



DESIGN DE MATÉRIAUX CATALYTIQUES

Claire COURSON

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement
et la Santé - UMR 7515
Université de Strasbourg



Sommaire

- ✓ Introduction : « du catalyseur au réacteur »
ou « du réacteur au catalyseur »
- ✓ Développement d'un catalyseur sur mesure pour la gazéification de la biomasse
 - Le procédé
 - Le catalyseur primaire
 - L'intégration de la purification du gaz produit
- ✓ Conclusion

Introduction

La catalyse industrielle a beaucoup progressé dans les derniers 250 ans et évolue encore

Catalyseurs de base
Produits chimiques inorganiques

↗ Volumes
↗ Investissements

Pétrole et carburants de transport

Valeur ajoutée

Produits pétrochimiques
Catalyseurs pour l'environnement

Nouvelle évolution

Polymères
Produits chimiques de spécialité (pharma./enzym.)

Carburants alternatifs en grande partie basés sur la biomasse

Introduction

L'évolution future de la catalyse industrielle

Les catalyseurs continueront d'évoluer et de contribuer à soutenir :
les nouvelles sources d'énergie,
le respect des normes d'émission plus sévères,
et l'adaptation à l'évolution des matières premières.

Matières premières
Nouvelles sources

Nouveaux catalyseurs
Amélioration de l'efficacité
des procédés

Energie
Société d'économie d'énergie

Environnement
Emissions de soufre et de NOx
Emissions de CO₂
Carburants alternatifs

Introduction

Choix, conception
et optimisation du catalyseur

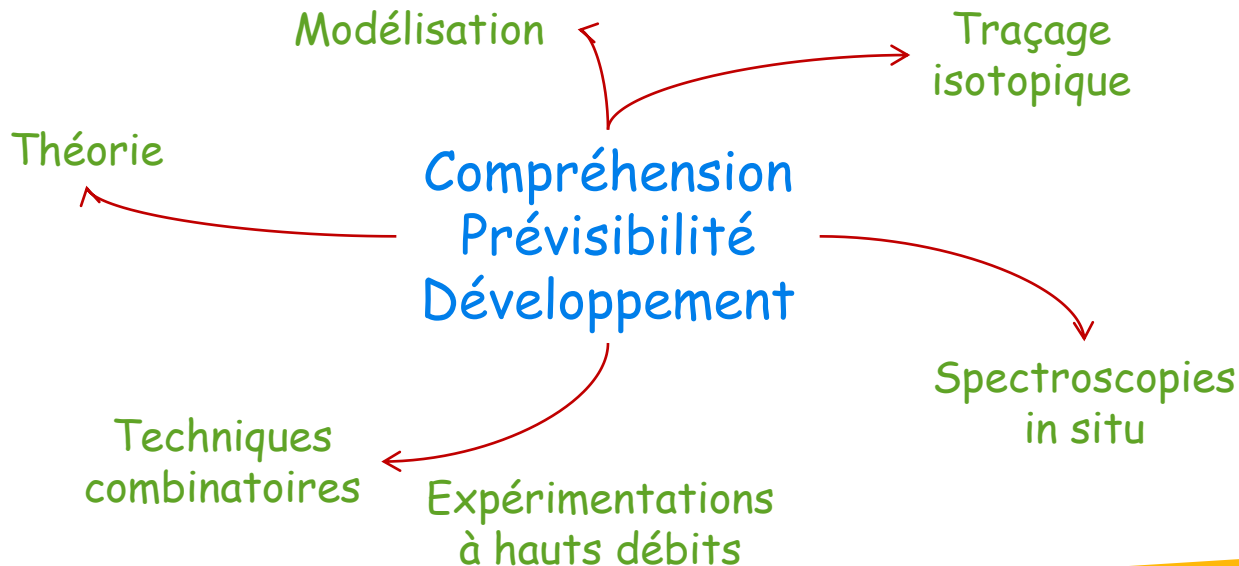
Propriétés fondamentales

Mise en œuvre industrielle

Activité
Sélectivité
Stabilité



Morphologie appropriée (forme et taille des grains),
Mécaniquement et thermiquement stables,
Propriétés thermiques adaptées (conducteur/isolant),
Régénérables,
Economiques,
Préparation reproductible.



Introduction

Conception du catalyseur Approche multi-échelles

Le design d'un catalyseur passe par son étude à différentes échelles. Cette approche multi-échelles présente un challenge pour les chercheurs car il faut :

- identifier les phénomènes à chaque échelle,
- définir les mécanismes dominants,

afin de comprendre la nature des phénomènes dans l'ensemble des échelles de la catalyse.

Echelles nano-, micro- et macro

Performances optimales Catalyseur + Réacteur

Combinaison de :

cinétique intrinsèque,
phénomènes de transport
et hydrodynamique.

Caractéristiques des réacteurs catalytiques

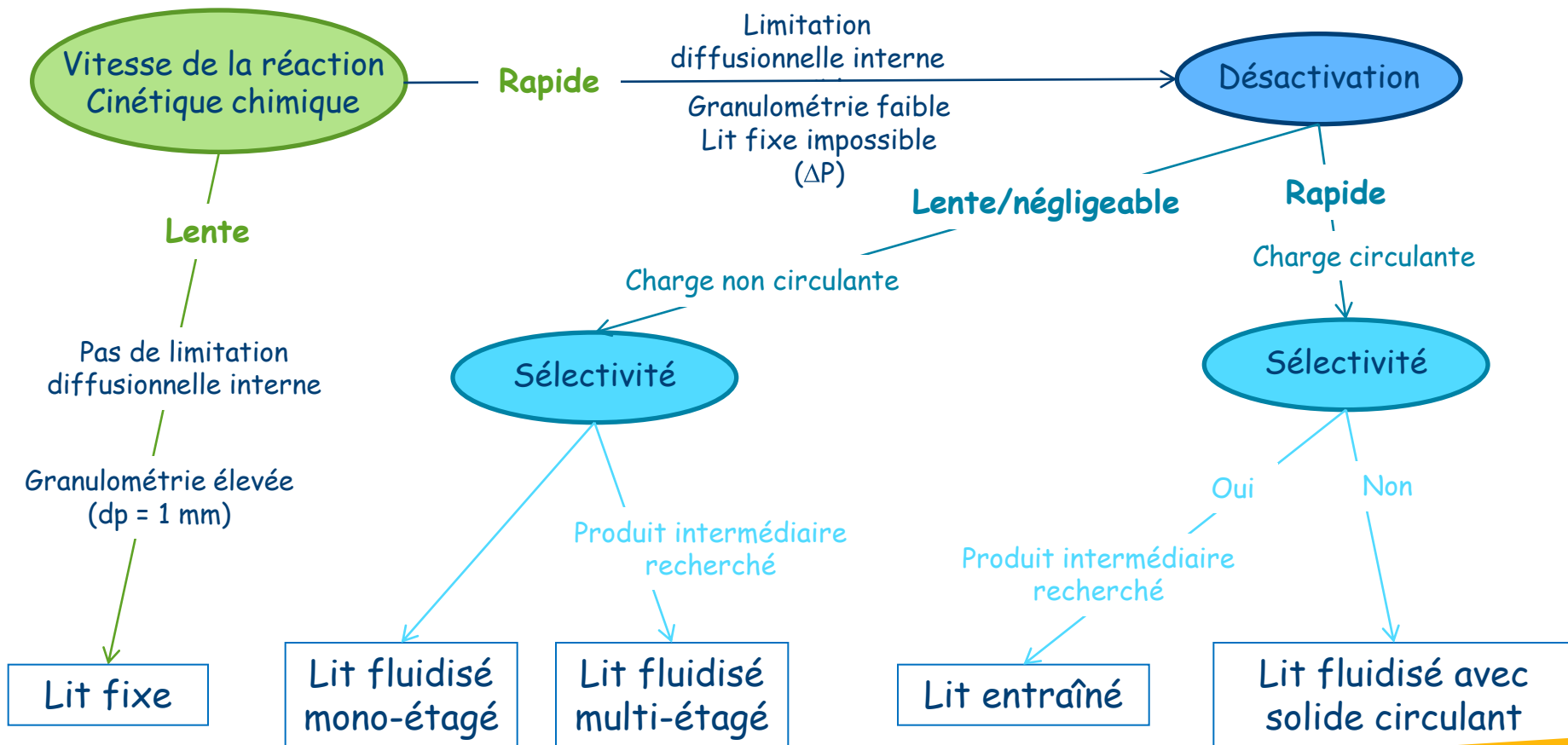
Type de réacteur	Diamètre des grains de catalyseur	Comportement hydrodynamique
Lit fixe	1 mm	Piston
Lit fluidisé	100 μm	Agité
Lit transporté	10 μm	Piston

