

## SIMULATION DU PROCEDE DE DEPOLLUTION PAR COMBUSTION CATALYTIQUE AU NIVEAU DU GRAIN DE CATALYSEUR POREUX

Corina Mihaela MANTA<sup>1</sup>, Grigore BOZGA<sup>2</sup>, Costin Sorin BÎLDEA<sup>3</sup>

*Obiectivul lucrării constă în studiul procesului de combustie catalitică a vaporilor de o-xilen, la nivelul unei granule poroase de Pt (0,5% masă)/alumină, în condiții specifice aplicărilor de depoluare. Au fost analizate comparativ, distribuțiile uniformă și neuniformă ale platinei în volumul granulei poroase. Eficiența utilizării platinei a fost exprimată prin intermediul factorului de eficacitate intern, respectiv, debitul de reactant transformat. Pentru concentrațiile uzuale aplicărilor de depoluare, dintre etapele fizice ale procesului, influența difuziunii interne asupra cineticii globale este cea mai importantă. De asemenea, pot apărea valori semnificative ale gradienților de concentrație și temperatură externi, în special la distribuții neuniforme ale Pt. Calculele au arătat, de asemenea, că gradientul intern de temperatură este neglijabil și s-a confirmat principiul conform căruia eficacitatea maximă se obține atunci când platina este situată într-o zonă îngustă aflată în imediata vecinătate a suprafeței externe.*

*L'objectif de ce travail concerne l'étude du procédé de combustion catalytique des vapeurs d'o-xylène au niveau d'un grain poreux de Pt/alumine contenant 0,5 % en masse Pt, dans des conditions typiques des applications en dépollution. Des distributions uniformes et non uniformes du platine à l'intérieur du grain, ont été analysées. L'efficacité du platine a été exprimée par son facteur d'efficacité interne par le degré de conversion de l'o-xylène. Pour des concentrations en o-xylène du même ordre de grandeur que celles usuellement utilisées pour les applications en dépollution, le paramètre plus influent sur la cinétique du procédé est la diffusion interne. Les résultats obtenus mettent également en évidence des gradients externes de concentrations et de température, particulièrement dans le cas des distributions non uniformes du Pt. Les calculs ont également montré que le gradient interne de température est négligeable et que l'efficacité est maximale lorsque le platine se trouve dans une zone mince située à la proximité de la surface externe du grain.*

*The objective of this work is the investigation of the catalytic combustion process of o-xylene vapors in a porous pellet of 0.5% wt Pt /alumina catalyst, under conditions similar to those used for de-pollution applications. Uniform and non-uniform Pt distributions in the grain volume were analyzed and compared. Platinum utilization efficiency was expressed through the internal effectiveness factor and to o-xylene conversion. Calculations have shown that, for o-xylene vapors concentrations similar to the ones used in decontamination applications, among the physical phenomena, internal diffusion presents the most important influence on the process kinetics. Also,*

<sup>1</sup> Ing. doctorante, Faculté de Chimie Appliquée et Sciences des Matériaux, Université POLITEHNICA de Bucarest, Roumanie, e-mail: [cm\\_manta@chim.upb.ro](mailto:cm_manta@chim.upb.ro)

<sup>2</sup> Prof., Faculté de Chimie Appliquée et Sciences des Matériaux, Université POLITEHNICA de Bucarest, Roumanie, e-mail: [g\\_bozga@chim.upb.ro](mailto:g_bozga@chim.upb.ro)

<sup>3</sup> Prof., Faculté de Chimie Appliquée et Sciences des Matériaux, Université POLITEHNICA de Bucarest, Roumanie

*important effects on the overall process kinetics could present the external concentration and temperature gradients, especially for Pt non-uniform distributions. Moreover, the calculation evidenced a negligible internal temperature gradient and confirmed the principle stating that the maximum efficiency is obtained when Pt is placed in a narrow zone in the proximity of the external surface of the porous pellet.*

