

# Réacteurs catalytiques

## Nouvelles technologies pour une chimie moderne

Élisabeth Bordes-Richard, coordinatrice, Dominique Vanhove, Yves Schuurman, Claude Mirodatos, Sylvain Miachon, Jean-Alain Dalmon et Daniel Schweich

<b>Summary</b>	<b>Catalytic reactors: new technologies for modern chemistry</b> New reactors recently proposed in open and patent literature are described. The advantages they are presenting in some fields which are interesting today like alkane fonctionnalisation or pollutant abatement are described.
<b>Mots-clés</b>	<b>Microréacteurs, réacteurs à temps court, réacteurs à lit circulant, réacteurs à membrane catalytique, réacteurs à inversion de flux.</b>
<b>Key-words</b>	<b>Microréacteur, short time reactor, circulating fluid bed reactor, catalytic membrane reactor, reverse flow reactor.</b>

Depuis quelque temps, on assiste à une multiplication des tentatives pour accroître les rendements de diverses réactions en modifiant plus ou moins fondamentalement le régime de fonctionnement de réacteurs catalytiques, voire la conception du réacteur lui-même. On peut citer la récente application par DuPont d'un réacteur du type de ceux utilisés pour le craquage catalytique des pétroles à l'oxydation partielle du n-butane en anhydride maléique pour la fabrication de monomères Spandex (Lycra<sup>®</sup>, etc.) [1]. On peut citer également les microréacteurs en parallèle mis en œuvre par Merck pour fabriquer des vitamines avec un rendement de 92 % et une capacité de production de 4 000 m<sup>3</sup>/an [2]. Les réacteurs à membrane, très utilisés dans diverses applications comme le traitement des eaux, ne sont pas encore industrialisés pour des applications catalytiques mais sont activement étudiés en partenariat avec l'industrie. Dans les laboratoires, on essaie en effet depuis longtemps divers dispositifs (réacteurs à court temps de séjour, à inversion de flux, à redox découplé, microréacteurs en parallèle, réacteurs à membranes diverses, réacteurs monolithes...) et/ou divers régimes (non stationnaires principalement) pour augmenter le rendement en produits de réactions stratégiques telles que la combustion et le reformage catalytique, la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures ou d'alcools, la déshydrogénation oxydante des alcanes ou leur oxydation sélective pour fabrication de monomères, les réactions en chimie fine ou la dépollution. Plusieurs auteurs ont collaboré à cet article dans lequel sont décrits quelques réussites ainsi que les efforts faits dans ce domaine que l'on appelle en raccourci le « génie catalytique ». Les points suivants y sont traités :

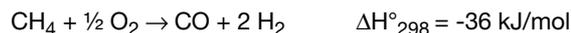
- Microréacteurs et réacteurs à temps court (Y. Schuurman et C. Mirodatos).
- Réacteurs à lit catalytique circulant (D. Vanhove).
- Réacteurs à membrane catalytique (S. Miachon et J.-A. Dalmon).
- Réacteurs à inversion de flux (D. Schweich).

### Réacteurs à temps courts et microréacteurs : de l'outil de laboratoire à l'application industrielle

#### *Les réacteurs à temps courts : de nouveaux défis pour un vieux concept*

Pratiquement tous les procédés industriels de catalyse hétérogène en phase gaz sont fondés sur des temps de contact d'au moins plusieurs secondes. Quelques cas « historiques » font état cependant de temps de contact extrêmement brefs (quelques millisecondes) comme l'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote, commercialisée par Ostwald en 1906, ou la synthèse de l'acide cyanhydrique, développée par Andrussov au début des années 30 [3]. Pour ces deux applications, des catalyseurs structurés tels que des toiles métalliques, des supports réticulés et monolithes sur lesquels sont déposés de fines couches de catalyseurs oxydes et/ou métalliques, sont utilisés.

Récemment, le groupe de L. Schmidt à l'université du Minnesota a découvert que de nombreuses réactions d'oxydation partielle réalisées à temps de contact très court pouvaient produire des rendements très élevés en produits ciblés [4]. La première réaction étudiée fut la production directe de gaz de synthèse à partir du méthane :



Sur un catalyseur au rhodium présentant une surface métallique d'environ 100 cm<sup>2</sup>/g, et pour des temps de contact de quelques millisecondes (longueur du réacteur : 0,5 à 10 mm, vitesse des gaz d'alimentation : 1 m/s), des rendements de 95 % en monoxyde de carbone et 90 % en hydrogène ont été obtenus [4]. Un réacteur de diamètre 30 cm pourrait ainsi produire 1 tonne/jour de gaz de synthèse. De telles performances nécessitent cependant des températures du catalyseur très élevées (> 1 000 °C en procédé quasi autotherme), ce qui pose de réels problèmes de stabilité thermique des matériaux tels que la volatilisation

des métaux nobles ou la corrosion de surface des réacteurs. Une autre classe importante de réactions peut être avantageusement traitée en réacteur à temps court : l'oxydation déshydrogénante (ODH) d'alcane en oléfines, comme la production d'éthylène à partir d'éthane :



Avec un catalyseur au platine, on obtient un rendement en éthylène de 56 % [5], largement supérieur à ceux obtenus en réacteur à lit fixe conventionnel (< 30 %). Le fait majeur est que la distribution des produits obtenue est radicalement distincte de celle prévue par la thermodynamique, à savoir essentiellement du méthane et très peu d'éthylène.

