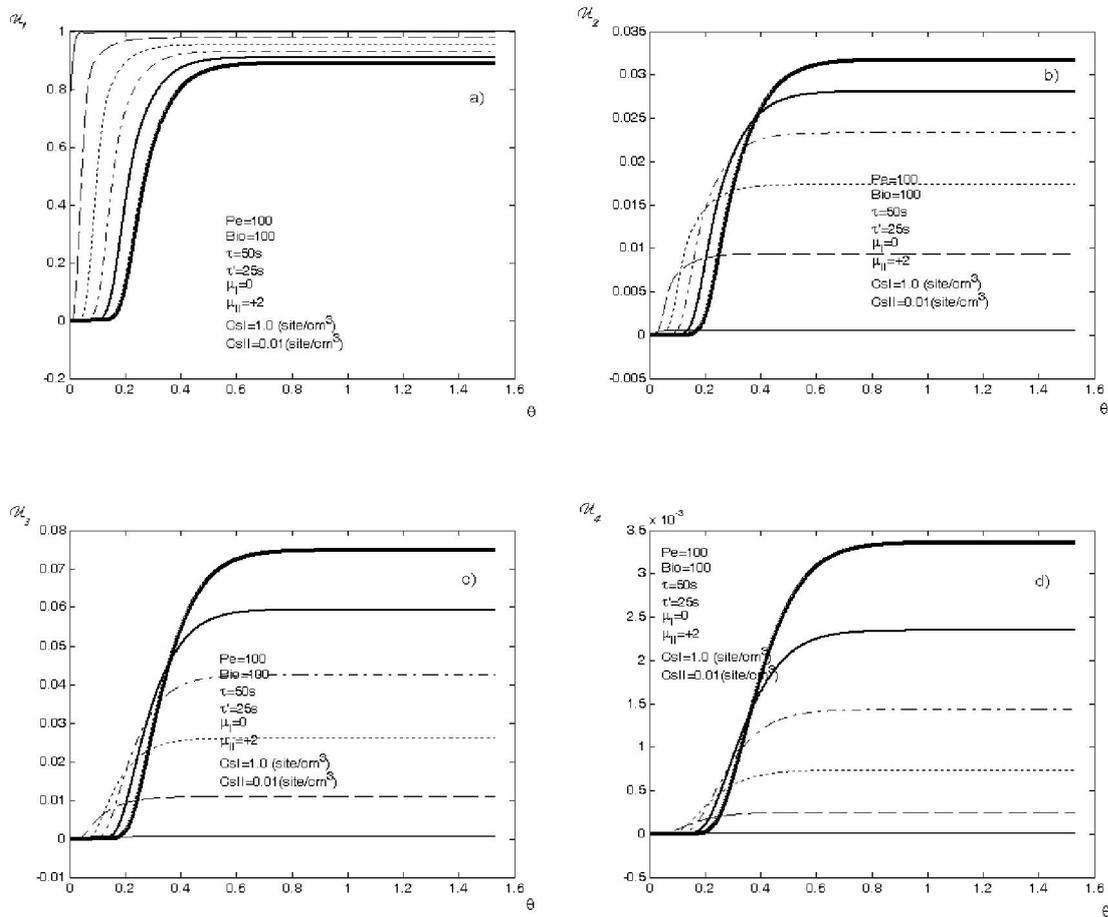


Fig. 18 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $C_{sII} = 0.01 \text{ site/cm}^3$

- $\theta = 5.1020 \times 10^{-4}$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

Dans cette figure 19(a-d), la concentration des espèces est représentée en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. On voit que le régime stationnaire s'installe rapidement.



. Fig. 19(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur.

$$CsII = 0.01 \text{ site/cm}^3$$

- m=1
- m=5
- - - m=10
- - m=15
- m=20
- m=25

2^{ème} cas : $CsII = 0.1 \text{ site/cm}^3$

Dans ce cas la, la multiplication par un facteur de 10 de la concentration moyenne des sites actifs de type II améliore nettement le taux de conversion du réactif (taux de conversion de l'ordre de 60%) et la production du produit final. Le régime stationnaire s'installe sans aucune difficulté.

