
Enduction/ Régénération/ Recyclage des catalyseurs enduits

Valérie Meille
Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques

22 mars 2012

Problématique

Problématique

Méthode

Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Conclusion

Passage batch à continu en limitant ΔP , points chauds...

⇒ Utilisation de réacteurs structurés

⇒ mise en forme du catalyseur

Problématique

Problématique

Méthode

Méthode - suite

Exemples

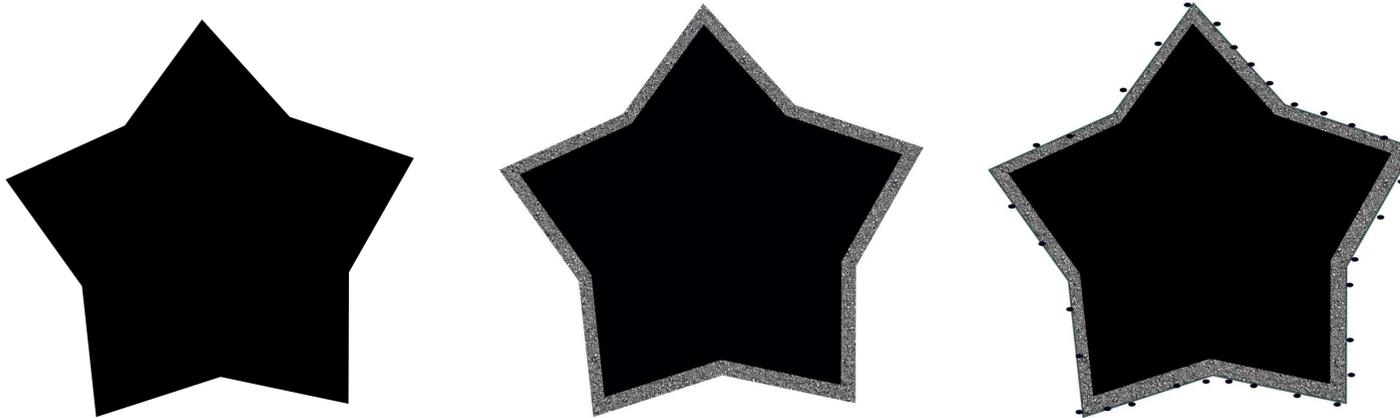
Changement de catalyseur

Conclusion

Passage batch à continu en limitant ΔP , points chauds...

⇒ Utilisation de réacteurs structurés

⇒ mise en forme du catalyseur



Méthode la plus simple et permettant de conserver les propriétés texturales du matériau catalytique : SUSPENSION

Problématique

Méthode

Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Conclusion

Caractérisation des suspensions préparées par : granulométrie, zétamétrie, rhéologie

Méthode

Problématique

Méthode

Méthode - suite

Exemples

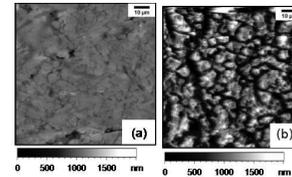
Changement de catalyseur

Conclusion

Caractérisation des suspensions préparées par : granulométrie, zétamétrie, rhéologie

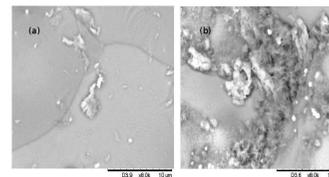
Prétraitement adéquat des parois structurées pour accueillir la suspension. Vérification par mesure d'angles de contact.

Inox - 550 ° C puis H₂SO₄



Verre - Traitement NaOH

FeCrAl - 1100 ° C



Si - NaOH

Caractérisation des objets structurés enduits par :

- test d'adhérence (tenue dans un solvant aux ultra-sons)

Problématique

Méthode

Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Conclusion

Caractérisation des objets structurés enduits par :

- test d'adhérence (tenue dans un solvant aux ultra-sons)
- visualisation MEB (parfois tomographie)

Problématique

Méthode

Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Conclusion

Caractérisation des objets structurés enduits par :