Introduction

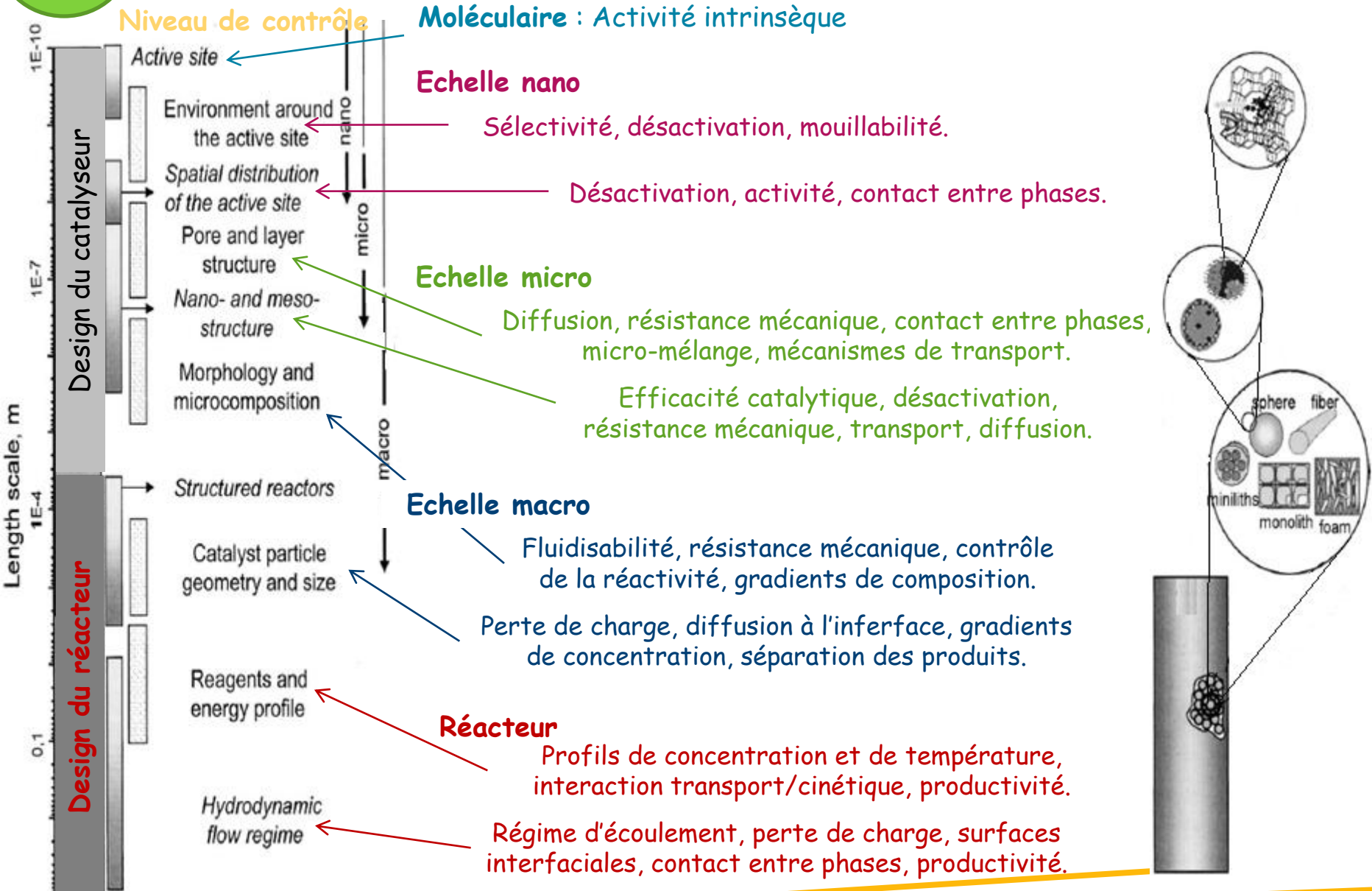
Choix du réacteur catalytique

Levenspiel propose des critères de choix fondés sur les analyses de :

- vitesse de la réaction
- stabilité du catalyseur
- recherche d'une sélectivité sur la distribution des produits



Introduction : le challenge du design d'un catalyseur

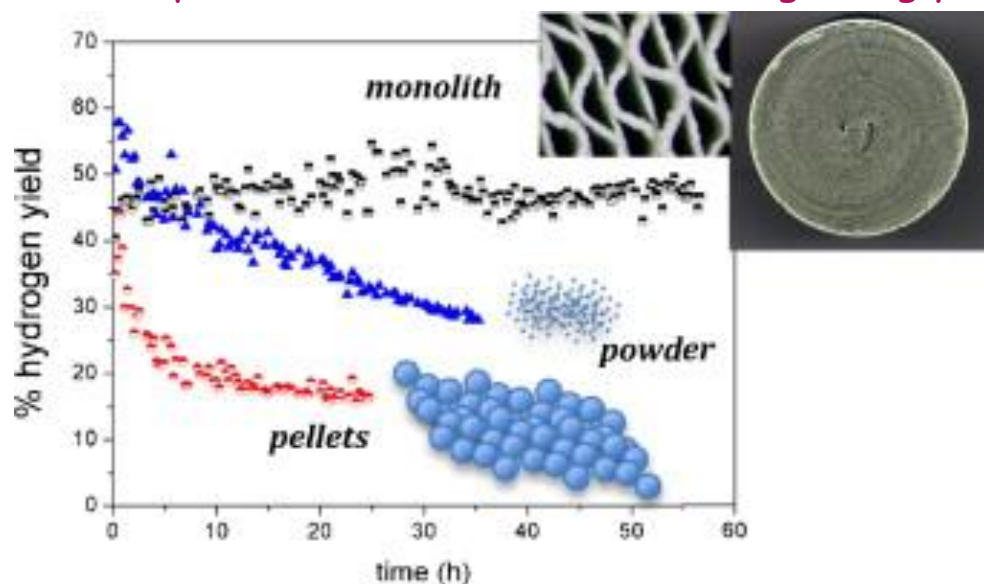


Introduction : Bilan

- ✓ Le design de catalyseur passe donc par une étude multidisciplinaire associant les méthodes et techniques de chimie physique, inorganique et organique, de physique des surfaces et du solide et de génie chimique.
- ✓ Associées à des techniques combinatoires, la conception, l'optimisation et la fabrication peuvent être accélérées, donnant lieu à des catalyseurs d'activité, sélectivité et stabilité optimales.
- ✓ La mise en forme du catalyseur est essentielle.

Exemple : Comparaison poudre / pellets / monolithe en reformage du glycérol à la vapeur

Rapport vapeur/carbone = 4
Vitesse spatiale de $100 \text{ L.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
 $T = 750^\circ\text{C}$