**Mots-clés:** combustion catalytique, dépollution, o-xylène, Pt/alumine, distribution spatiale du catalyseur

### Notations

$Bi_m$	Nombre de Biot pour le transfert de matière, $Bi_m = \frac{k_G r_p}{D_{ef}}$ ;
$Bi_t$	Nombre de Biot pour le transfert de chaleur, $Bi_t = \frac{\alpha r_p}{\lambda_{ef}}$ ;
$C_{A,G}$	Concentration de COV dans la zone convective, kmol /m <sup>3</sup> ;
$C_{A,S}$	Concentration de COV sur la surface externe, kmol /m <sup>3</sup> ;
$\Delta Cp$	Variation de la capacité molaire dans la réaction, J /mol K;
$\bar{c}_p$	Chaleur spécifique moyenne, J / kg K;
$\Delta H_{ads,i}$	Enthalpie d'adsorption pour le COV et respectivement pour l'eau, J/mol;
$\Delta H_R$	Effet thermique de la réaction, J /mol;
$E_a$	Energie d'activation, J/mol;
$k$	Constante de vitesse de la réaction chimique, kmol / kg <sub>Pt</sub> s;
$k_{G,A}$	Coefficient de transfert de matière pour le COV, m/s;
$k_{G,W}$	Coefficient de transfert de matière pour l'eau, m/s;
$K_i$	Constantes d'équilibre d'adsorption pour le COV et l'eau, bar <sup>-1</sup> ;
$m_{za}$	Masse de la zone active;
$M_A, M_B$	Masses moléculaires du COV et respectivement d'eau, kg/kmol ;
$Nu$	Nombre de Nusselt;
$p_A$	Pression partielle de COV, bar;
$p_{A,G}$	Pression partielle de COV dans la zone convective, bar;
$p_0$	Pression de travail, bar;
$p_w$	Pression partielle des vapeurs d'eau, bar;
$Pr$	Nombre de Prandtl, $Pr = \frac{c_p \eta_G}{\lambda_G}$ ;
$R$	Constante universelle des gaz parfaits, J/mol K;
$Re_p$	Nombre de Reynolds, $Re_p = \frac{u \rho_G d_p}{\eta_G}$ ;
$r_m$	Rayon de la zone centrale catalytiquement inactive, m;
$r_p$	Rayon du grain (particule), m;
$\bar{r}_{por}$	Rayon moyen du pore, m;

$Sc$	Nombre de Schmidt, $Sc = \frac{\eta_G}{\rho_G D_A}$ ;
$S_{ext}$	Aire de la surface externe, $\text{m}^2$ ;
$Sh$	Nombre de Sherwood;
$T$	Température à l'intérieur du grain, K;
$T_G$	Température du gaz, K;
$T_S$	Température sur la surface externe, K;
$u$	Vitesse fictive du gaz, m/s;
$v_{RA}$	Vitesse de la transformation du réactif, $\text{kmol} / \text{kg}_{\text{cat}} \text{s}$ ;
$\bar{v}_{RA}$	Vitesse moyenne de transformation du réactif à l'intérieur du grain, $\text{kmol} / \text{kg}_{\text{cat}} \text{s}$ ;
$V_A, V_B$	Volumes moléculaires du VOC et de l'air, $\text{m}^3/\text{mol}$ ;
$V_p^{(Pt)}$	Volume de la zone active (contenant Pt), $\text{m}^3$ ;
$y_A$	Fraction molaire de COV;
$y_{A,G}$	Fraction molaire de COV dans la zone convective;
$y_{A,S}$	Fraction molaire de COV sur la surface externe;
$y_w$	Fraction molaire des vapeurs d'eau;
$y_{w,G}$	Fraction molaire des vapeurs d'eau dans la zone convective;
$y_{w,S}$	Fraction molaire des vapeurs d'eau sur la surface externe;

#### *Symboles grecs*

$\alpha$	Coefficient de transfert thermique, $\text{W}/\text{m}^2 \text{ K}$ ;
$\beta_G$	Nombre de Prater;
$\rho_G$	Masse spécifique du gaz, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
$\rho_p$	Masse spécifique de la particule, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
$\varphi_G$	Module de Thiègle;
$\tau$	Tortuosité du grain poreux;
$\varepsilon_g$	Porosité (fraction de vide) du grain;
$\lambda_{ef}$	Conductivité thermique effective du milieu poreux, $\text{W}/\text{m K}$ ;
$\lambda_g$	Conductivité de la phase gazeuse, $\text{W}/\text{m K}$ ;
$\lambda_s$	Conductivité de la phase solide, $\text{W}/\text{m K}$ ;
$\eta_G$	Viscosité dynamique du gaz, daP.

## 1. Introduction

Pendant ces dernières décennies, la combustion catalytique a connu un important développement particulièrement dans les domaines de la génération d'énergie et de la dépollution des effluents gazeux contenant des vapeurs des composants organiques volatils (COV) [1].

L'analyse du procédé de combustion dans un lit catalytique des grains poreux implique d'étudier les phénomènes physico-chimiques mis en jeu à trois niveaux :

la cinétique des transformations à la surface interne du grain et les évolutions spatiales de la composition et de la température, d'une part, dans le volume du grain et, d'autre part, au niveau du lit catalytique.

L'étude des processus catalytiques qui se déroulent dans les catalyseurs poreux ont mis en évidence le rôle important de la distribution spatiale du catalyseur dans le grain poreux, ainsi que dans le lit catalytique vis-à-vis des performances globale du procédé. Par rapport à la distribution uniforme, les distributions non uniformes du catalyseur peuvent présenter différents avantages tels que : l'amélioration de l'efficacité de ce catalyseur, l'augmentation de la sélectivité des processus, la diminution des pertes de catalyseur par l'érosion du grain, l'augmentation de la résistance aux phénomènes de désactivation du grain et à un meilleur contrôle du régime thermique. La distribution du catalyseur (centrale, marginale, intermédiaire ou uniforme) dépend des caractéristiques physico-chimiques du système réactionnel, de la cinétique des réactions de la surface, des caractéristiques des étapes d'adsorption et diffusion des réactifs dans les pores, de l'effet thermique de la réaction et de la conductivité dans le grain [2]. Des études extensives sur ce sujet on été publiées par *Dougherty et Verykios* (1987), *Gavrildis et Varma* (1993), *Morbidelli et Varma* (2001) [3, 4, 5].