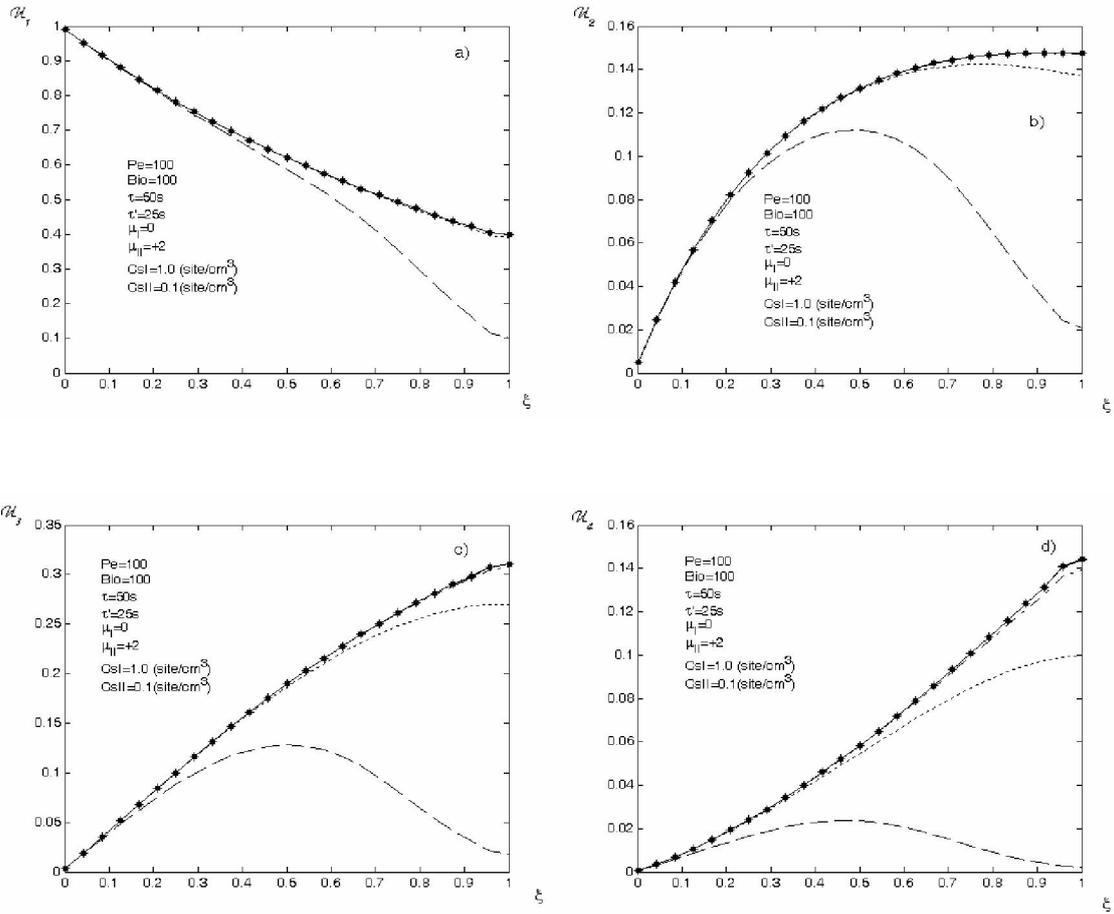
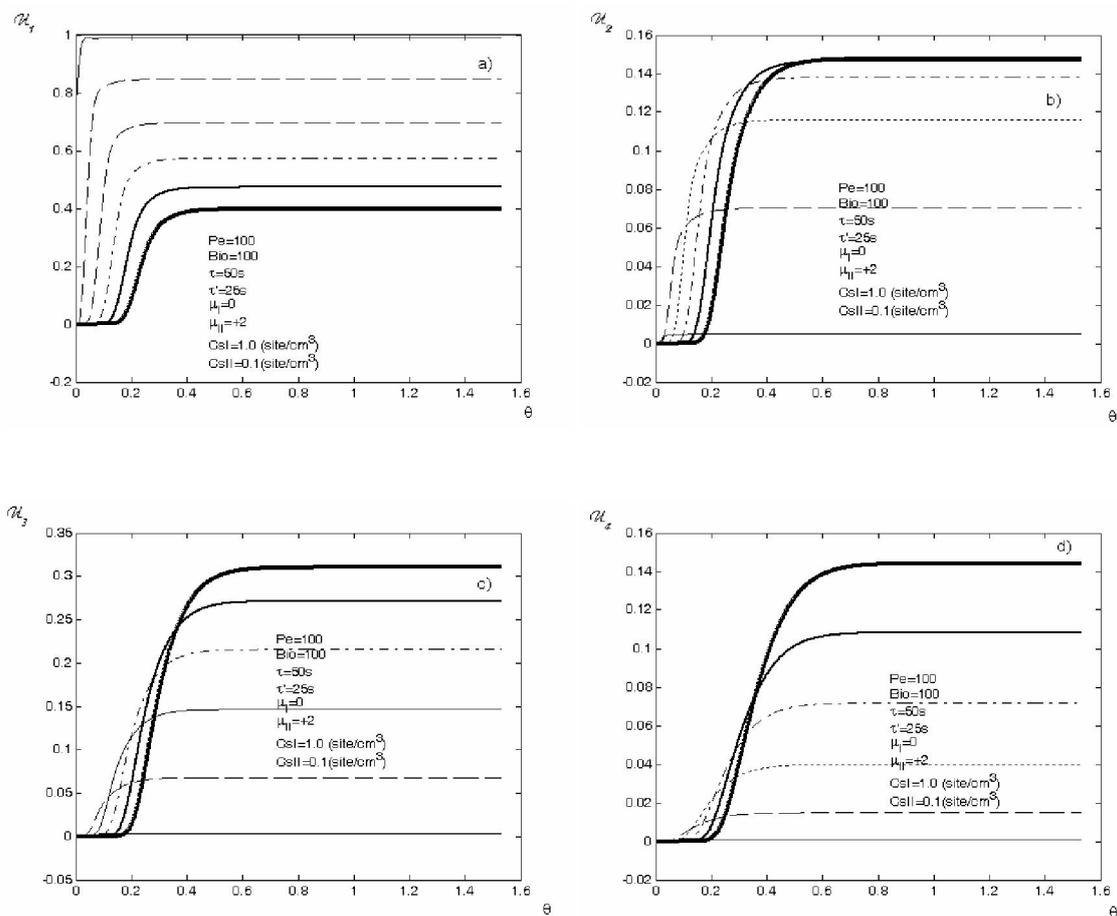


Fig. 20 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $CsII = 0.1 \text{ site/cm}^3$

- $\theta = 5.1020\text{e-}004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

La figure 21(a-d) représente la concentration des espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. L'installation du régime stationnaire peut se voir nettement sur ces courbes.



. Fig. 21(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $CsII = 0.1 \text{ site/cm}^3$

- m=1
- m=5
- - - m=10
- - m=15
- m=20
- m=25

3^{ème} cas : $CsII = 1 \text{ site/cm}^3$

Voir figures 1(a-d) et 2(a-d)

Dans ce dernier cas où la concentration moyenne a été multipliée encore par un facteur de 10, le taux de conversion atteint 90%. L'installation du régime stationnaire se fait facilement.

La figure 22(a-d) représente l'étude de l'influence de la concentration moyenne des sites actifs de type II sur les variations de la concentration des espèces en fonction du temps à la sortie du réacteur pour des concentrations moyennes des sites actifs différentes. On constate que plus la concentration moyenne des sites actifs est faible, plus lente est l'installation du régime stationnaire.

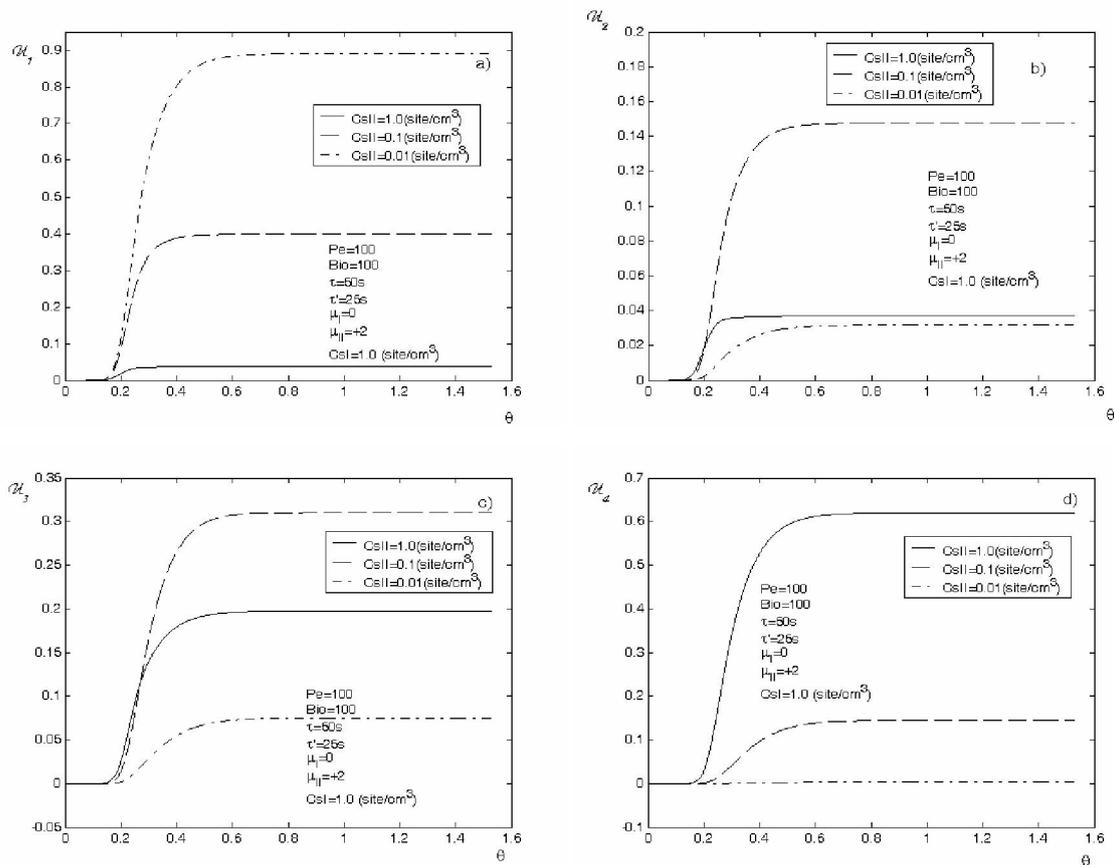


Fig. 22 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et à la sortie du réacteur. $CsII = 0.01; 0.1 \text{ et } 1 \text{ site/cm}^3$.