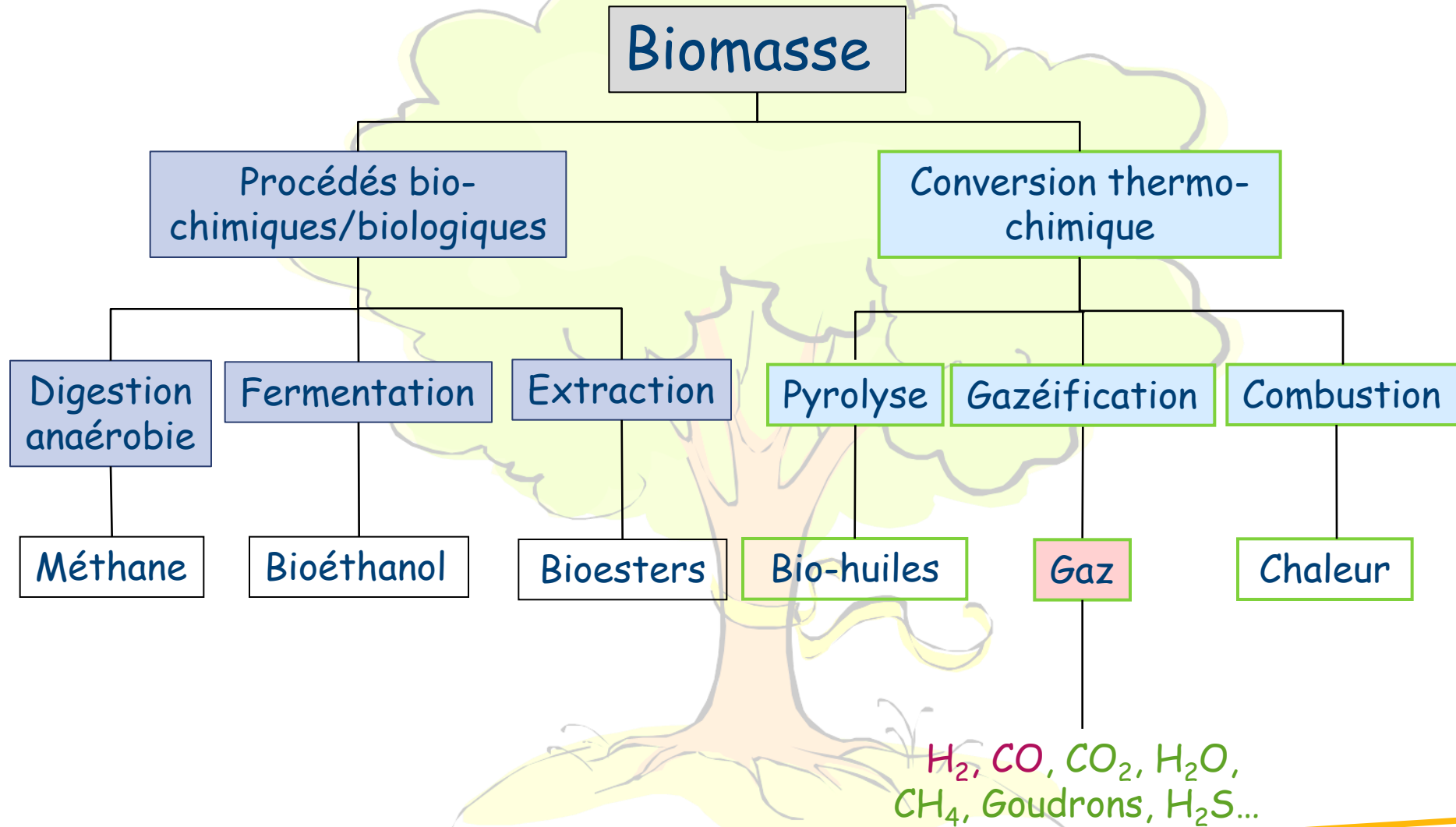




Sommaire

- ✓ Introduction : « du catalyseur au réacteur » ou « du réacteur au catalyseur »
- ✓ Développement d'un catalyseur sur mesure pour la gazéification de la biomasse
 - Le procédé et le réacteur
 - Le catalyseur primaire
 - L'intégration de la purification du gaz produit
- ✓ Conclusion

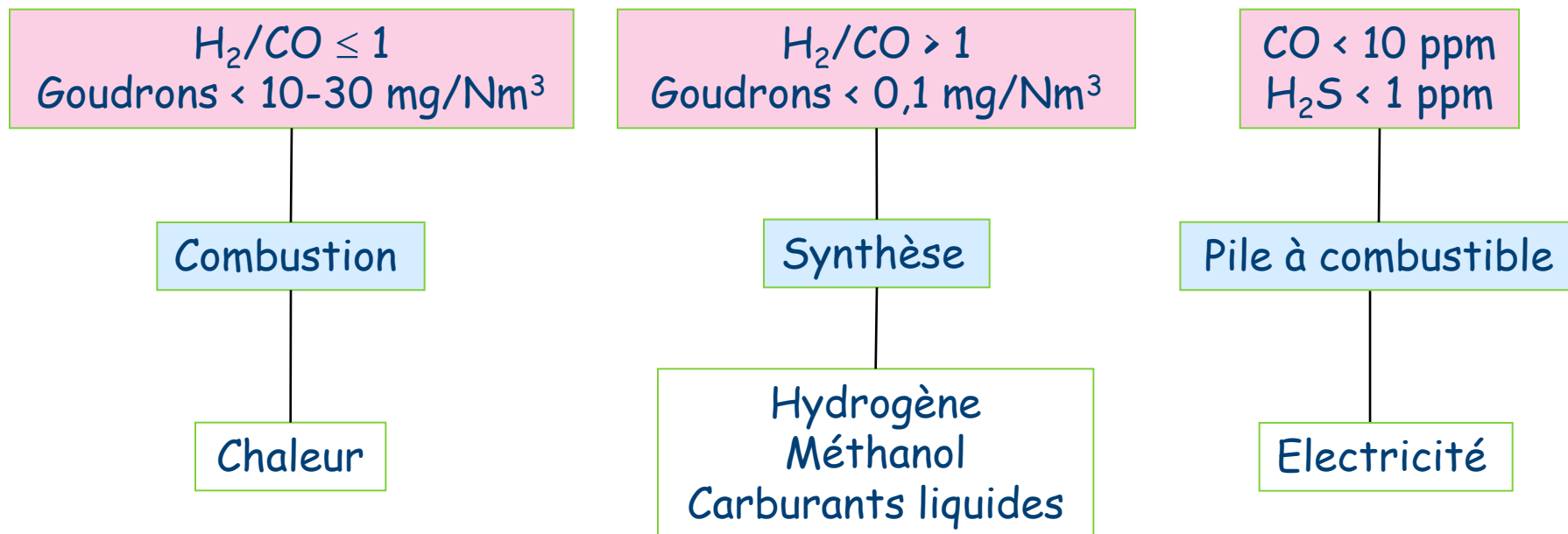
Valorisation de la biomasse et production d'énergie



Gazéification de la biomasse

Avantages :

- ❖ $(H_2 + CO)$ contient 70% de l'énergie stockée dans la biomasse
- ❖ multiples applications dépendant de la composition finale

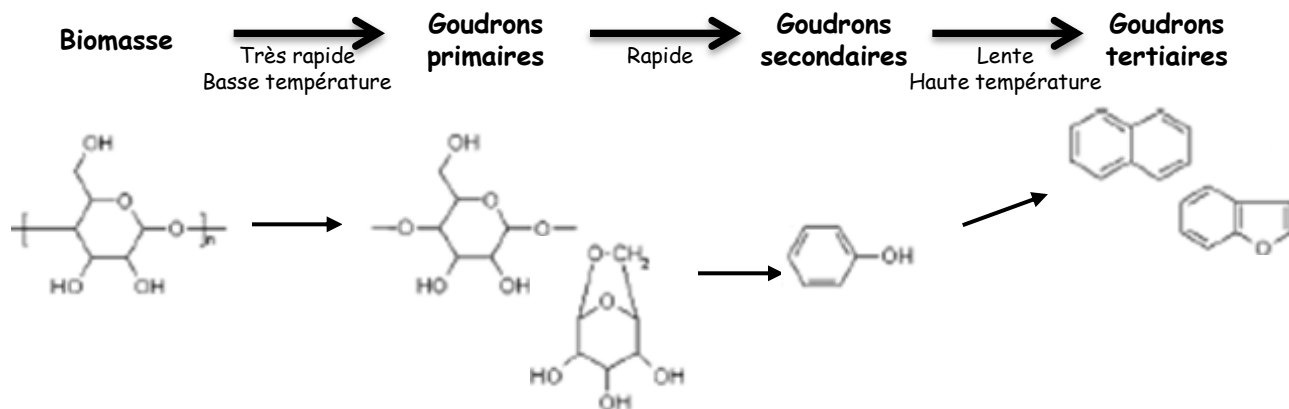


Réduction des goudrons versus réacteur

Mélange complexe d'hydrocarbures condensables à un (sauf benzène) ou plusieurs cycles aromatiques.