- test d'adhérence (tenue dans un solvant aux ultra-sons)
- visualisation MEB (parfois tomographie)
- physisorption d'azote (BET)

Caractérisation des objets structurés enduits par :

- test d'adhérence (tenue dans un solvant aux ultra-sons)
- visualisation MEB (parfois tomographie)
- physisorption d'azote (BET)
- mise en œuvre dans une réaction-test

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse
catalytique
Réacteur à mousse
catalytique - résultats
Réacteur-échangeur
Réacteur-échangeur
en SiC
Réacteur à film
tombant
Micro-réacteur
silicium
Changement de
catalyseur

Conclusion

Exemples

Micro-réacteur silicium

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse catalytique

Réacteur à mousse catalytique - résultats

Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur en SiC

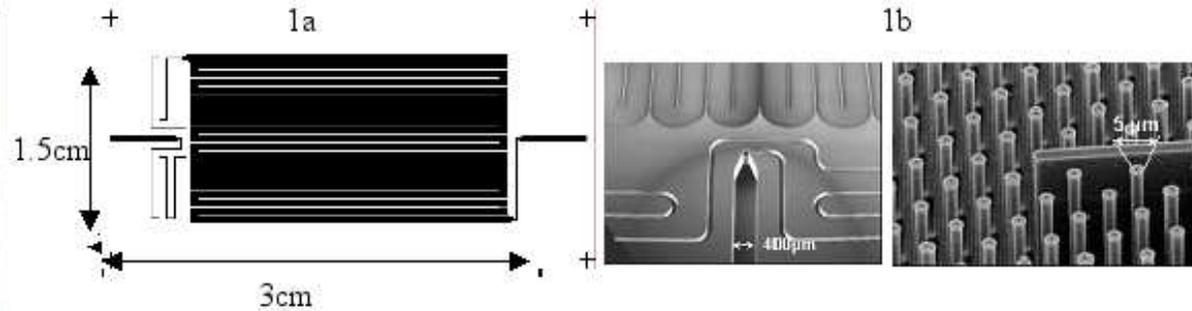
Réacteur à film tombant

Micro-réacteur silicium

Changement de catalyseur

Conclusion

Mise en œuvre d'une réaction G/S endothermique.

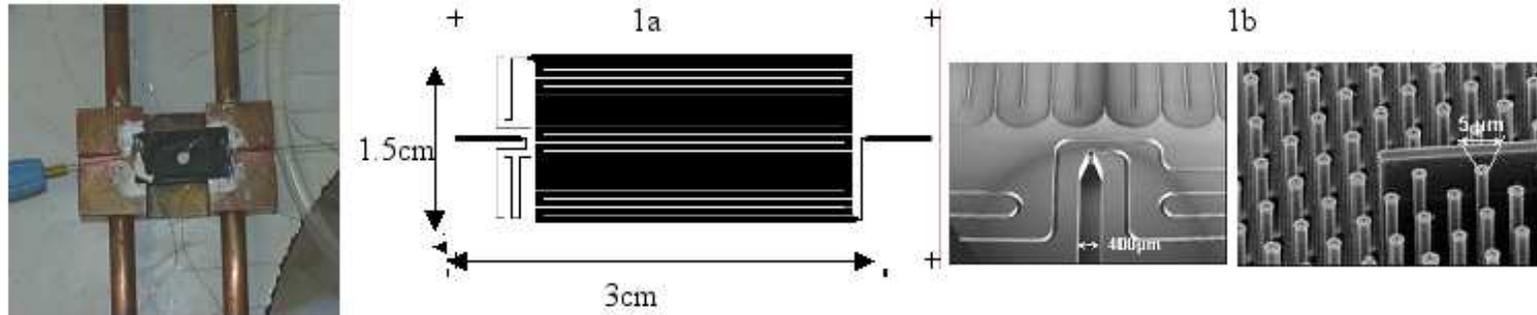


Micro-réacteur silicium

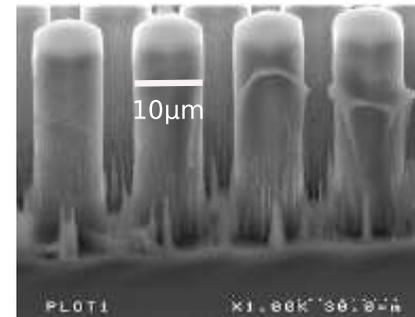
Problématique
Méthode
Méthode - suite

- Exemples
- Réacteur à mousse catalytique
 - Réacteur à mousse catalytique - résultats
 - Réacteur-échangeur
 - Réacteur-échangeur en SiC
 - Réacteur à film tombant
 - Micro-réacteur silicium
 - Changement de catalyseur
 - Conclusion