III.5- Effet de la distribution des sites actifs de type II sur les profils des concentrations dans la phase fluide

1^{er} cas : $\mu_{II} = -2$

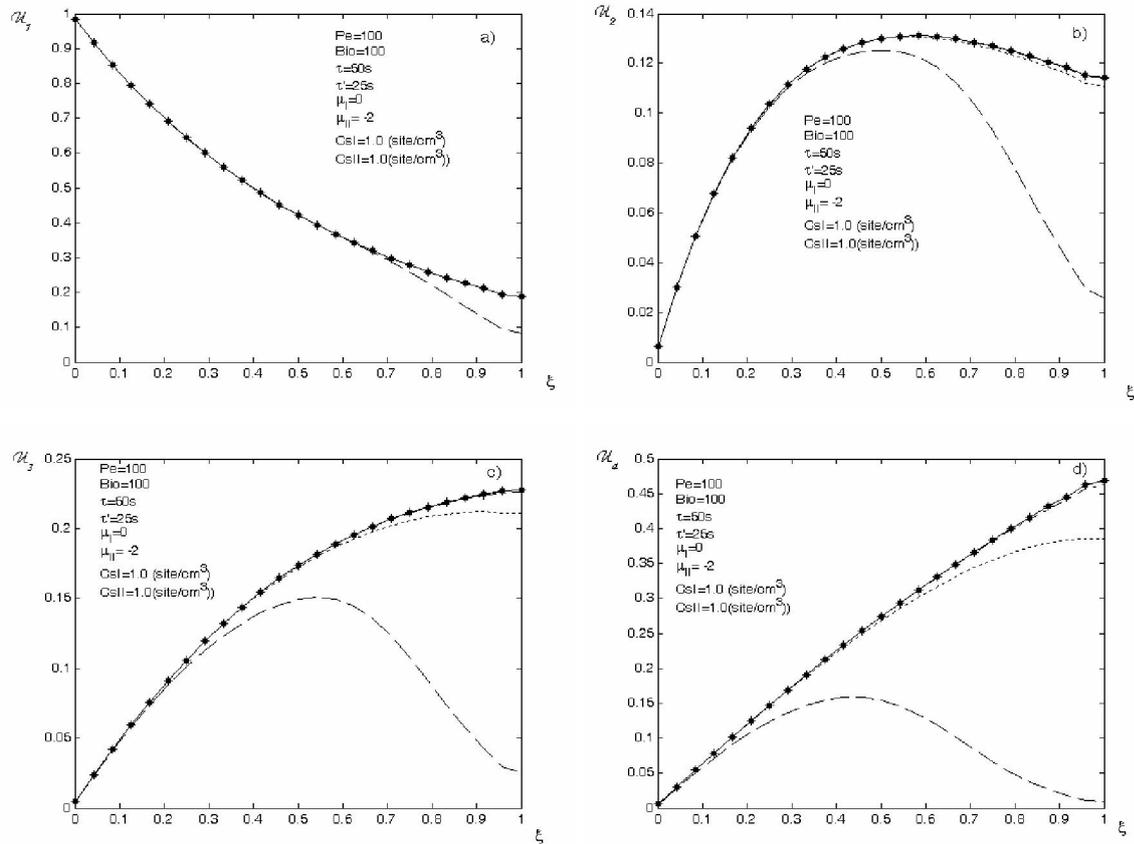


Fig. 23 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\mu_{II} = -2$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