Formation de goudrons à partir de la biomasse

Exemples de composés formés



Amélioration de la qualité du gaz produit par des traitements primaires :

❖ Conditions opératoires (T, P, temps de séjour, agent de gazéification)

	↗ de T, P ou temps de séjour
Concentration	↘
Composition	Oxygénés ↘ Aromatiques 1 et 2 cycles ↘ Aromatiques 3 et 4 cycles ↗ Naphtalène ↗

	Réactions	↗ Agent de gazéification
Air	Exoth.	Goudrons ↘
Vapeur/Oxygène	Autoth.	Goudrons ↘
Vapeur	Endoth.	Goudrons ↘

Réduction des goudrons versus réacteur

❖ Design du réacteur

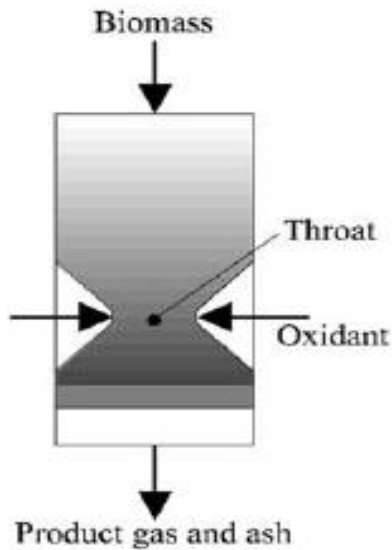
Technologies simples et robustes

Grande tolérance de taille des particules

Biomasse humide (< 50%)

Grand potentiel de changement d'échelle

Downdraft (Co-current)



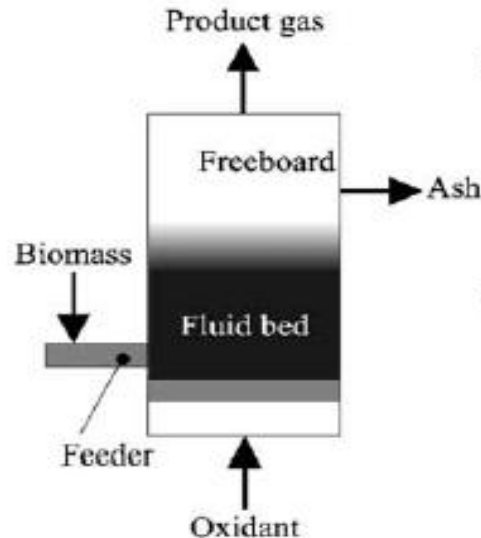
Goudrons < 0,5g/Nm³

Updraft (Counter-current)



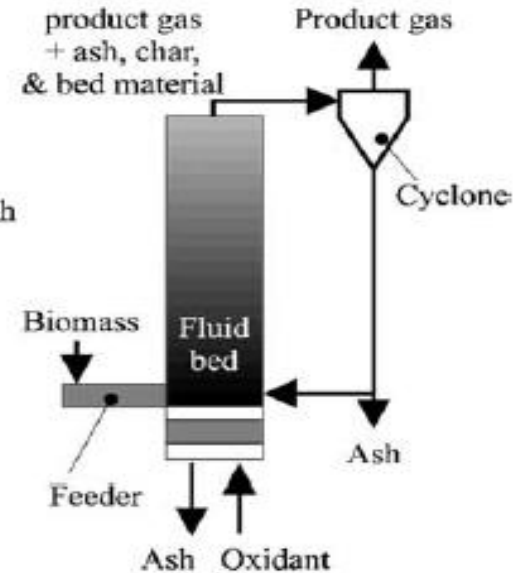
Goudrons > 10g/Nm³

Bubbling Fluid Bed



Faibles teneurs en goudrons

Circulating Fluid Bed



1.5 MWth

Capacité

100 MWth



Réduction des goudrons versus réacteur

❖ Utilisation de médias de fluidisation

Exigences :

- ✓ disponible (faible cout)
- ✓ résistant à l'attrition (pour une utilisation en lit fluidisé)
- ✓ actif et sélectif en termes de réduction des goudrons

Média de fluidisation Vapeur/Biomasse = 1 et $T_{\text{gazéifieur}} = 770 \text{ C}$	Sable	Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Rendement en gaz sec (Nm^3/kg de biomasse)	1,1	1,9	1,7
Composition du gaz (vol%)			
H_2	43,6	55,5	52,2
CO	33,2	24,0	23,0
CO_2	11,7	14,1	16,9
CH_4	11,5	6,4	7,9
Teneur moyenne en goudrons (g/Nm^3 de gaz sec)	43,0	0,6	2,4
	Faible activité	Friabilité	Activité et dureté

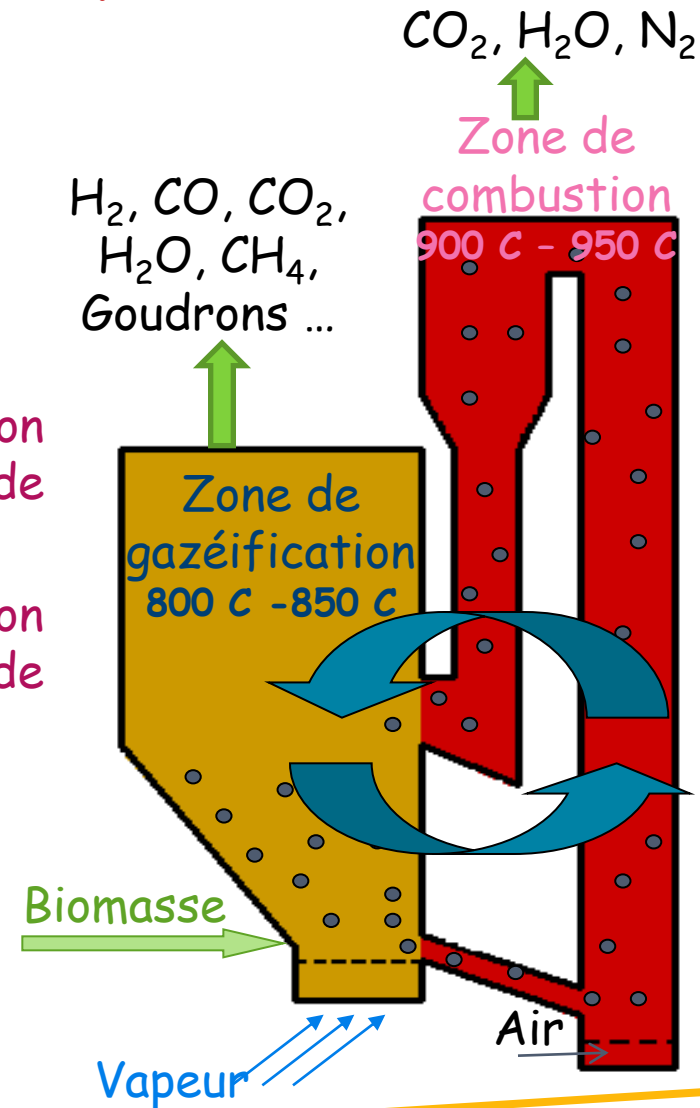
Pour une utilisation en réacteur à lit fluidisé, l'olivine est le média le plus approprié

Réduction des goudrons versus réacteur

❖ Modification du design du gazéifieur

Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB)
développé par l'Université de Vienne :

- réacteur à double lit fluidisé,
- le carbone formé dans la zone de gazéification est transféré avec le média dans la zone de combustion pour y être brûlé,
- la chaleur produite dans la zone de combustion est transférée grâce au média dans la zone de gazéification,
- faible teneur en N_2 (<2%) dans le gaz produit.