Mise en œuvre d'une réaction G/S endothermique.



Réacteur Si avec couche $1\mu\text{m}$
 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Démonstration de **faisabilité** : restitution d'hydrogène par une réaction à 400°C la déshydrogénation du méthylcyclohexane.

Réacteur à mousse catalytique

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse catalytique

Réacteur à mousse catalytique - résultats

Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur

en SiC

Réacteur à film tombant

Micro-réacteur silicium

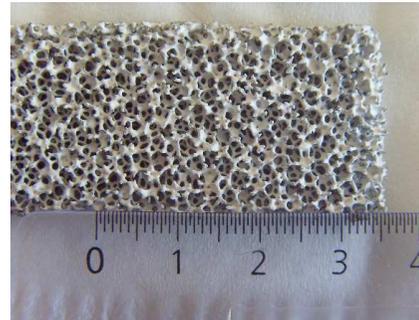
Changement de catalyseur

Conclusion

Mousse FeCrAl



Enduite



Dans le réacteur



Réacteur à mousse catalytique

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse catalytique

Réacteur à mousse catalytique - résultats

Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur en SiC

Réacteur à film tombant

Micro-réacteur silicium

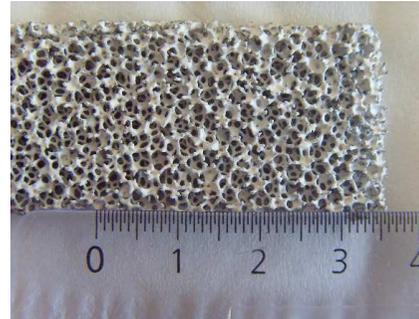
Changement de catalyseur

Conclusion

Mousse FeCrAl



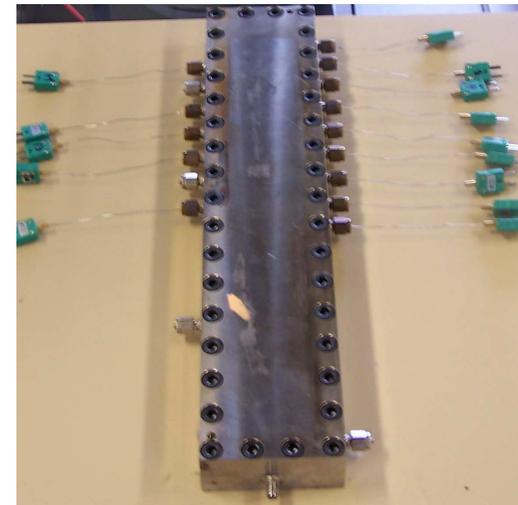
Enduite



Dans le réacteur



Différentes mousses testées dans la réaction endothermique de déshydrogénation.
Effet de la densité de la mousse, effet du matériau



Réacteur à mousse catalytique - résultats

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

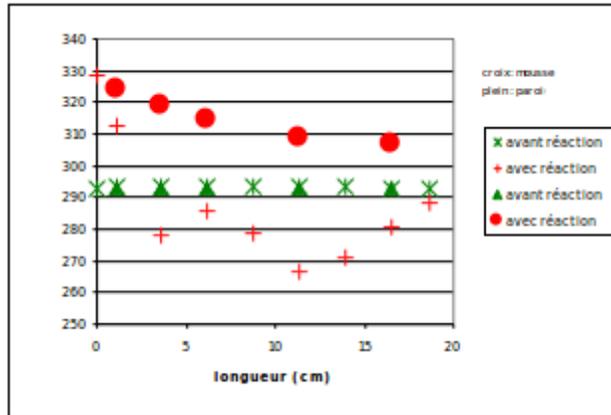
Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats

Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur en SiC
Réacteur à film tombant
Micro-réacteur silicium

Changement de catalyseur

Conclusion



Profils thermiques irréguliers le long du réacteur (exemple avec mousse FeCrAl enduite, déshydrogénation à 300 °C) : épaisseur de catalyseur non uniforme ?

