

Régénération par ozonation et réutilisation de catalyseurs cokés lors de la pyrolyse de polyéthylène

Romain RICHARD¹, Vivien DALIGAUX¹, Mylène MARIN-GALLEGRO¹ et Marie-Hélène MANERO¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, F-31030 Toulouse, France

roman.richard@iut-tlse3.fr

RÉSUMÉ

Environ 80% des procédés industriels de réaction chimique emploient actuellement des catalyseurs hétérogènes pour leur facilité de mise en œuvre. Cependant, leur inconvénient majeur provient de leur désactivation, majoritairement par encrassement avec un dépôt de composés carbonés lourds (appelé « coke ») qui bloquent la porosité. La régénération de ces matériaux est aujourd'hui principalement conduite par oxydation sous air à des températures élevées (400-600°C), très énergivore et délicate pour les matériaux thermosensibles. Ce travail vise à surmonter cette problématique majeure de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes par le développement d'un procédé de régénération opérant dans des conditions plus douces : l'oxydation à l'ozone (Daligaux, V en 2020). L'objectif ici est de présenter les aspects expérimentaux du procédé d'ozonation : une étude paramétrique est conduite afin de déterminer les conditions optimales pour l'élimination du coke et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu à l'échelle du grain et du réacteur.

Pour cela, nous avons mis en contact avec de l'ozone des catalyseurs (zéolite ZSM-5) cokés (environ 1,5 g) dans un réacteur filaire (4 mm de diamètre interne, 6 mm de diamètre externe et 20 cm de longueur) en faisant varier le débit d'ozone entre 50 et 150 L/h, la concentration d'ozone jusqu'à 80 g/Nm³, la température entre 50 °C et 200 °C (le réacteur se trouvant dans une étuve réglable) et le temps d'exposition de 15 min à 48 h (Daligaux, V en 2023). Il s'est avéré que les deux premiers paramètres n'avaient pas d'influence significative sur l'efficacité de régénération qui est représentée par le taux de carbone éliminé. Concernant le temps d'exposition, on peut noter une élimination rapide du coke en début de réaction : l'oxydation du coke externe se fait préférentiellement puis un mécanisme de diffusion-réaction à lieu de l'extérieur vers l'intérieur du catalyseur (modèle du cœur rétrécissant). Concernant l'efficacité de régénération, un comportement asymptotique a été observé sur deux échantillons traités ayant des % de carbone initial différents (3,3% et 8,3%). En effet, l'élimination de 100% du coke semble impossible (notamment à haute température car l'ozone se dégrade) : par exemple, à 100°C, un taux de carbone éliminé de 81% maximum est atteint après 6 h d'exposition continue. Par ailleurs, l'effet de la température est très intéressant car un optimum est observé entre 100 °C et 125°C pour les deux échantillons traités (Fig. 1B).

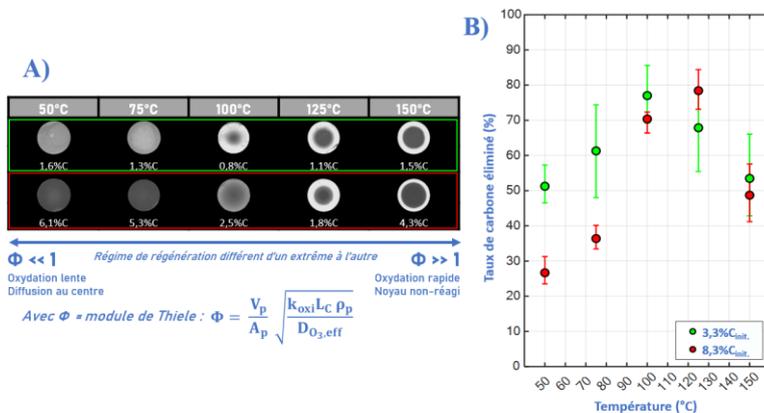


Fig 1 : A) Photos de coupe de grains de catalyseurs cokés (% de coke initial de 3,3% en vert et 8,3% en rouge) entre 50 °C et 150 °C après 4 h de temps d'exposition : B) Evolution du taux de carbone éliminé pour les 2 échantillons traités entre 50 °C et 150 °C.