Sommaire

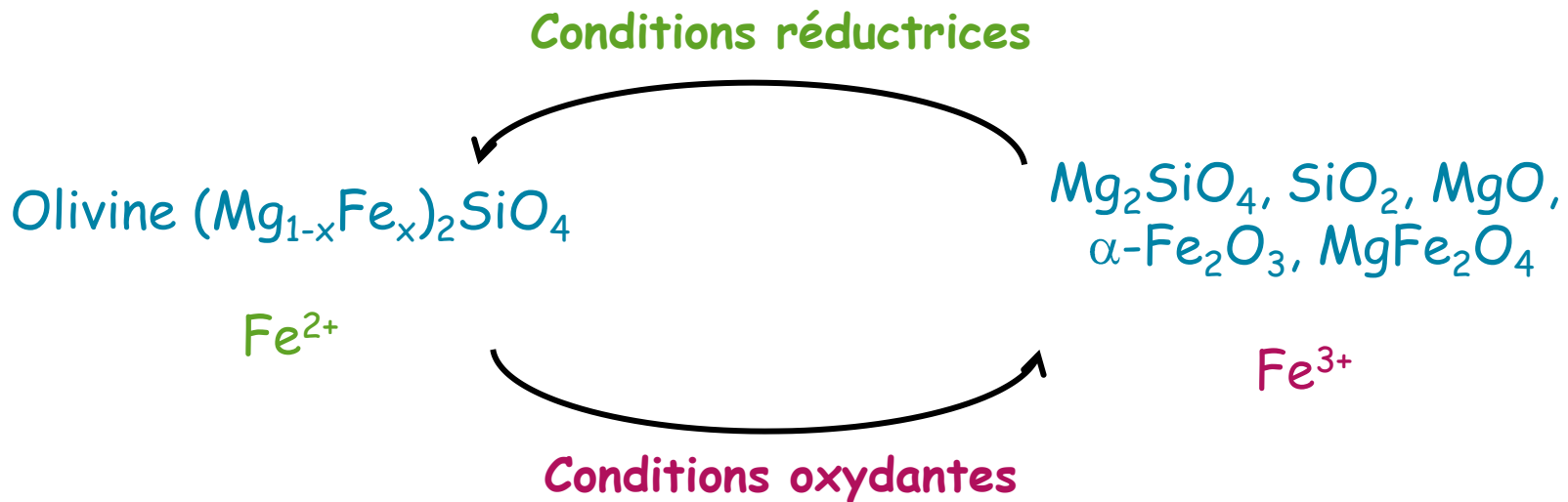
- ✓ Introduction : du catalyseur au réacteur ou du réacteur au catalyseur
- ✓ Développement d'un catalyseur sur mesure pour la gazéification de la biomasse
 - Le procédé et le réacteur
 - Le catalyseur primaire
 - L'intégration de la purification du gaz produit
- ✓ Conclusion

Olivine: Activité intrinsèque

Composé naturel (Magnolithe GmbH, Autriche)

Composition chimique $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{SiO}_4$

Element	Mg	Si	Fe	Ni	Ca	Al	Cr
Weight (%)	30,5	19,6	7,1	0,19	0,20	0,07	0,08



Fe/olivine : Catalyseur primaire

Fer

- Actif en rupture des liaisons C-C et C-H
- Actif en réaction de Water Gas Shift
- Non toxique en comparaison au Ni (REACH)
- Peu couteux en comparaison au Ni, Rh, Pt

Fe/olivine → 5%Fe/olivine, 10%Fe/olivine, 20%Fe/olivine

Quelle quantité d'oxyde de fer disponible pour la réduction et la réaction ?

Spectroscopie Mössbauer : Distribution du fer total (%)

	Fe ²⁺ (olivine)	Fe ³⁺ (MgFe ₂ O ₄)	Fe ³⁺ (Fe ₂ O ₃)
1400°C	9 ↓	70 ↑	21
1100°C	3 ↓	64 ↑	33
1000°C	6 ↑	55 ↑	39
400°C	14 ↑	55 ↑	31

✓ Fe²⁺ (olivine)

- 400°C - 1100°C : diminution du Fe²⁺
- 1100 C -1400 C : augmentation du Fe²⁺

✓ Fe³⁺ (MgFe₂O₄) ← spinelle

- Augmentation de MgFe₂O₄

✓ Fe³⁺ (Fe₂O₃)

- Concentration maximale de Fe₂O₃ à 1000 C

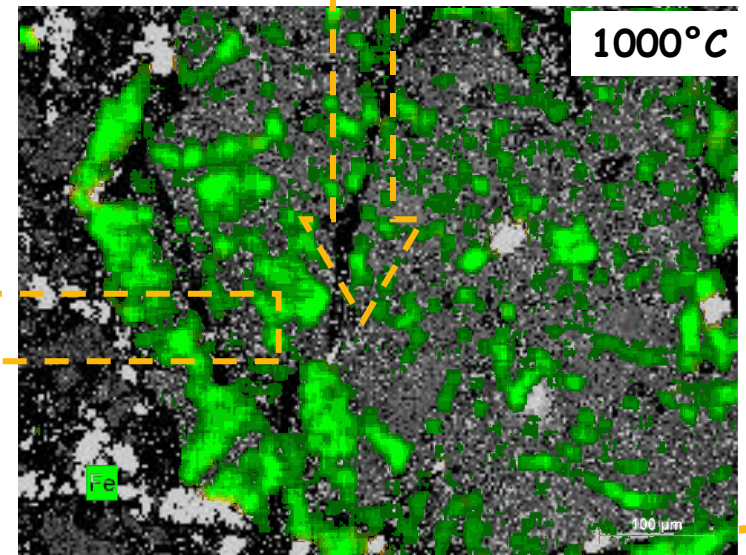
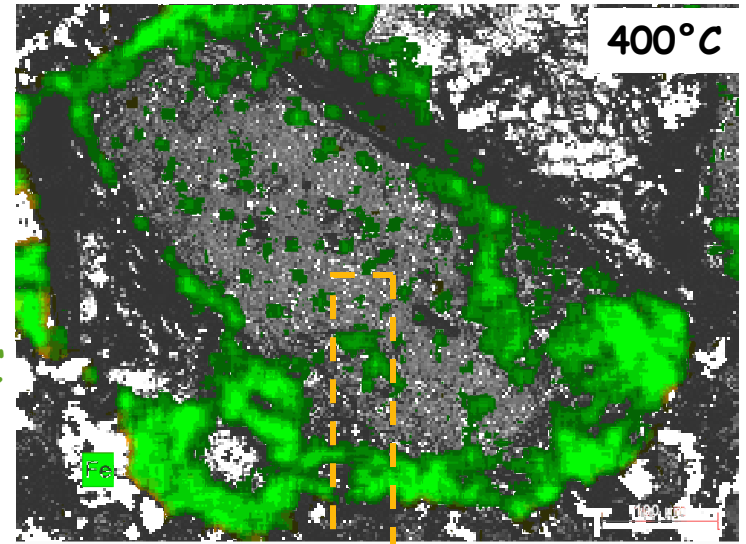
Fe/olivine : Catalyseur primaire

Microscopie Electronique à Balayage

Concentration élevée autour du grain

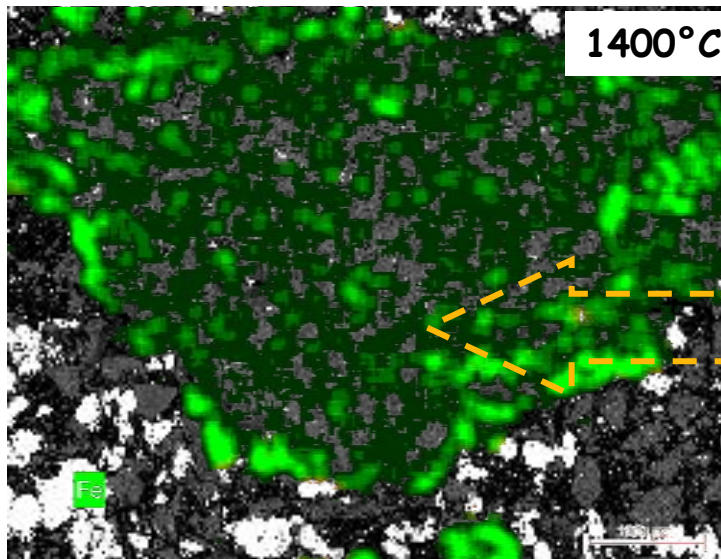
Electrons rétro-diffusés et microanalyse sur un grain en coupe de Fe/olivine

Fe/olivine calciné à 1000°C



Le fer devient moins difficile à réduire à 1400°C

Concentration en fer homogène autour et à l'intérieur du grain → diffusion du fer

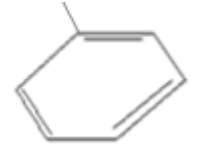


Fe/olivine en vaporeformage du toluène

En réacteur à lit fixe

Sans pré-réduction du 10%Fe/olivine calciné à 1000 C

Sous un mélange gazeux représentatif de celui de la gazéification de la biomasse
A 825 C pendant 30 heures