Réacteur à mousse catalytique - résultats

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

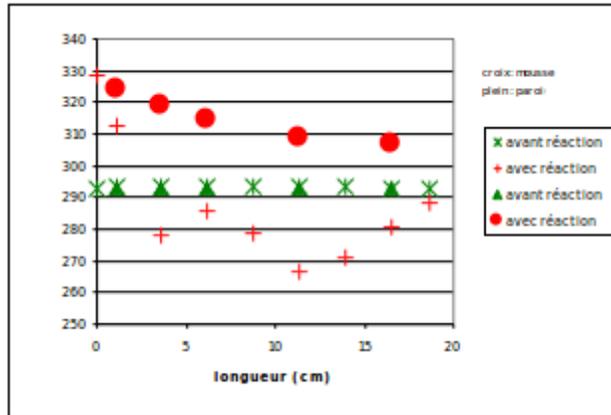
Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats

Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur en SiC
Réacteur à film tombant
Micro-réacteur silicium

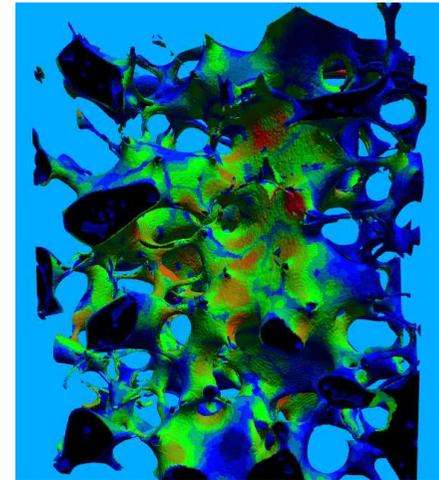
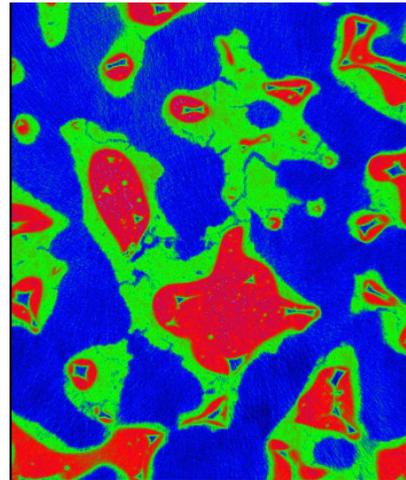
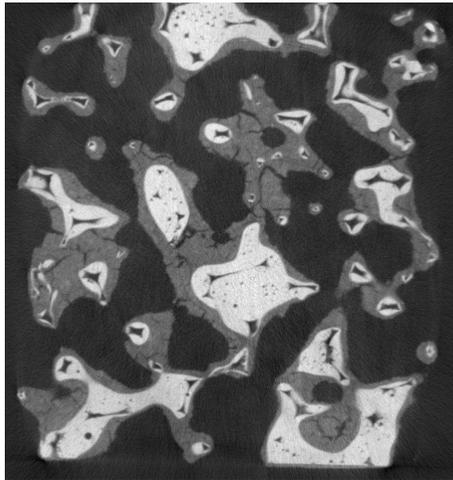
Changement de catalyseur

Conclusion



Profils thermiques irréguliers le long du réacteur (exemple avec mousse FeCrAl enduite, déshydrogénation à 300°C) : épaisseur de catalyseur non uniforme ?

Analyse par tomographie X.