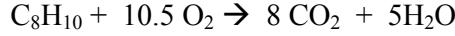
Le but de cette étude est d'évaluer les profils de concentration et température autour du grain de catalyseur industriel Pt/alumine utilisé pour la combustion des vapeurs de xylène de concentrations comprises entre 500 - 1200 ppmv, semblables à celles rencontrées dans les applications de dépollution. Trois distributions spatiales du Pt à l'intérieur du grain ont été considérées : l'une uniforme et les deux autres non uniformes et respectivement de type échelon et de type rampe, avec une zone centrale inerte (sans Pt) de différents rayons. Les gradients de concentration et de température internes et externes ont été évalués ainsi que leur influence sur la cinétique globale des processus au niveau du grain, et leur l'intensification de cette cinétique selon la distribution spatiale du platine.

## 2. Modèle mathématique du processus au niveau du grain

L'effet thermique important qui accompagne la réaction chimique peut conduire à l'apparition des gradients de température à l'intérieur et à l'extérieur du grain de catalyseur, influençant ainsi la cinétique globale du processus. En général, l'apparition des gradients de température est favorisée par l'effet thermique propre de la réaction, mais aussi par la diminution de la conductivité thermique du grain, l'augmentation de sa taille et l'augmentation du gradient interne de concentration.

Les évolutions de la composition et de la température dans le volume d'un grain poreux sont calculables à partir des équations des bilans massique et thermique.

La combustion du xylène est décrite par l'équation chimique globale :



La cinétique intrinsèque de la combustion du xylène sur la surface du grain catalytique, est exprimée par une expression de type LHHW [2], obtenue à partir de données expérimentales [6]:

$$v_{RA} = \frac{k K_A p_A}{(1 + K_A p_A + K_W p_W)^2} \quad (1)$$

$$\text{où : } k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} ; K_A = K_{A,0} e^{\frac{-\Delta H_{ads,A}}{RT}} ; K_W = K_{W,0} e^{\frac{-\Delta H_{ads,W}}{RT}}$$

Les valeurs des paramètres cinétiques sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1

**Valeurs des paramètres cinétiques**

$k_0 = 3,08 \cdot 10^7$ kmol/ kg <sub>pt</sub> s	$E_a = 8,95 \cdot 10^4$ J/mol
$K_{A,0} = 4,06 \cdot 10^3$ , bar <sup>-1</sup>	$\Delta H_{ads,A} = -9,04 \cdot 10^3$ J/mol
$K_{W,0} = 5,32 \cdot 10^{-1}$ , bar <sup>-1</sup>	$\Delta H_{ads,W} = -4,48 \cdot 10^4$ J/mol

En décrivant la combustion du xylène par une seule équation chimique globale, l'évolution de sa concentration peut se calculer en utilisant une seule équation de bilan massique. Pour le grain de géométrie sphérique, les équations de bilans massique et thermique ont la forme adimensionnelle suivante:

$$\frac{d^2 y}{d x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{d y}{d x} - \varphi^2_G \cdot \frac{1}{C_{A,G}} \cdot \frac{K_A p_{A,G} y}{(1 + K_A p_{A,G} y + K_W p_W)^2} \cdot \exp \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d^2 \theta}{d x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{d \theta}{d x} + \varphi^2_G \cdot \beta_G \cdot \frac{1}{C_{A,G}} \cdot \frac{K_A p_{A,G} y}{(1 + K_A p_{A,G} y + K_W p_W)^2} \cdot \exp \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] = 0 \quad (3)$$

$$\text{où : } \varphi^2_G = \frac{r_p^2 \cdot k(T) \cdot \rho_p}{D_{ef,A}} ; \beta_G = \frac{(-\Delta H_{RA}) D_{ef,A} C_{A,G}}{\lambda_{ef} T_G} ; \gamma = -\frac{E_a}{RT} ; y = \frac{C_A}{C_{A,G}} ; \theta = \frac{T}{T_G}$$

La fraction molaire de l'eau est calculée à partir de la relation stoechiométrique entre les flux d'eau et respectivement de xylène, transportés à l'intérieur du grain. Ainsi on obtient l'expression (4) ci-après :

$$p_w = y_w \cdot p , \quad y_w = y_{W,S} + 5 \frac{D_{ef,A}}{D_{ef,W}} (y_{A,S} - y_A) \quad (4)$$

$$\text{où : } y_{W,G} = 0 ; \quad y_{W,S} = \frac{k_{G,A} (y_{A,G} - y_{A,S}) + 5 k_{G,W} y_{W,G}}{5 k_{G,W}}$$