Echantillon	Conversion (%)	V_{H_2} (mol _{H2} /h/g _{cat})	Distribution des gaz (% vol)				Sélectivité en carbone (%)
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
Composition initiale	/	/	35,0	3,5	17,5	10,0	/
Olivine	39,9	0,12	39,2	30,2	19,1	11,4	0,06
3,9%Ni/olivine	89,6	0,36	48,6	32,7	18,6	0,1	< 0,015
10%Fe/olivine	91,5	0,37	49,5	27,4	18,2	4,9	< 0,001
Thermodynamique*	100	0,39	51,7	39,9	8,4	0,0	/

* ProSim Plus™ software

10%Fe/olivine présente une activité similaire à celle du catalyseur 3,9%Ni/olivine proche des valeurs thermodynamiques

L'addition de fer améliore significativement la sélectivité en hydrogène de l'olivine promeut la réaction de water gas shift (faible rapport CO/CO₂) limite la formation de carbone

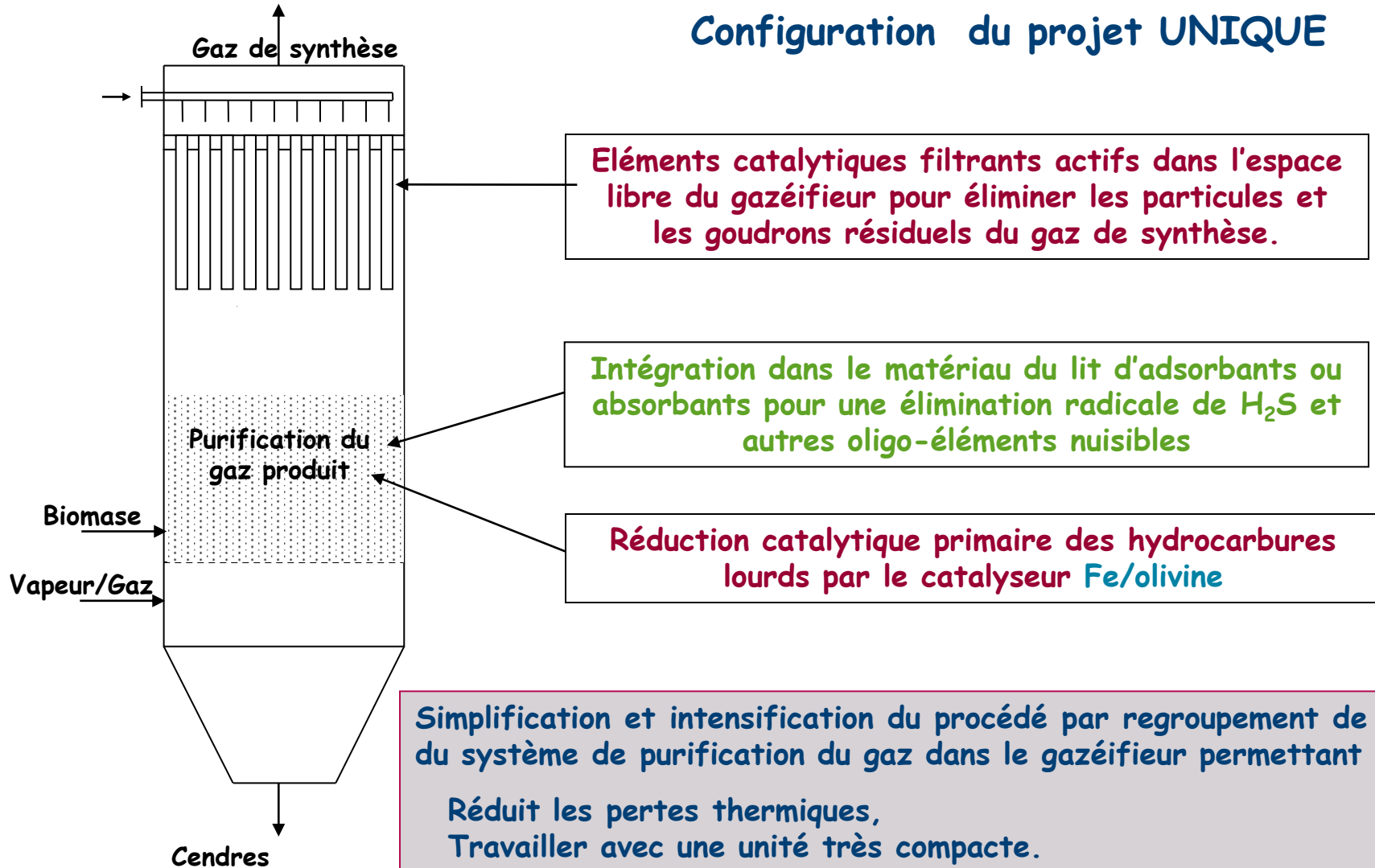


Sommaire

- ✓ Introduction : du catalyseur au réacteur ou du réacteur au catalyseur
- ✓ Développement d'un catalyseur sur mesure pour la gazéification de la biomasse
 - Le procédé et le réacteur
 - Le catalyseur primaire
 - L'intégration de la purification du gaz produit
- ✓ Conclusion

Intensification du procédé : intégration de la purification du gaz produit

Configuration du projet UNIQUE



Simplification et intensification du procédé par regroupement de l'ensemble du système de purification du gaz dans le gazéifieur permettant de :

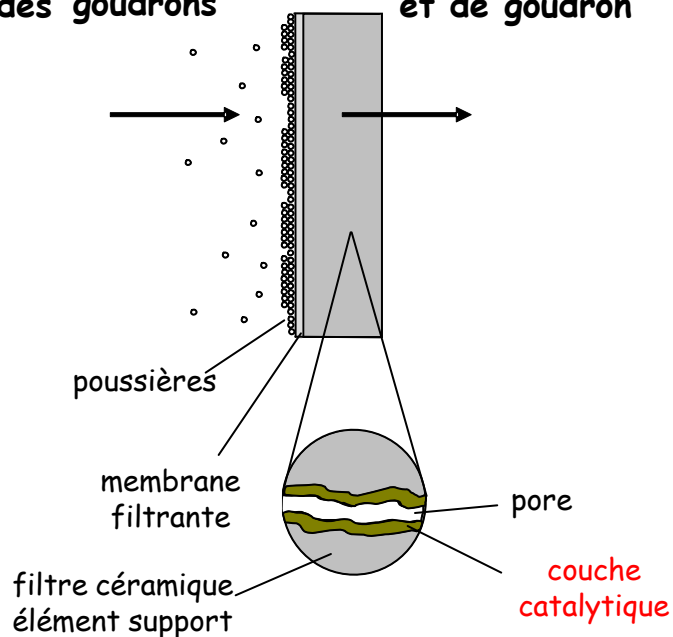
Réduit les pertes thermiques,
Travailler avec une unité très compacte.

Intensification du procédé : Filtres catalytiques

Développés par la société Pall-Schumacher (Stuttgart)

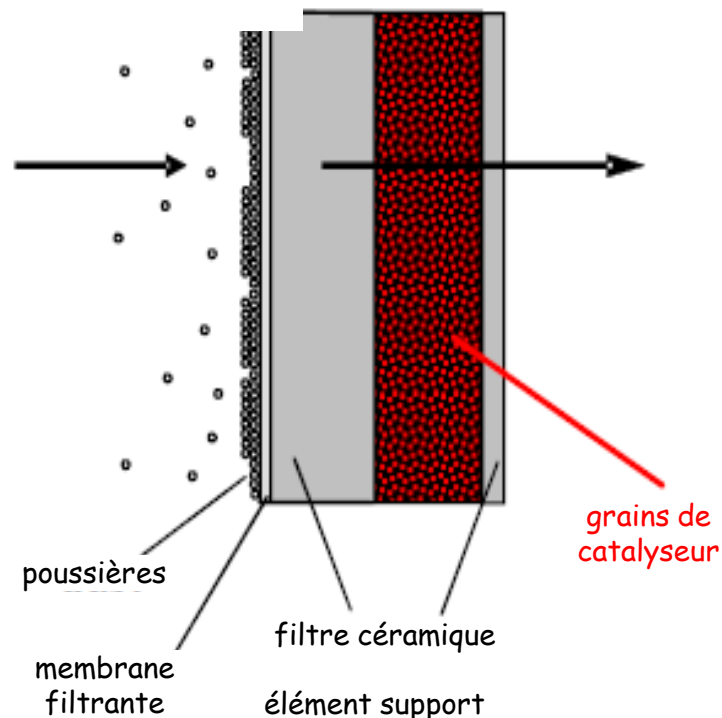
Gaz de synthèse
contenant des particules
et des goudrons