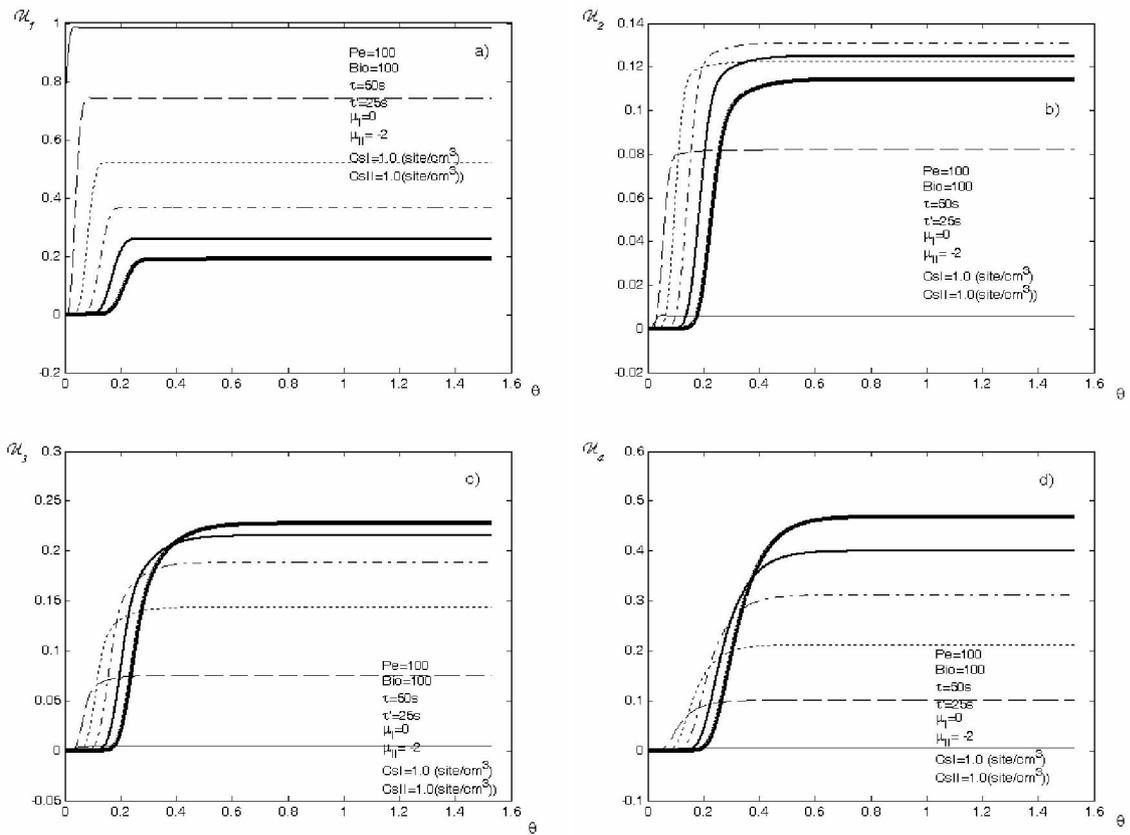


Fig. 24(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\mu_{II} = -2$

- $m=1$
- $m=5$
- - - $m=10$
- . - $m=15$
- $m=20$
- $m=25$

2^{ème} cas : $\mu_{II} = -1$

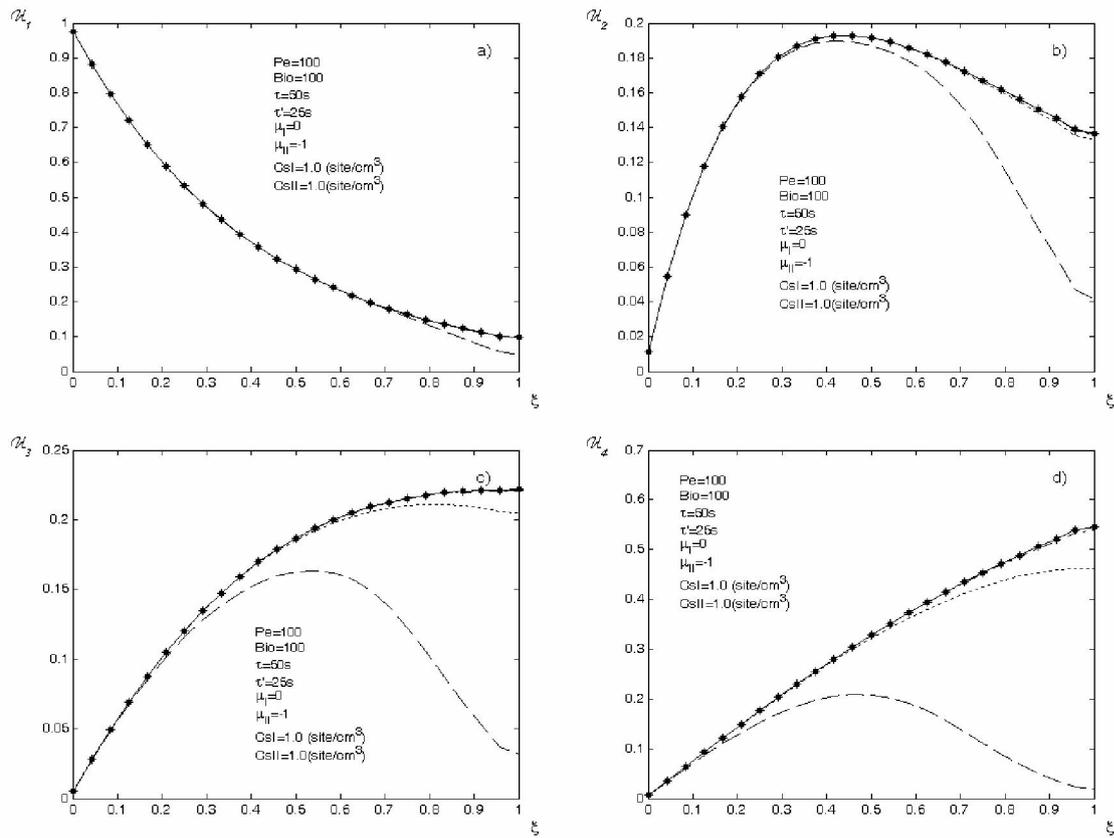


Fig. 25(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\mu_{II} = -1$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- o $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