Les conditions aux limites associées aux équations (2) et (3) expriment l'apparition d'un point d'extrême au centre du grain (eq. 5) et la continuité des flux massique et thermique sur la surface externe (eq. 6) :

$$x=0 \quad \frac{dy}{dx} = \frac{d\theta}{dx} = 0 \quad (5)$$

$$x=1 \quad \begin{cases} \frac{dy}{dx} = B_{im} (1-y) \\ \frac{d\theta}{dx} = B_{it} (1-\theta) \end{cases} \quad (6)$$

L'intégration du système d'équations différentielles (2) et (3) a été effectuée à l'aide du logiciel MatLab® (fonction **bvp4c**).

Le coefficient effectif de diffusion du xylène à l'intérieur de la structure poreuse du grain correspond à la moyenne des coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen, corrigée par les caractéristiques du grain:

$$D_{ef,A} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \cdot \left( \frac{1}{D_A} + \frac{1}{D_{K,A}} \right)^{-1} \quad (7)$$

Le coefficient de diffusion moléculaire du xylène est calculé en considérant que le milieu gazeux est binaire [xylène (A) – air (B)], à l'aide de la relation de *Fuller* [7]:

$$D_A = \frac{1.43 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1.75}}{p_0 \cdot M_{AB}^{\frac{1}{2}} \cdot \left( V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}} \right)^2}, [\text{m}^2/\text{s}] ; \quad M_{AB} = 2 \cdot \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1} \quad (8)$$

Le coefficient de diffusion Knudsen du xylène est calculé à l'aide de la relation:

$$D_{K,A} = 0.97 \cdot \overline{r_{por}} \cdot \left( \frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}}, [\text{m}^2/\text{s}] \quad (9)$$

Les coefficients de transfert de matière ( $k_G$ ) et de chaleur ( $\alpha$ ) correspondent à la moyenne des valeurs obtenues à partir des corrélations proposées issues de la littérature [2] et présentées dans le Tableau 2.

L'effet thermique de la réaction est calculé en utilisant les données présentées dans le Tableau 3 et les lois de Hess et Kirchhoff :

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (10)$$

L'efficacité de la substance active (Pt) est exprimée par le facteur d'efficacité interne donné par la relation :

$$\eta_i = \frac{v_{RA}}{v_{RA}(C_{A,S}, T_S)} \quad (11)$$

Tableau 2

## Corrélations utilisées pour le calcul des coefficients de transfert gaz- particule [2]

Nr. crt.	Equation	Domaine d'utilisation
Pour le coefficient de transfert de matière, $k_G = \frac{Sh D_A}{d_p}$		
1	Wakao et Funazkri: $Sh = 2 + 1.1 Sc^{0.33} Re_p^{0.6}$	$Re_p > 3$
2	Carberry : $j_d = 1.15 \varepsilon_g^{-1.5} Re_p^{-0.5}$ $Sh = j_d Sc^{0.33} Re_p$	$Re_p/(1-\varepsilon_g) > 30$
3	Petrovic et Thodos: $j_d = \frac{0.357}{\varepsilon_g Re_p^{0.359}}$	$Re_p > 3$
4	Dwivedi et Upadhyay : $j_d = \left( \frac{0.765}{Re_p^{0.82}} + \frac{0.365}{Re_p^{0.386}} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon_g}$	$0.001 < Re_p < 15\,000$
Pour le coefficient de transfert de chaleur, $\alpha = \frac{Nu \lambda_G}{d_p}$		
5	Wakao et Funazkri: $Nu = 2 + 1.1 Pr^{0.33} Re_p^{0.6}$	$3 < Re_p < 10\,000$ $Pr = 0.7-1.0$
6	Gliddon et Cranfield : $Nu = 0.41 Re_p^{0.94}$	$2 < Re_p < 100$ $\varepsilon_g = 0.404 - 0.526$

Les gradients inter phasiques de concentration ( $\Delta C_{ext}$ ) et température ( $\Delta T_{ext}$ ) sont calculés à partir des relations (12) et (13) :

$$\Delta C_{ext} = 1 - \frac{C_{A,S}}{C_{A,G}} = \frac{\overline{v_{RA} \cdot V_p^{(Pt)}}}{k_{G,A} \cdot C_{A,G} \cdot S_{ext}} \quad (12)$$

$$\Delta T_{ext} = T_s - T_g = \frac{\overline{v_{RA} \cdot (-\Delta H_{RA}) \cdot V_p^{(Pt)}}}{\alpha \cdot S_{ext}} ; \quad V_p^{(Pt)} = \frac{4}{3} \pi (r_p^3 - r_m^3) \quad (13)$$