Gaz de synthèse
exempt de particule
et de goudron



Gaz de synthèse
contenant des particules
et des goudrons

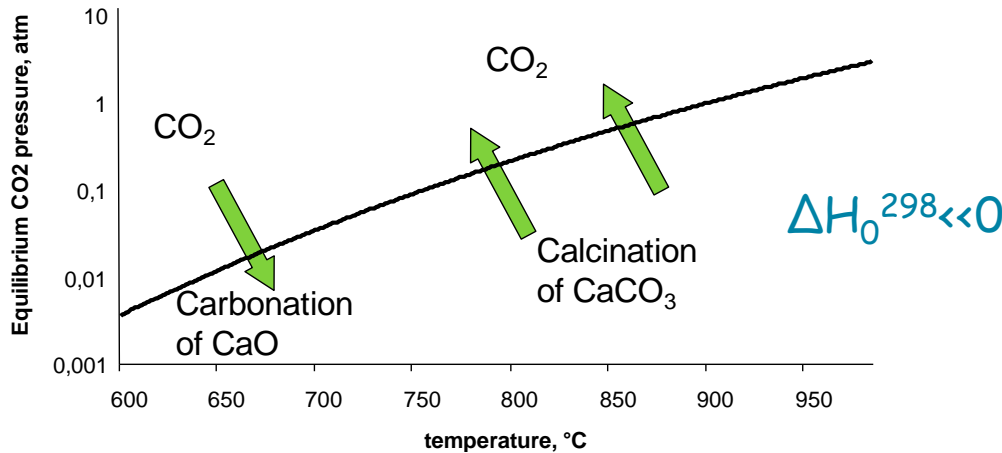
Gaz de synthèse
exempt de particule
et de goudron



Amélioration de l'efficacité
filtrante et catalytique

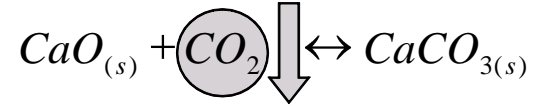
Intensification du procédé: Capture de CO₂ (séparation pour une valorisation)

CaO comme absorbant de CO₂

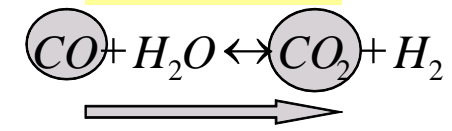


Température du processus exoth. = 650-700°C

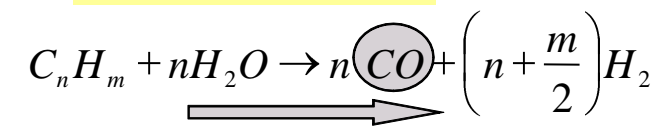
Capture de CO₂



Water-Gas Shift



Reformage à la vapeur



✓ Média bi-fonctionnel catalyseur/ absorbant performant à une température de compromis entre le **reformage d'hydrocarbures** et l'**absorption de CO₂** (700°C) dans la zone de gazéification du FICFB

✓ Régénération de l'absorbant par calcination dans la zone de combustion

➔ Développement d'un média bi-fonctionnel CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃/olivine

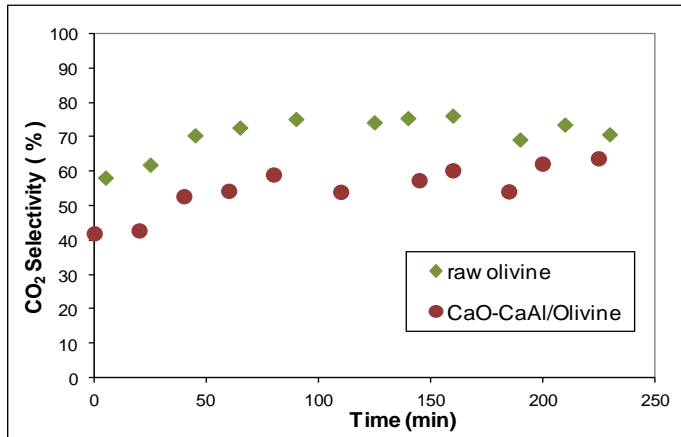
Intensification du procédé : Le média en reformage des goudrons

Vaporeformage du toluène en réacteur à lit fixe

Conditions

$m_{\text{cat}} = 100\text{mg}$,

Composition du flux entrant = rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluène}$
($10\text{g}/\text{Nm}^3$) stoechiométrique dans $50\text{ml}/\text{min}$ d'Ar,
Température = 700°C .



Média de fluidisation

Vitesse de
production d' H_2
($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)

Olivine

$3\cdot 10^{-4}$

Fe/olivine

$3\cdot 10^{-4}$

CaO-CaAl/olivine

$5\cdot 10^{-4}$

La sélectivité en CO_2 est plus faible pour **CaO-CaAl/olivine** que pour **l'olivine** indiquant une absorption de CO_2 pendant le test de réactivité même à 700°C .



Intensification du procédé : L'olivine en gazéification de la biomasse

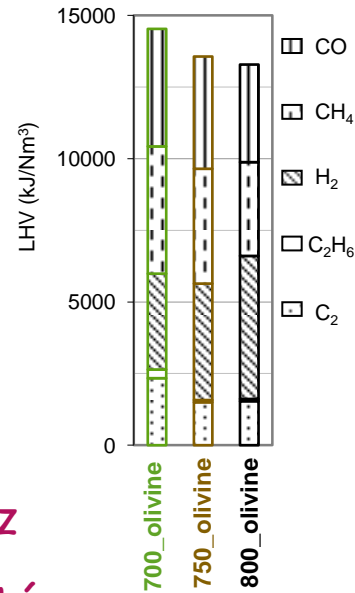
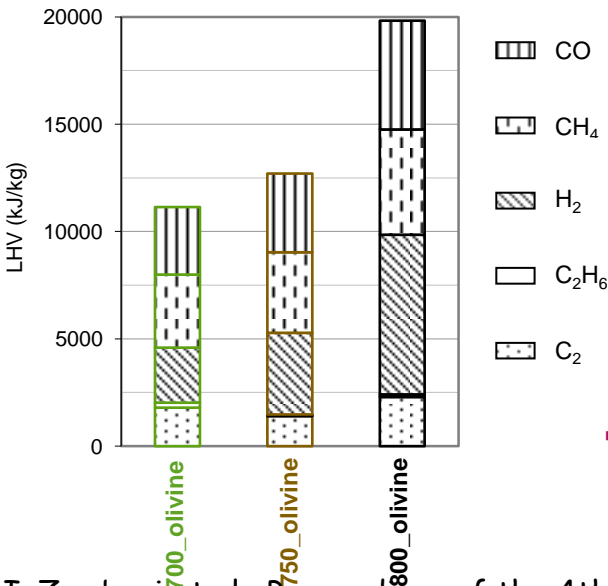
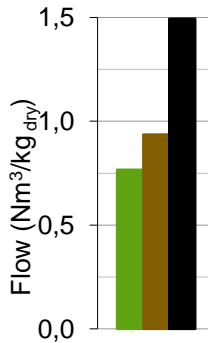
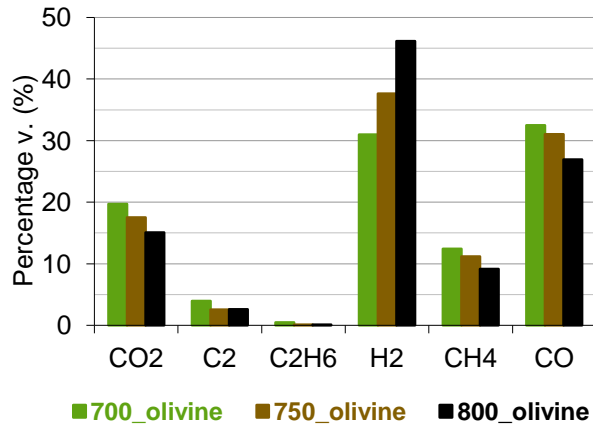
Effet de la température avec l'olivine