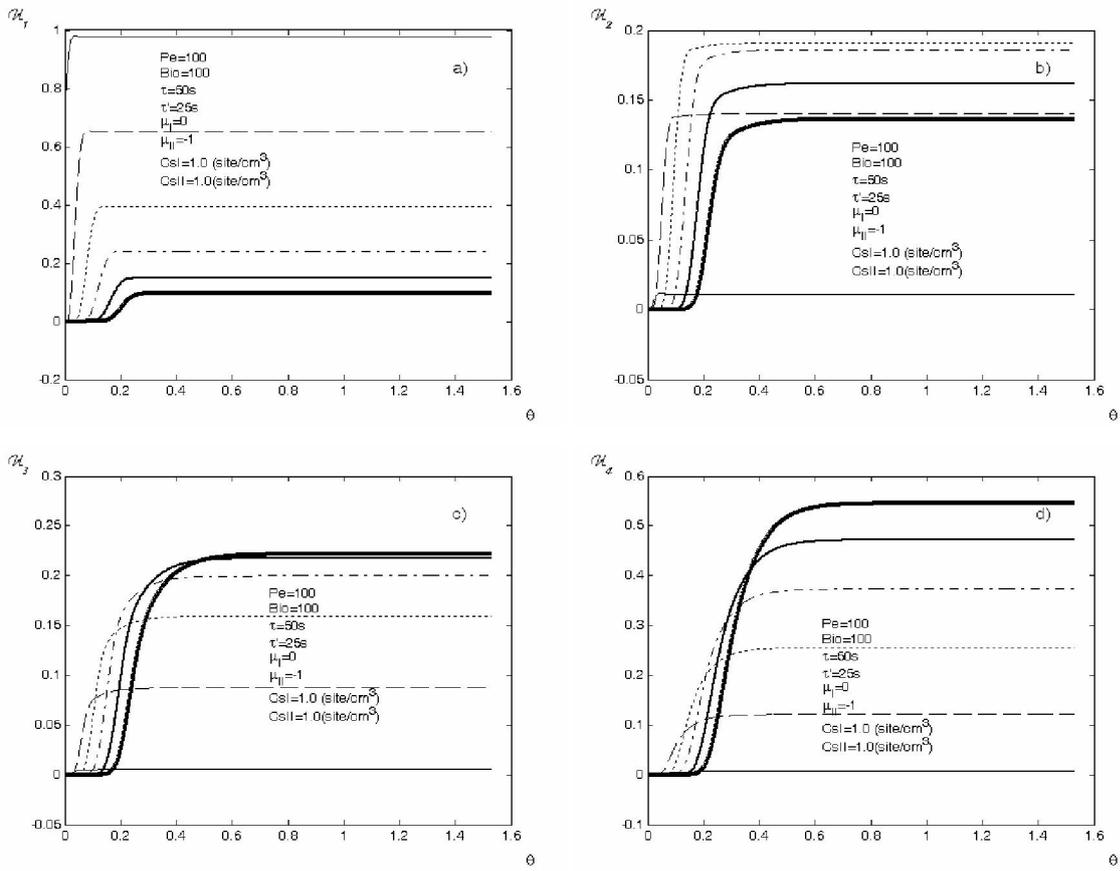


Fig. 26(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\mu_{II} = -1$

- m=1
- m=5
- - - m=10
- - m=15
- m=20
- m=25

3^{ème} cas : $\mu_{II} = 0$

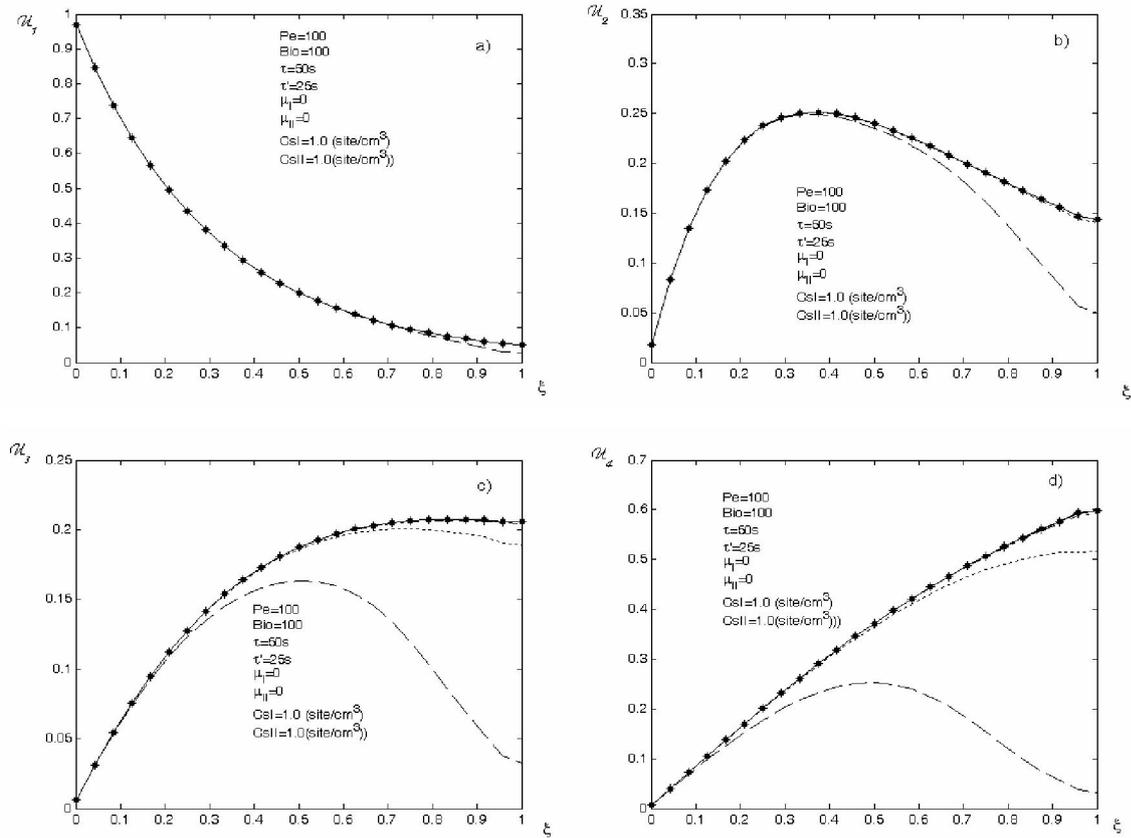


Fig. 27(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\mu_{II} = 0$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- $\theta = 1.0204$
- * $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