Tableau 3

## Propriétés thermodynamiques à la température de 298 K [7]

Les composants	$H_f, 298 \text{ K} \cdot 10^{-5}$ J/mol	C <sub>p,i</sub> , J/mol K			
		a	b	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^8$
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.18	-25.09	$6.042 \cdot 10^{-1}$	-0.337	6.520
O <sub>2</sub>	0	28.11	$-3.680 \cdot 10^{-6}$	1.746	-1.065
CO <sub>2</sub>	-3.94	19.80	$7.344 \cdot 10^{-2}$	-5.602	1.715
H <sub>2</sub> O	-2.42	32.24	$1.924 \cdot 10^{-3}$	1.055	35.960
N <sub>2</sub>	0	31.15	$-1.357 \cdot 10^{-2}$	2.680	-1.168

Trois types de distributions du platine à l'intérieur du grain ont été considérés dans le calcul, en gardant pour chacune de celles-ci la même concentration globale de 0,5 % Pt en masse : (i) distribution uniforme ; (ii) distribution de type échelon (Fig. 1.a) ; (iii) distribution de type rampe (Fig. 1.b).

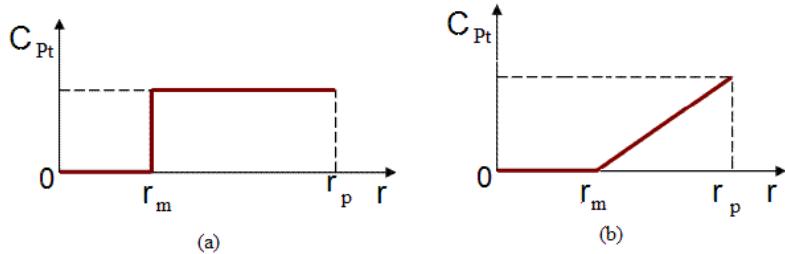


Fig. 1. Distributions non uniformes de la concentration du Pt, (a) de type échelon et (b) de type rampe

#### *Distribution de type échelon dans le volume du grain*

La distribution de type échelon (Fig.1.a), implique deux zones à l'intérieur du grain : une zone centrale catalytiquement inactive, de rayon  $r_m$ , et une zone périphérique, active, contenant le platine. La concentration du platine à l'intérieur du grain poreux est alors définie par la relation :

$$C(x) = \begin{cases} 0 & x < x_m \\ C_{Pt} & x_m \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (14)$$

La concentration du platine dans la zone active,  $C_{Pt}$ , est calculée en considérant que la quantité totale de Pt dans le grain,  $m_{Pt}$ , est constante et égale à 0.5%. Pour la distribution uniforme, elle est donnée par la relation :

$$C_{Pt} = \frac{3 \cdot m_{Pt}}{4\pi\rho_p r_p^3 \cdot (1 - x_m^3)} \quad (15)$$

#### *Distribution de type rampe*

Cette distribution (Fig.1.b), proche de celle obtenue en pratique par la méthode d'imprégnation partielle du grain, implique aussi une zone centrale catalytiquement inactive et une zone périphérique, active contenant le platine. La concentration du Pt à l'intérieur du grain est toujours définie par la relation (14), où les valeurs dans la zone active augmentent linéairement par rapport à la position radiale :

$$C_{Pt}(x) = a x - b \quad (16.a)$$

les coefficients  $a$  et  $b$  étant donnés par les expressions:

$$a = \frac{m_{Pt}}{4\pi\rho_p r_p^3 \varphi}; \quad b = a x_m; \quad \varphi = \frac{1}{4}(1-x_m^4) - \frac{x_m}{3}(1-x_m^3); \quad x_m = \frac{r_m}{r_p} \quad (16.b)$$

Il faut souligner que pour la distribution de type rampe, le facteur d'efficacité interne calculé par la relation (11) n'a pas totalement signification classique. En effet il exprime non seulement, l'effet limitatif de la diffusion interne car la valeur moyenne de la vitesse moyenne de la transformation chimique dans la zone active est influencée simultanément par la décroissance de la concentration du COV et par la décroissance de la concentration du platine. Par conséquent, dans le cas de la distribution de type « rampe », la vitesse moyenne de la transformation chimique est rapportée à la vitesse correspondant à la concentration de COV sur la surface externe et à la concentration moyenne de platine, calculée par la relation:

$$\overline{C_{Pt}} = \frac{m_{Pt}}{m_{za}} = \frac{3}{1-x_m^3} \left[ \frac{a}{4} (1-x_m^4) - \frac{b}{3} (1-x_m^3) \right] \quad (17)$$

où:  $m_{za}$  est la masse de la zone active.

La vitesse moyenne de la transformation chimique dans le volume du grain catalytique, pour les distributions considérées, est calculée par la relation:

$$\overline{v_{RA}} = \frac{3}{(r_p^3 - r_m^3)} \int_0^{r_p} v_{RA} r^2 dr \quad (18)$$

### 3. Résultats et discussions

Le modèle mathématique présenté a été utilisé pour calculer l'évolution de la concentration et de la température à l'intérieur du grain pour les distributions spatiale mentionnées, du Pt. Celles-ci ont permis ensuite de calculer le taux de xylène transformé dans le grain et le facteur d'efficacité du Pt, ainsi que les gradients externes de concentration et température.