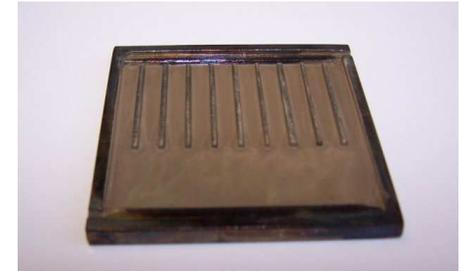
Réacteur-échangeur

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

- Réacteur à mousse catalytique
- Réacteur à mousse catalytique - résultats
- Réacteur-échangeur
- Réacteur-échangeur en SiC**
- Réacteur à film tombant
- Micro-réacteur silicium
- Changement de catalyseur
- Conclusion

Combustion catalytique dans un réacteur enduit ouvert puis fermé par soudure.
Calories disponibles en paroi \Rightarrow
Réacteur-échangeur



Réacteur-échangeur

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats
Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur en SiC

Réacteur à film tombant
Micro-réacteur silicium

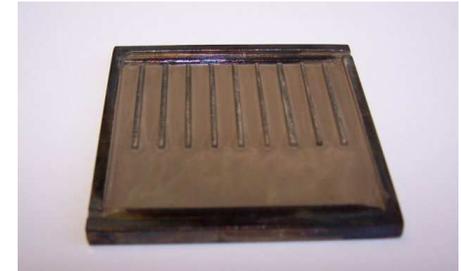
Changement de catalyseur

Conclusion

Combustion catalytique dans un réacteur enduit ouvert puis fermé par soudure.

Calories disponibles en paroi \Rightarrow
Réacteur-échangeur

Problème rencontré :



Réacteur-échangeur

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples
Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats
Réacteur-échangeur

Réacteur-échangeur en SiC

Réacteur à film tombant
Micro-réacteur silicium

Changement de catalyseur

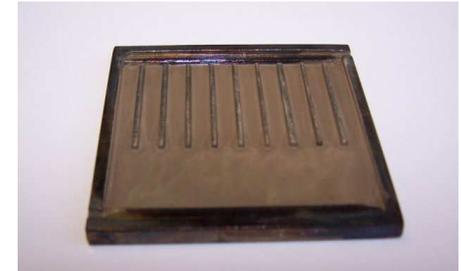
Conclusion

Combustion catalytique dans un réacteur enduit ouvert puis fermé par soudure.

Calories disponibles en paroi \Rightarrow
Réacteur-échangeur

Problème rencontré :

Intérêt d'enduire le réacteur fermé pour éviter les points chauds lors de la soudure.



Réacteur-échangeur en SiC

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats
Réacteur-échangeur
Réacteur-échangeur en SiC