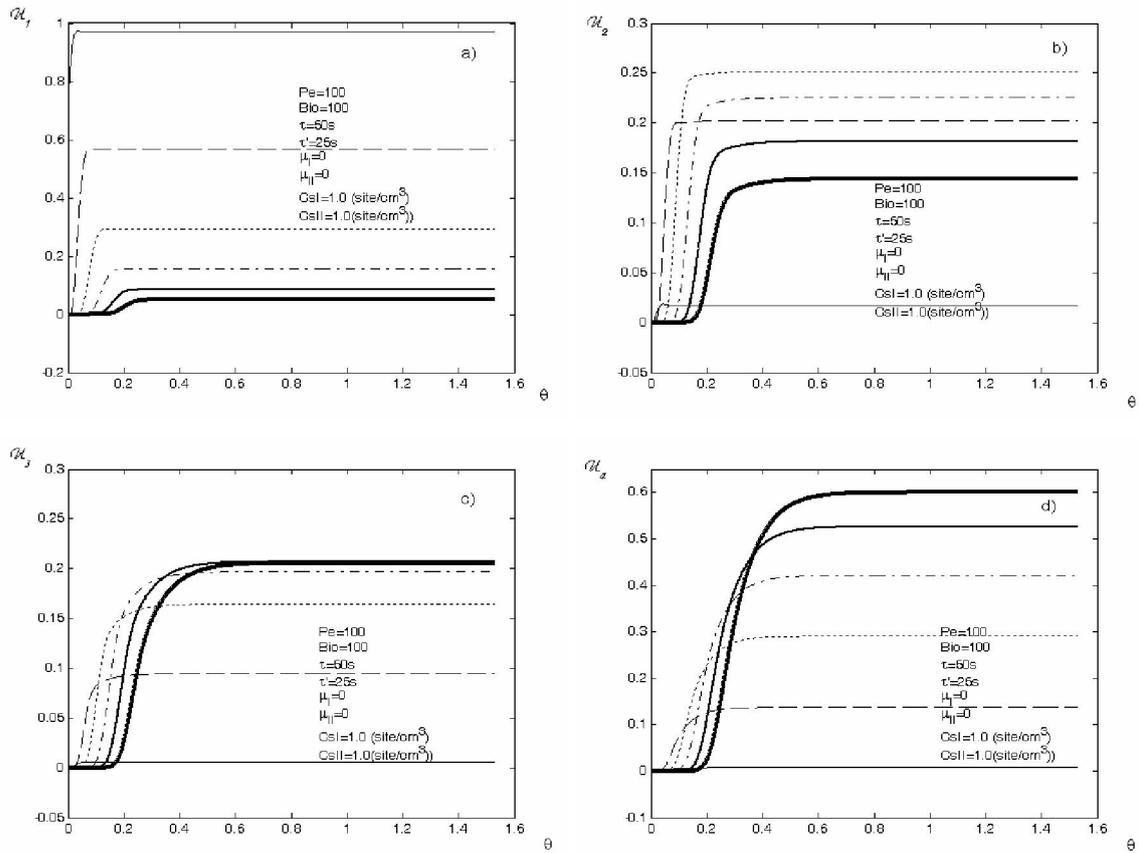


Fig. 28(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\mu_{II} = 0$

4^{ème} cas : $\mu_{II} = +1$

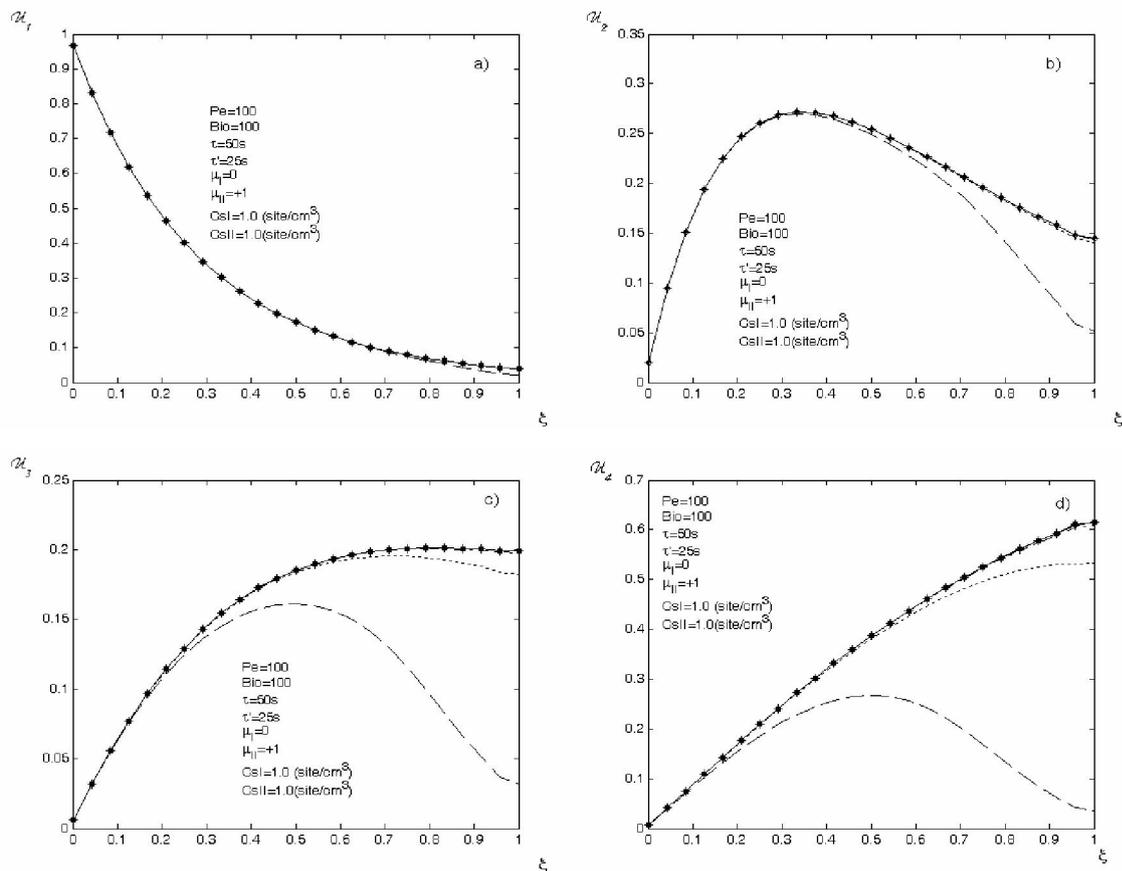


Fig. 29(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction de la position dans le réacteur et pour des temps croissants. $\mu_{II} = +1$

- $\theta = 5.1020e-004$
- $\theta = 0.2041$
- - - $\theta = 0.4082$
- - $\theta = 0.6122$
- + $\theta = 0.8163$
- o— $\theta = 1.0204$
- *— $\theta = 1.2245$
- $\theta = 1.4286$

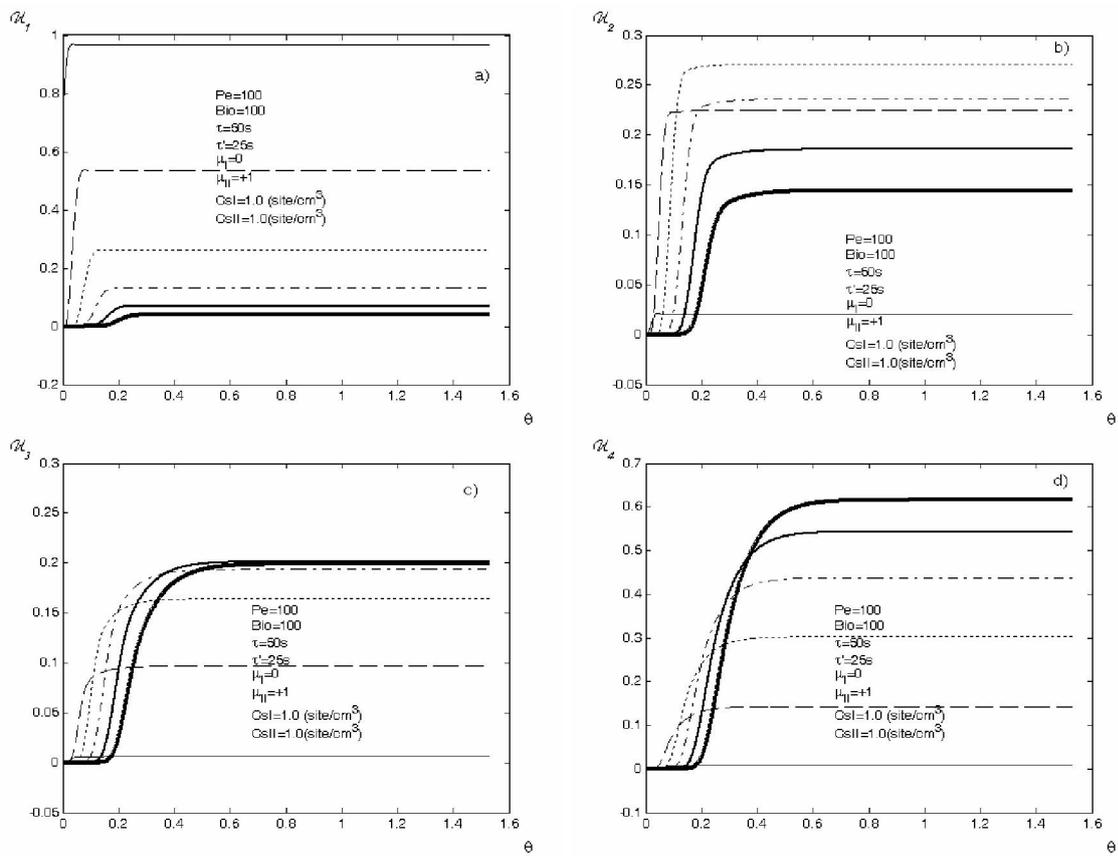


Fig. 30(a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et pour des positions croissantes dans le réacteur. $\mu_{II} = +1$

- m=1
- m=5
- - - m=10
- - m=15
- m=20
- m=25

5^{ème} cas : $\mu_{II} = +2$

Voir figures 1(a-d) et 2(a-d)