Les valeurs des paramètres intervenant dans les équations précédentes sont données dans le Tableau 4.

Les résultats sont présentés d'une manière comparative, dans les Figures 3 à 8, pour les deux distributions non uniformes.

Tableau 4

Valeurs numériques utilisées pour les calculs	
$T = 473 - 573 \text{ K}$	$d_p = 3 \text{ mm}$
$u = 0.15 \text{ m/s}$	$\bar{r}_{\text{por}} = 118 \text{ \AA}$
$y_{A,G} = 0.5 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-3}$	$\tau = 3$
$\lambda_{\text{ef}} = 0.22 \text{ W/m K}$	$\varepsilon_p = 0.5$
$\rho_p = 1285 \text{ kg/m}^3$	$\varepsilon_g = 0.45$

L'évolution de la concentration du xylène à l'intérieur du grain, pour différentes positions radiales de la zone active, sont présentées dans les Figures 3a et 3b. La forte décroissance de la concentration, même pour la distribution uniforme (Fig. 3b), démontre un potentiel de transformation chimique très supérieur à celui du transport interne du xylène. Cette caractéristique justifie la supériorité de la distribution du platine dans une zone étroite, à proximité de la surface externe.

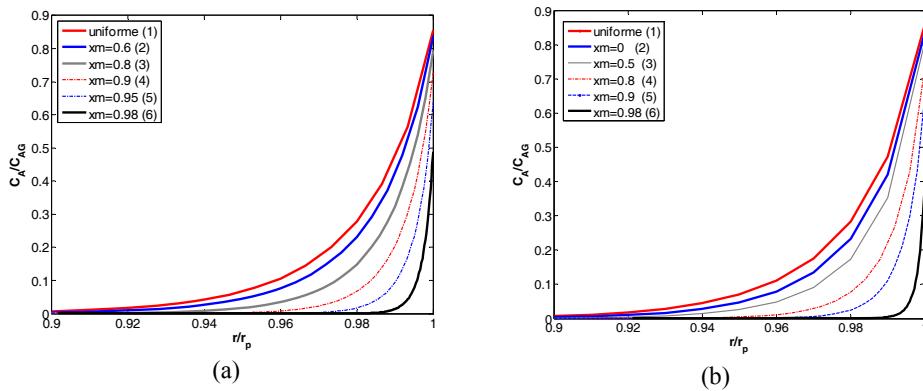


Fig.3. Evolution de la concentration dans le grain sphérique de catalyseur ( $C_{A,G} = 500$  ppmv,  $T_G = 523$  K) ; distribution de type échelon (a) et de type rampe (b)

Les Figures 4a et 4b présentent l'évolution du facteur d'efficacité interne en fonction du rayon séparant les deux zones du grain de catalyseur, pour différentes concentrations du xylène. Les valeurs obtenues indiquent une efficacité supérieure du Pt pour les deux distributions non uniformes, par rapport à la distribution uniforme. Cette efficacité augmente avec la décroissance de l'épaisseur de la zone active. Dans ces deux séries de courbes on peut aussi observer les faibles valeurs du facteur d'efficacité interne dans les conditions considérées. La croissance du facteur d'efficacité par rapport à la concentration du xylène s'explique par une faible décroissance de la cinétique réactionnelle en fonction de la concentration. Le facteur d'efficacité est aisément supérieur pour la distribution de type rampe. L'explication se retrouve dans une concentration supérieure du Pt sur la surface externe et dans la proximité de celle-ci, dans le cas de la distribution de type rampe. Ce résultat correspond à un débit supérieur de xylène transformé dans le grain, lorsque la distribution du Pt est de type rampe (Fig. 5). Les diagrammes présentés dans les Figures 5a et 5b décrivent, d'une manière quantitative, l'augmentation de la capacité de la transformation chimique du grain assurée par la distribution non uniforme du Pt.

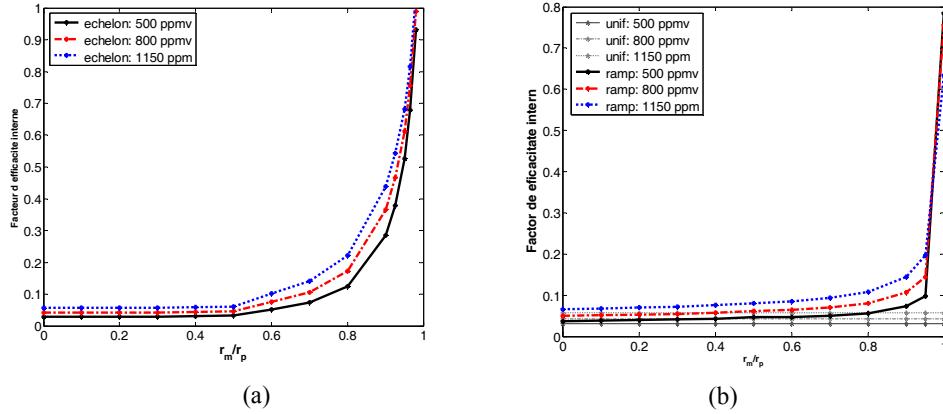


Fig. 4. Variation du facteur d'efficacité interne en fonction du rayon de la zone active ( $T_G = 523$  K) ; distribution de type échelon (a) et de type rampe (b)