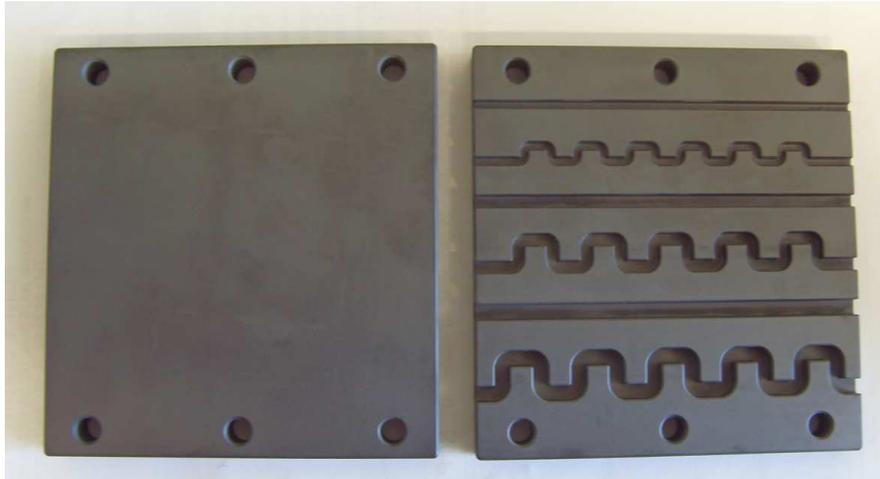
Réacteur à film tombant

Micro-réacteur silicium

Changement de catalyseur

Conclusion

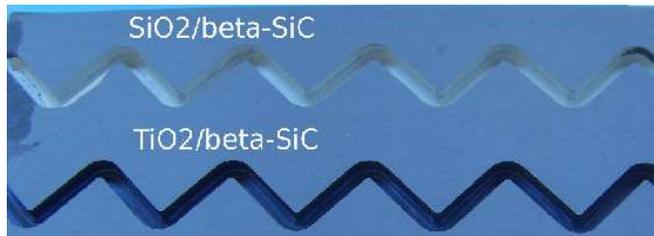
Réacteur-échangeur en SiC pour la transformation d'huiles silicones.
Réaction très exothermique, échange de chaleur à la paroi.



Réacteur α -SiC de Boostec



Réacteur enduit de β -SiC par Boostec



BOOSTEC
INDUSTRIES

Dépôt de catalyseur adhérent au β -SiC.

Réacteur à film tombant

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats
Réacteur-échangeur
Réacteur-échangeur en SiC
Réacteur à film tombant

Micro-réacteur silicium

Changement de catalyseur

Conclusion



Réacteur à film tombant

Problématique
Méthode
Méthode - suite

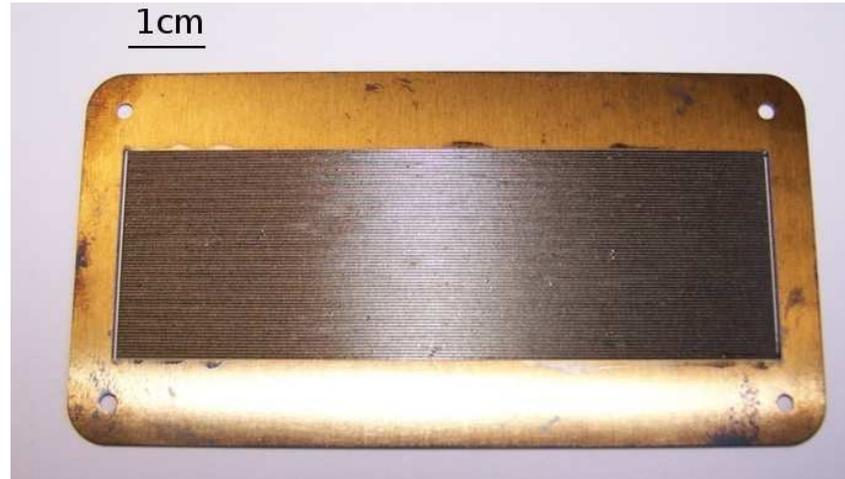
Exemples

Réacteur à mousse catalytique
Réacteur à mousse catalytique - résultats
Réacteur-échangeur
Réacteur-échangeur en SiC
Réacteur à film tombant

Micro-réacteur silicium

Changement de catalyseur

Conclusion



Pour réaction G/L/S. Dépôt de Pd/C dans les micro-canaux (300-600 μm).

Échange de chaleur par circulation d'un fluide à l'arrière de la plaque structurée - au niveau du catalyseur donc là où la réaction se passe.

Mise en œuvre en prévision...

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Changement de catalyseur

Désactivation
Méthode
électrochimique de
réactivation
Décapage de la phase
active

Conclusion

Changement de catalyseur

Désactivation

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Changement de catalyseur

Désactivation

Méthode électrochimique de réactivation
Décapage de la phase active

Conclusion

Que faire en cas de :

- Désactivation non réversible par simple chauffage ?
- Empoisonnement du catalyseur ?
- Perte du catalyseur par lessivage ?

Que faire en cas de :

- Désactivation non réversible par simple chauffage ?
- Empoisonnement du catalyseur ?
- Perte du catalyseur par lessivage ?