En effet, pour les basses températures (50 °C par exemple), l'oxydation du coke par l'ozone se fait de manière homogène de la périphérie au centre du grain de catalyseur car l'oxydation est lente et l'ozone diffuse à l'intérieur du grain. Pour des températures plus élevées (jusqu'à 150 °C), on voit que l'oxydation est beaucoup

plus rapide et l'ozone réagit majoritairement avec le coke en surface du catalyseur alors que le noyau du grain semble intact (Fig. 1A). Ce modèle en cœur rétrécissant a déjà été observé pour d'autres réactions d'oxydation de catalyseurs cokés. Pour des températures supérieures à 150 °C, la cinétique de dégradation catalytique de l'ozone devient plus importante et le coke réagit de moins en moins.

Une technique analytique novatrice sur ce type de matériaux a été développée afin d'acquérir des profils radiaux de carbone sur des sections transversales de grain de zéolite. Après une préparation adéquate de l'échantillon (par polissage ionique) pour minimiser ses irrégularités topographiques, une microsonde électronique a été utilisée pour obtenir les profils suivants.

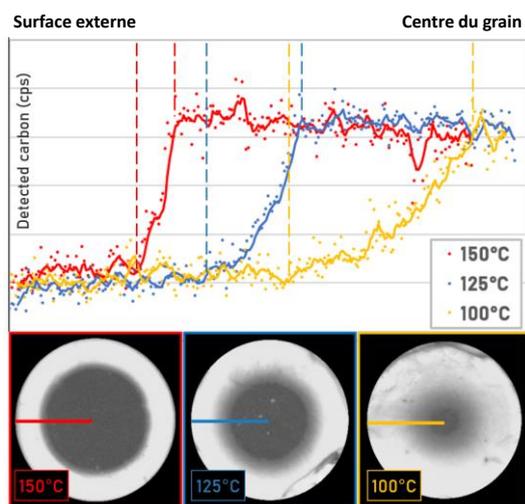


Fig. 2 : Profils radiaux de carbone et photos en coupe transversale pour trois températures différentes : 100 °C, 125 °C et 150 °C.

Ces résultats ont permis de réaliser une première modélisation de l'ozonation à l'échelle du grain. Diverses méthodes numériques ont été utilisées afin de résoudre les équations de transfert de matière décrivant le système afin de comparer les solutions numériques aux résultats expérimentaux. Cette approche a permis de déterminer différents paramètres clés du procédé : le coefficient de diffusion effectif de l'ozone dans le catalyseur ainsi que les constantes cinétiques de la dégradation catalytique de l'ozone et de l'oxydation du coke. Au vu des résultats présentés, l'ozonation apparaît comme une alternative crédible à la combustion permettant la régénération des catalyseurs cokés dans des conditions plus douces que la combustion. Après avoir retrouvé leur propriétés physico-chimiques initiales, les catalyseurs régénérés par ozonation ont été réutilisés dans un nouveau cycle de pyrolyse catalytique qui a conduit à des résultats comparables (Daligaux, V en 2024).

MOTS-CLÉS DU THÈME : ECOSYSTEMES INDUSTRIELS

Procédés de recyclage

MOTS-CLÉS LIBRES

Régénération, Ozonation, Pyrolyse catalytique, Cinétique, Diffusion

RÉFÉRENCES

Daligaux, V., Richard, R., Manero, M.-H., 2021, Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes – A Process and Analytical Review, *Catalysts*, 11:770, <https://doi.org/10.3390/catal11070770>

Daligaux, V., Richard, R., Manero, M.-H., 2023, Regeneration of coked catalysts via ozonation: Experimental study of diffusion–reaction mechanisms at pellet and reactor scales, *Chemical Engineering Journal*, 476:146446, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146446>

Daligaux, V., Richard, R., Marin-Gallego, M., Ruaux, V., Pinard, L., Manero, M.-H., 2024, Deactivation by coking of industrial ZSM-5 catalysts used in LDPE pyrolysis and regeneration by ozonation process – Bench scale studies, *Applied Catalysis A, General*, 671 :119581, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119581>

Les acquisitions des profils radiaux de carbone présentent trois domaines d'intérêt principaux : une zone externe à très faible teneur en carbone (supposée entièrement régénérée), une zone présentant un gradient de carbone où le coke a partiellement réagi et enfin, un cœur de coke n'ayant pas réagi au centre du grain de catalyseur. En fonction de la température et de la diffusion limitante vers l'intérieur du grain, la forme des profils peut être différente. À 150 °C, la zone de gradient est très fine avec une pente importante car l'ozone réagit rapidement avec le coke, tandis que la zone de gradient est beaucoup plus large à 100 °C car les agents oxydants peuvent diffuser davantage vers le centre du grain.