Le gradient externe de concentration est calculé en utilisant l'équation exprimant l'égalité entre les débits de xylène transféré vers le grain solide et celui du xylène qui a réagi dans le grain. Les valeurs de ce gradient sont présentées dans les Figures 6a et 6b. Dans ces diagrammes on observe une croissance du gradient externe avec la diminution de l'épaisseur de la zone active, comme résultat de l'augmentation du débit de xylène qui a réagi dans le grain. En ce qui concerne l'influence du type de distribution, les valeurs du gradient sont supérieures pour la distribution de type rampe. Les plus faibles valeurs sont obtenues pour la distribution uniforme.

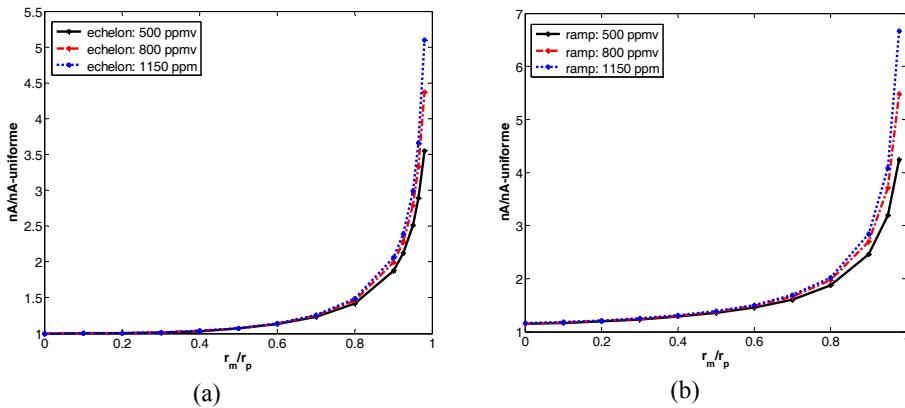


Fig. 5. Débit de xylène transformé à l'intérieur du grain pour les distributions non uniformes rapporté à la distribution uniforme ; distribution de type échelon (a) et de type rampe (b) ; ( $T_G = 523$  K)

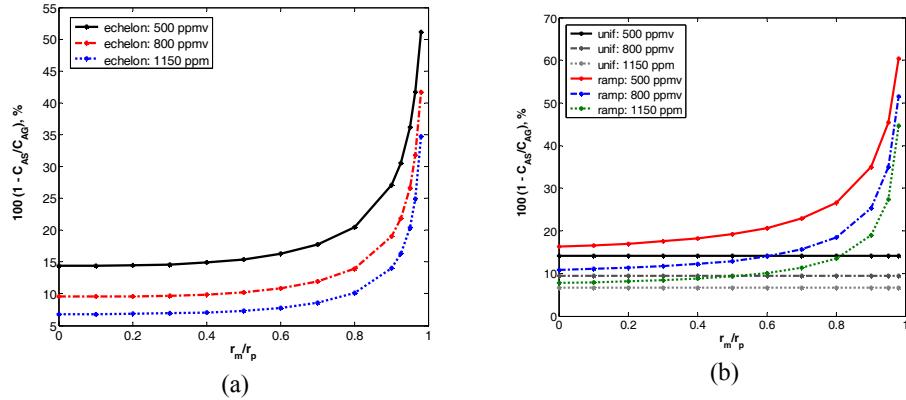


Fig. 6. Gradient externe de concentration ( $T_G = 523$  K) pour la distribution de type échelon (a) et de type rampe (b)

Les valeurs du gradient de température à l'intérieur du grain catalytique, défini par la différence entre la température au centre du grain et celle sur sa surface externe, sont présentées dans les Figures 7a et 7b. Ces figures montrent, d'une part, que le gradient de température est négligeable pour les conditions considérées et, d'autre part, que le rétrécissement de la zone catalytiquement active, est accompagné par une décroissance du gradient interne de température.