Plusieurs solutions au cas par cas :

- Réactivation par méthode électrochimique ou traitement plasma
- Décapage de la phase active résiduelle et remplacement par une phase active fraîche
- Décapage de la couche catalytique complète

Méthode électrochimique de réactivation

Problématique
Méthode
Méthode - suite

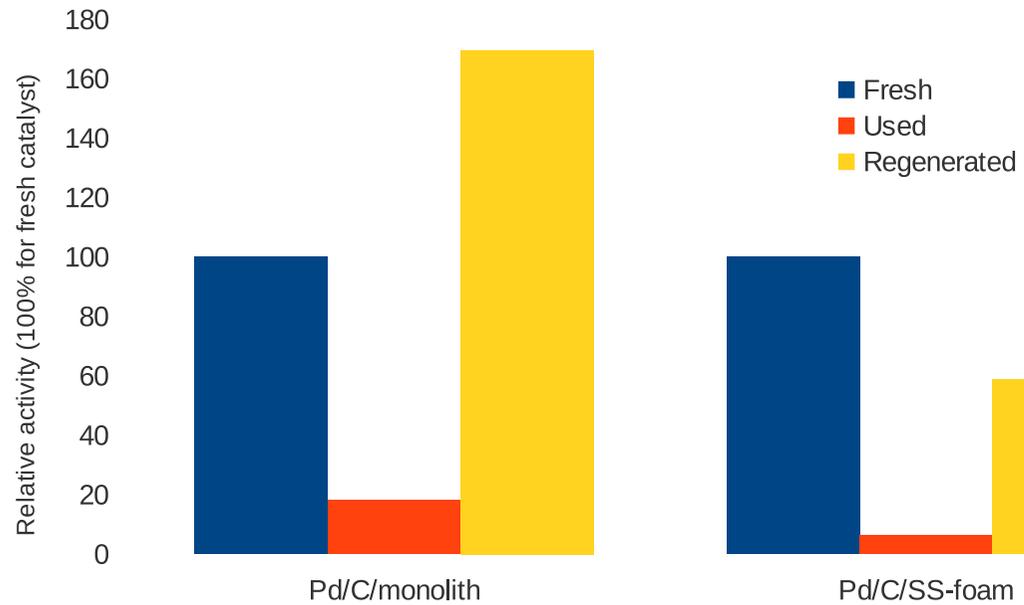
Exemples

Changement de catalyseur

Désactivation
Méthode électrochimique de réactivation

Décapage de la phase active

Conclusion



Résultats très prometteurs pour l'hydrogénation du nitrobenzène, à confirmer pour d'autres réactions et d'autres modes de désactivation

Décapage de la phase active

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Désactivation
Méthode
électrochimique de
réactivation

Décapage de la phase
active

Conclusion

Lessivage du catalyseur dans un bain HCl (7%) / H₂O₂ (5%) à 60 ° C
La couche de support est peu dissoute, le métal noble dissout à plus
de 80% (récupération possible).

Nouvelle imprégnation de métal noble, sans démontage du réacteur :
catalyseur “frais” avec la même activité qu’un catalyseur neuf.

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Changement de catalyseur

Conclusion

Conclusions

Remerciements

Conclusion

Conclusions

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Conclusion

Conclusions

Remerciements

Le dépôt d'une couche catalytique est nécessaire pour le transfert des calories à la paroi des réacteurs-échangeurs.

Il faut un dépôt adhérent et présentant les mêmes propriétés catalytiques que les poudres ou extrudés utilisés dans les procédés traditionnels.

Lorsque le catalyseur est désactivé, sa réactivation ou réjuvenation est primordiale (plus critique que dans les procédés traditionnels)
Les travaux doivent être poursuivis. . .

Remerciements

Problématique
Méthode
Méthode - suite

Exemples

Changement de
catalyseur

Conclusion

Conclusions

Remerciements

- Claude de Bellefon - Directeur
- Isabelle Pitault - CR
- Stéphanie Pallier - AI
- Marie-Line Zanota - IR
- Florica Simescu-Lazar - Post-doc
- Philippe Rodriguez - Post-doc
- Yousef Swesi - Post-doc
- Marilyne Roumanie - Doctorante
- Philippe Kerleau - Doctorant
- Marc Ferrato et Julien Krémer - BOOSTEC