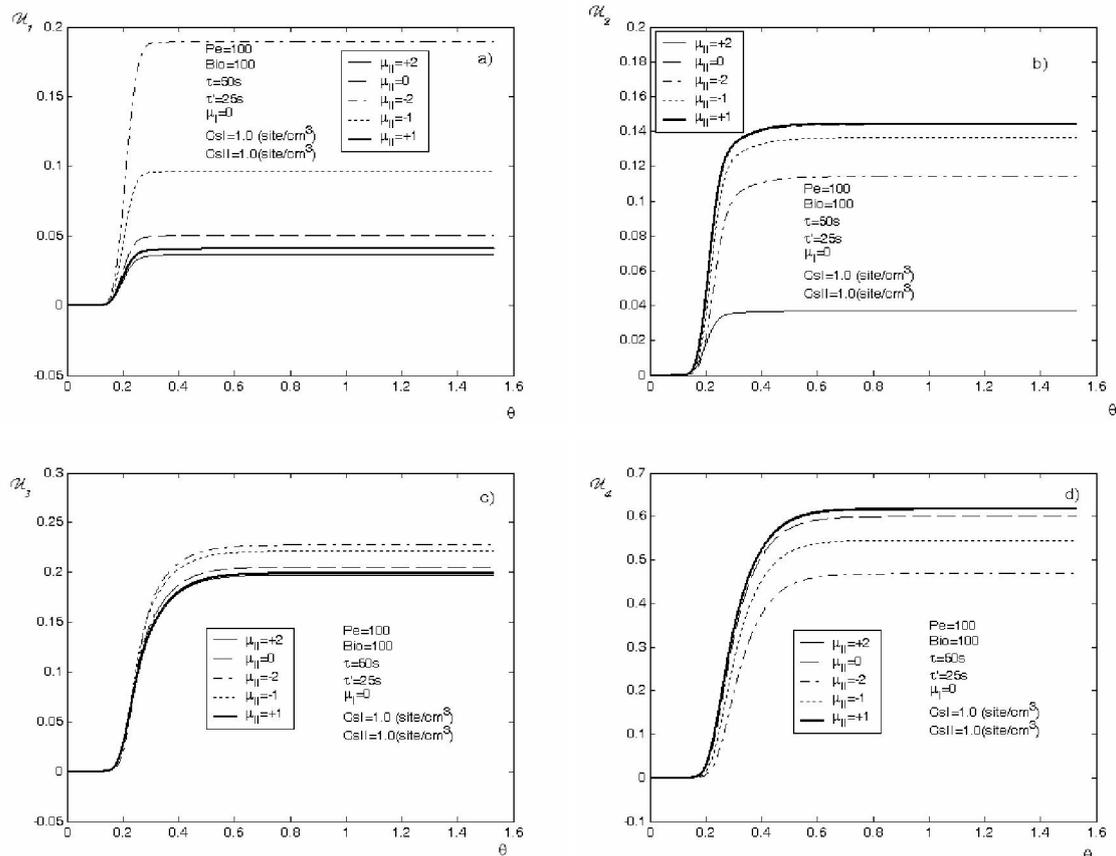


Fig. 31 (a-d) : Profils des concentrations, dans la phase fluide, des différentes espèces en fonction du temps et à la sortie du réacteur. $\mu_{II} = -2; -1; 0; +1$ et $+2$.

Il ressort après un examen des figures 26-31 et 1 que les différentes distributions croissantes des sites semblent donner pratiquement les mêmes résultats. Par contre, il existe des différences pour les distributions décroissantes des sites actifs.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement d'un réacteur catalytique isotherme à lit fixe en régime transitoire avec dispersion axiale et résistance au transfert externe. L'objectif était de suivre l'installation du régime stationnaire en faisant varier un certain nombre de paramètres à savoir : le temps de séjour ou passage dans le réacteur, la résistance au transfert externe au niveau de la particule(caractérisée par le nombre de Biot), la dispersion axiale (caractérisée par le nombre de Peclet), la concentration des sites métalliques et enfin la nature de la distribution des sites métalliques. Dans toute notre étude nous avons supposé que la distribution des sites acides était uniforme et leur concentration moyenne était maintenue fixe à 1 site/cm^3 . Les résultats obtenus nous ont conduits aux observations suivantes :

- Û Le régime stationnaire commence à s'installer, d'abord, des étages inférieures vers les étages supérieurs. De plus, le régime stationnaire est atteint en premier lieu par le réactif, ensuite les produits intermédiaires et finalement par le produit final. Ces deux observations ont été utilisées comme critère d'installation totale du régime stationnaire.
- Û Plus le temps de séjour est élevé plus la conversion est meilleure. Toutefois, dans ce cas l'installation du régime stationnaire est retardée par cette augmentation du temps de séjour.
- Û Plus la résistance au transfert externe est forte (un nombre de Biot faible) plus le taux de conversion est faible. Par contre, on n'a remarqué pratiquement aucune influence sur l'installation du régime stationnaire.
- Û La dispersion axiale influe beaucoup sur le taux de conversion, en fait elle semble avoir une influence plus grande que la résistance au transfert externe. De plus, elle retarde l'installation du régime stationnaire.
- Û La concentration moyenne des sites actifs de type métallique influe beaucoup sur le taux de conversion ainsi que sur la quantité de produit final. Il y a une légère influence de ce facteur sur l'installation du régime stationnaire.
- Û Les différentes distributions croissantes des sites semblent donner pratiquement les mêmes résultats (taux de conversion). Par contre, il existe des différences (taux de

conversion différent) pour les distributions décroissantes des sites actifs. Il faut noter aussi la non influence de ce paramètre sur l'installation du régime stationnaire.

Ü Les particules catalytique se trouvant à l'entrés du réacteur sont les plus actives et ce en raison de l'installation rapide du régime stationnaire dans les étages inférieures soumettant ainsi ces particules à une concentration plus forte du réactif.

Enfin et dans un souci de continuité et de développement de ce travail, il serait intéressant de valider ces résultats théoriques par des résultats d'études expérimentales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Prettre, “Catalysis and catalysts”, Dover Publications, New York, (1963).
- [2] B. Gilot & R. Guiraud, “*Cinétique et Catalyse Hétérogène*“, Editions Ellipses, Paris (2004)
- [3] G.Erth, H .Knozinger & J.Weitkamp, “*Preparation of solid catalyst*”, Wiley-VCII: Weinheim, Germany (1999)
- [4] J. P. Franck, “*Technique de l’ingénieur*”, J5910, (1978).
- [5] J. Villermaux, “*Génie de la Réaction Chimique: Conception et fonctionnement des réacteurs*”, Ed Lavoisier , Paris (1982)
- [6] R.C. Dougherty & X.E. Verykios, ”Non Uniformly Activated catalysts”, Catal. Rev. Sci., 29,101-150, (1987).
- [7] A. Gavriilidis, A. Varma et M. Morbidelli, “*Optimal Distribution of Catalyst in Pellets*”, Catal. Rev. Sci., 35, 399-456, (1993).
- [8] M. Morbidelli & A. Servida,” *Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 1. The Case of Negligible External Mass Transfer Resistance*”, Ind. Eng. Chem. Fundam. , 21, No. 3, 278-284, (1982).
- [9] M. Morbidelli & A. Varma,” *Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 2. The Influence of External Mass Transfer Resistance*”, Ind. Eng. Chem. Fundam. , 21, N°. 3, 284-289, (1982).
- [10] M. Morbidelli, A.Servida, S.Carra & A. Varma,” *Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 3. The Nonisothermal Case with Negligible External Transport Limitations*”, Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, N°. 1, 116-119, (1985).
- [11] M. Morbidelli, A.Servida & A. Varma,” *Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 4. Analytical Evaluation of the Isothermal Fixed-Bed Reactor*”, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, N°. 3, 307-313, (1986).