Réacteur à lit fluidisé d'Epinal (LERMAB)
Débit biomasse : 250 g/h

Dépendance importante du rendement en gaz et de la composition du gaz

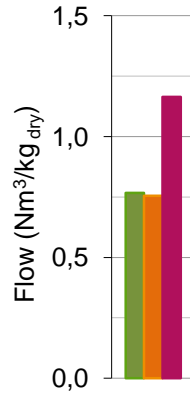
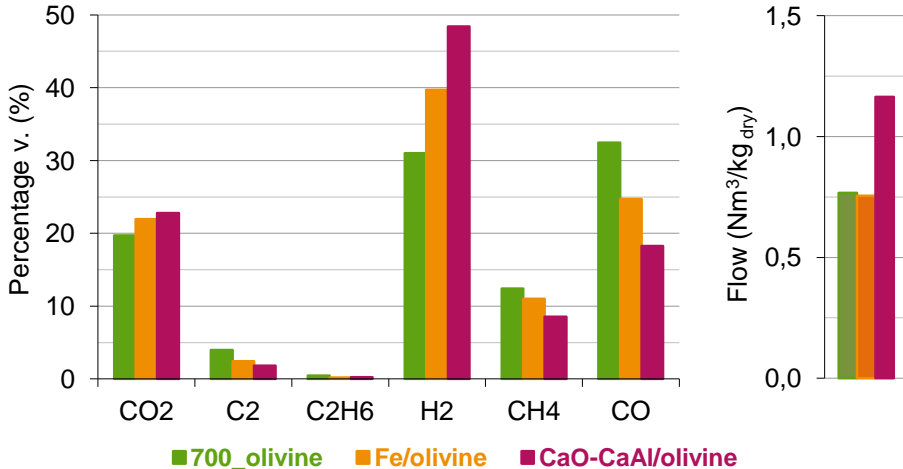
Augmentation de la production d' H_2 et diminution des productions de CH_4 et C_2
→ diminution du PCI du gaz

Large augmentation du rendement en gaz
→ Importante augmentation de la quantité d'énergie récupérable dans le gaz



Intensification du procédé : Médias de gazéification de la biomasse

Effet du média à 700°C



Avec CaO-CaAl/olivine à la place de l'Olivine ou du Fe/olivine:

Augmentation rendement en gaz et production d'H₂
 → Diminution du PCI gaz

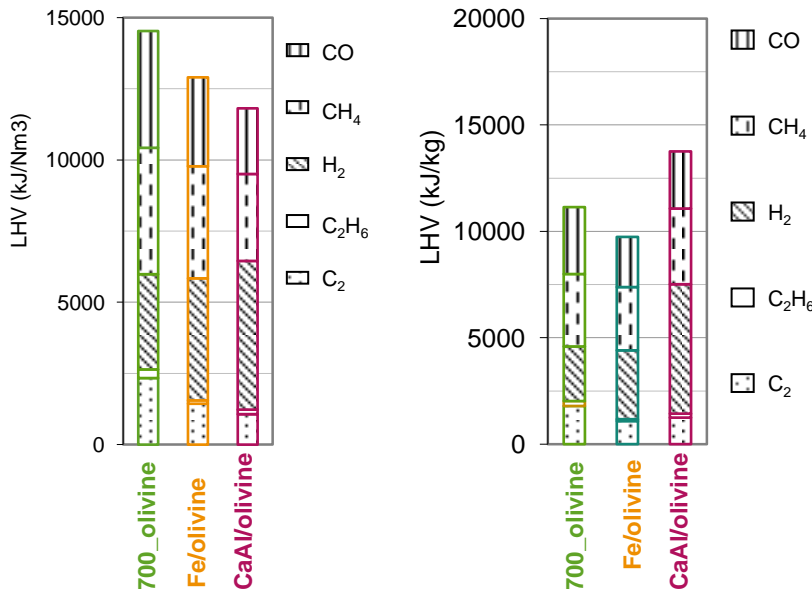
Energie totale récupérable

CaO-CaAl/olivine (700°C) = olivine (750°C)

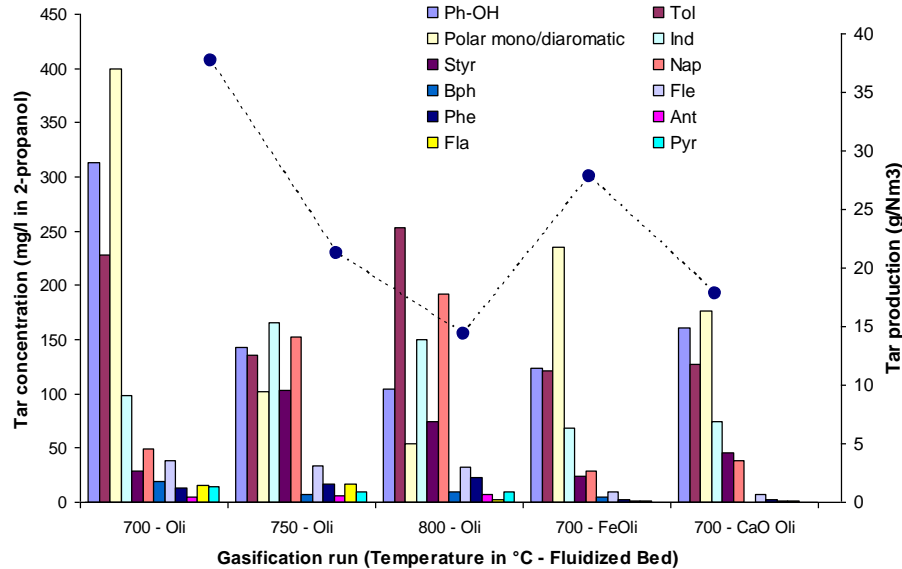
CO₂ produit partiellement absorbé par CaO car rapport CO₂/H₂ plus faible avec CaO-CaAl/olivine qu'avec Fe/olivine.

Addition de CaO-CaAl sur l'olivine augmente davantage la production d'H₂ à 700°C

que l'augmentation de température de 700°C à 800°C avec l'olivine.



Intensification du procédé : Médias de gazéification de la biomasse...



Avec une augmentation de la température de réaction, on observe :

Une réduction de la concentration des composés aromatiques polycycliques (HAP)

La formation de HAP plus lourds

Tar production (g/Nm³)

✓ addition de **Fe** à l'**olivine** : diminution du rendement en goudrons (< 30g/Nm³)

✓ addition de **CaO-CaAl** sur l'**olivine** :

diminution significative de la concentration en goudrons (18g/Nm³) à 700°C, comparable à l'**olivine** seule à 750 ou 800°C, très faible concentration de goudrons lourds.

Conclusion

La gazéification de la biomasse a de multiples applications en fonction de la composition finale du gaz produit ...

Traitements primaires

Design du réacteur
Agent de gazéification

Design du catalyseur

Catalyseur primaire
Fe/olivine

Purification

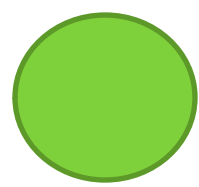
H₂S (Fe/olivine)
CO (Water Gas Shift)

Intensification du procédé



Sommaire

- ✓ Introduction : du catalyseur au réacteur ou du réacteur au catalyseur
- ✓ Développement d'un catalyseur sur mesure pour la gazéification de la biomasse
 - Le procédé et le réacteur
 - Le catalyseur primaire
 - L'intégration de la purification du gaz produit
- ✓ **Conclusion**



Conclusion

Le design de catalyseurs :

« du catalyseur au réacteur »
ou « du réacteur au catalyseur » ?

Etude multi-échelles = Diversité de
compétences



Remerciements

Dr Dariusz SWIERCZINSKI

Olivine and Ni/olivine

Dr Mirella VIRGINIE

Fe/olivine

Léa VILCOQ

Master

Fe/olivine

Ingrid ZAMBONI

Doctorante

CaO-CaAl/olivine

Yvan ZIMMERMANN Technicien

Suzanne LIBS

Ingénieur

Pr A. KIENNEMANN

Pr P.U. FOSCOLO

Coordinateur du contrat européen UNIQUE

Merci pour votre attention