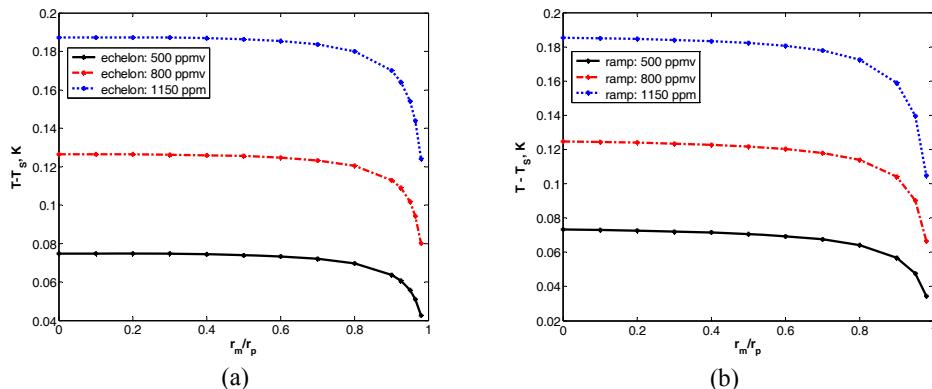


Fig. 7. Gradient interne de température,  $T - T_S$ , pour la distribution de type échelon (a) et de type rampe (b) ( $T_G = 523$  K)

Les valeurs du gradient de température à l'extérieur du grain, sont présentées dans les Figures 8a et 8b. Les courbes montrent que les valeurs du gradient externe de température sont significatives et augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la zone active catalytique. Ce résultat s'explique par

L'augmentation du débit de chaleur produite dans le grain par la diminution de l'épaisseur de la zone active, conséquence de l'augmentation du débit de xylène transformé.

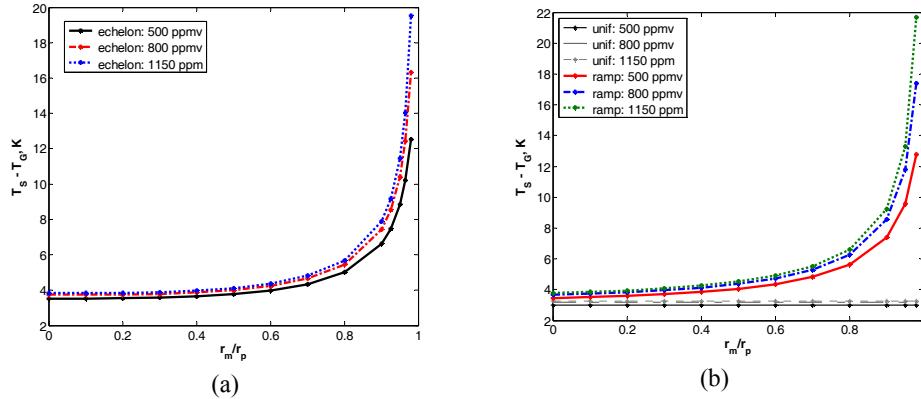


Fig. 8. Gradient externe de température,  $T_s - T_G$ , pour la distribution de type échelon (a) et de type rampe (b) ( $T_G = 523$  K)

#### 4. Conclusions

L'étude du processus de combustion du xylène au niveau du grain de catalyseur Pt/alumine a montré que, pour les concentrations usuelles aux applications de dépollution, les gradients interne et externe de concentration et celui externe de température peuvent présenter des valeurs importantes qui doivent être considérées dans le calcul du processus. En même temps les résultats ont confirmé le principe, conformément auquel l'efficacité maximale de l'utilisation du platine correspond à un emplacement du celui-ci dans une zone mince, dans la proximité de la surface externe.

#### Remerciements

Ce travail a été soutenu par projet POSDRU ID 61178/2009.

#### R E F E R E N C E S

- [1] C.M. Manta, G. Bozga, G. Bercaru, C. S. Bîldean, A Study of White-Spirit Vapor Combustion on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, in Chem. Eng. & Technol., **vol. 34**, no. 10, Oct. 2011, pp. 1739-1744.
- [2] G.Bozga et O.Muntean, Réacteurs Chimiques, **vol. 2**, Editura Tehnică, Bucureşti, 2001 (en roumain).
- [3] R.C. Dougherty, X.E. Verykios, Nonuniform activated catalysts, Catal. Rev.-Sci. Eng., **vol. 29**, no.1, 1987, pp. 101-150.

- [4] *A. Gavriilidis, A. Varma, M. Morbidelli*, Optimal distribution of catalyst in pellets, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **vol. 35**, no. 3, 1993, pp. 399-456.
- [5] *M. Morbidelli, A. Gavriilidis, A. Varma*, Catalyst design: optimal distribution of catalyst in pellets, reactors, and membranes, in Cambridge University Press, 2001.
- [6] *C.M. Manta*, Modélisation mathématique et simulation des réacteurs chimiques -applications dans la dépollution par combustion catalytique, Rapport scientifique, Université Politehnica de Bucarest, Novembre 2011(en roumain).
- [7] *R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling*, The Properties of Gases and Liquids **4-th Edition** Mc Graw Hill, New York, 1987, pp. 656-711.