- [12] M. Morbidelli, A. Servida, S. Carra & A. Varma, "Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 5. Optimization of the Isothermal Fixed-Bed Reactor", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, N° 3, 313-321, (1986).
- [13] M. Morbidelli, A. Servida, S. Carra et A. Varma, "Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 6. Optimization of the Isothermal Fixed-Bed Reactor with Multiple Zones", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **26**, N° 1, 167-170, (1987).
- [14] R. Ardiles, O. A. Scelza et A. A. Castro, "Activity and Selectivity of Non-Uniform Bi-Functional Catalysts", *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **50**, 726-737, (1985).
- [15] R.A. Dario et R. Ardilese, "Activity and Selectivity of Non Uniform Bi-Functional Catalysts: Analysis of the Fixed Bed Reactor Performance", *Collect Czech. Chem. Commun.*, **51**, 2509-2519, (1986).
- [16] S. Slimani & S. Salmi, "*Etude des Performances Catalytiques d'un Matériau Bi-Fonctionnel Non Uniforme*", Mémoire de Fin d'étude d'Ingénieur, Institut de Chimie Industrielle, Université Ferhat Abbas Sétif, (1995).
- [17] H. Belatel & L. Mehani ; "*Etude Théorique de l'Influence de la Résistance au Transfert Externe sur les Performances Catalytiques d'un Matériau Bi-Fonctionnel Non Uniforme*"; Mémoire de Fin d'étude d'Ingénieur, Institut de Chimie Industrielle, Université Ferhat Abbas Sétif, (1997).
- [18] K. Rida, "*Etude Théorique de l'Influence de la Distribution des Sites actifs sur l'Activité et la Sélectivité dans la Transformation Catalytique du n-hexane*", Mémoire de Magister, Institut de Chimie Industrielle, Université Ferhat Abbas Sétif, (1997).
- [19] H. Guerbâa, "*Contribution à l'Etude de la Distribution et la Concentration des Sites Actifs sur les Performances d'un Réacteur Catalytique Isotherme à Lit Fixe*", Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif, (2000).

- [20] H. Belatel, " *Etude Théorique des Performances Catalytiques d'un Matériau Bi-Fonctionnel Non Uniforme dans un Réacteur Isotherme à Lit Fixe avec Dispersion Axiale*", Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif, (2001).
- [21] T. F. Boukezoula, " *Etude Théorique de l'Influence de la Forme des Particules et de la Résistance au Transfert sur les Performances Catalytiques d'un Matériau Bi-Fonctionnel Non Uniforme dans un Réacteur Isotherme à Lit Fixe avec Dispersion Axiale* ", Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif, (2005).
- [22] A.Sakhri, " *Etude Théorique de l'Influence d'un Empoisonnement Catalytique sur les Performances d'un Matériau Bi-Fonctionnel dans un Réacteur à Lit Fixe Isotherme et avec Dispersion Axiale*", Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif, (2006).
- [23] B.Imelik et C.V.Jaques " *Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs : conception et fonctionnement des réacteurs* " Ed. Technip. , Paris. (1988).
- [24] R.Watanabe , T Suzuki & T. Okuhara " *Skeletal Isomerisation of Alkanes and Hydroisomerisation of Benzene over Solid Strong* " Catalysis Today, **66**, 123-130 (2001).
- [25] G.A. Mills, H. Heinemann, T. M. Milliken, A.G. Oblad, Ind , Eng, Chem, 45,134 (1953).
- [26] U.B. Demirci , " *Caractère bi fonctionnel particulier des catalyseurs Pt, Ir ou Pd supportés sur zircone sulfatée dans la réaction de reformage d'alcanes* ", Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2002)
- [27] L .Garin, " *caractérisation des solides catalytiques par des réactions tests, cas des métaux: corrélation entre mécanismes de réaction et des structure des catalyseurs*

métalliques”, Acte 2^{ème} Colloque Franco-Magrébin de Catalyse, Tome 1, 143-200, Sidi-Fredj, 1-5 juin, (1992).

- [28] R. Mariscal, J.L.G. Fierro, J.C. Yori, J.M. Parera & J.M. Grau; “*Evolution of the Properties of PtGe/Al₂O₃ Reforming Catalysts with Ge Content*” Applied Catalysis. A , **327**, N°2, 123-131, (2007).
- [29] V. A. Mazzieri, J.M. Grau, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera & C.L. Pieck, “*Role of Sn in Pt–Re–Sn/Al₂O₃–Cl Catalysts for Naphtha Reforming*”, Catalysis Today, **107**, 643-650, (2005).
- [30] S. A. Bocanegra , A. A. Castro, A. Guerrero-Ruiz, O A. Scelza & S.R. De Miguel, “*Characteristics of the Metallic Phase of Pt/Al₂O₃ and Na-Doped Pt/Al₂O₃ Catalysts For Light Paraffins dehydrogenation*” Chem. Eng. J., **118**, N°3, 161-166, (2006).
- [31] S. Rouihi , “*Etude Théorique de la Cinétique de l’Isomérisation du n-heptane sur Catalyseurs Zéolithiques*” , Mémoire de Magister, Université Hadj Lakhdar de Batna, (2006)
- [32] T.Suzuki & T.Okuhara, “*Direct Evidence of Intermolecular Rearrangement in Skeletal Isomerisation of n-Butane over Bi-Functional Catalyst*”, Catalysis Letters, **72**, 1-2 (2001).

Résumé

Ce travail est une tentative de modéliser et simuler mathématiquement le comportement d'un réacteur isotherme à lit fixe catalytique avec résistance au transfert et dispersion axiale en régime transitoire.

Le modèle est appliqué à quelques exemples de réactions de reformage catalytique sur des catalyseurs bi-fonctionnels (métal et acide). Ces réactions ont une grande importance à l'échelle industrielle pour avoir des essences de haute qualité, ces calculs ont été faits en régime transitoire. Les résultats obtenus nous ont permis de comprendre le mécanisme d'installation du régime stationnaire dans le réacteur.

Abstract

This work is an attempt to elaborate a mathematical model and simulate it in order to understand the behaviour of an isothermal bifunctional catalytic reactor with an external mass transfer resistance and an axial dispersion in a transient state. The model is applied to some typical catalytic reforming reactions with bi-functional catalyst particles. These reactions have a great importance in industry in order to get high quality fuels. The computations have been performed in the transient state. The results show how the stationary state is obtained throughout the reactor.

a

(-)

a

a

a