Les réacteurs à temps court opèrent dans des conditions quasi adiabatiques du fait de transferts thermiques très lents, même en réacteurs de laboratoire. La température de la zone catalytique doit donc être ajustée par la température de préchauffage des flux gazeux et par la composition du mélange réactionnel. La conversion des réactifs et la sélectivité en produits déterminent ainsi la température du réacteur. Par exemple, la conversion sélective du méthane en gaz de synthèse provoque une élévation de température d'environ 400 °C alors que sa combustion en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, beaucoup plus exothermique, peut engendrer une élévation de température jusqu'à 2 000 °C. Ce procédé de réaction à temps court ne convient donc que pour des mécanismes catalytiques pour lesquels la sélectivité augmente avec la température, ce qui est généralement observé pour des mélanges riches en hydrocarbure.

Ces réactions ultra rapides impliquent des relations complexes entre des processus de type radicalaires opérant en phase gazeuse et des réactions élémentaires en surface du catalyseur, dépendantes de la structure du solide et de la vitesse des fluides. Ainsi, dans certains cas, des réactions exothermiques de surface peuvent générer des radicaux libres susceptibles d'initier des réactions en chaîne dans la phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces intermédiaires très instables. Ces réactions en phase homogène peuvent être inhibées par l'addition de gaz plus froids au travers de la zone catalytique. Cet effet de « trempage » peut conduire à une production « hors équilibre » des produits recherchés. La connaissance des vitesses relatives des étapes homogènes et hétérogènes est ainsi déterminante pour l'optimisation de la configuration de la zone catalytique et des conditions opératoires. Cependant, du fait des vitesses très élevées de ces réactions élémentaires, ces processus à temps courts sont souvent contrôlés par les transferts de masse et de chaleur, ce qui rend l'étude cinétique extrêmement délicate.

Dans notre laboratoire, l'étude de l'oxydation partielle du méthane a été réalisée sur des grilles de platine en réacteur pulsé ultra rapide TAP (temporal analysis of products) de façon à s'affranchir des problèmes évoqués précédemment. En maintenant le réacteur sous vide et en n'admettant que des quantités très faibles de gaz sous forme d'impulsion, il est possible de supprimer toute réaction en phase gaz (régime diffusionnel de Knudsen), ainsi que les résistances par transfert de masse et de chaleur. Cette réaction a été étudiée dans un réacteur TAP spécialement conçu pour fonctionner à des températures de 1 100 °C.

L'influence de la concentration d'oxygène sur la réaction a été étudiée en admettant séparément les impulsions de méthane et d'oxygène et en faisant varier l'intervalle de temps entre chaque pulse (*figure 1*). Lorsque méthane et oxygène sont admis simultanément, l'oxydation totale est

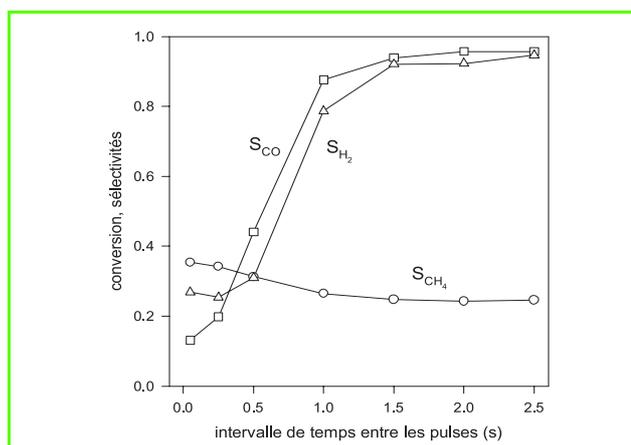


Figure 1 - Influence de l'intervalle des pulses de méthane et d'oxygène sur la sélectivité en gaz de synthèse.

prédominante (sélectivité en gaz de synthèse négligeable). Au contraire, lorsque les réactifs sont admis séparément, la sélectivité en CO et H<sub>2</sub> croît progressivement jusqu'à environ 95 %. Ainsi, deux formes d'oxygène ont été identifiées : l'une, à la surface du platine, est très réactive et non sélective ; l'autre, interstitielle et localisée dans le cœur du platine, conduit à l'oxydation partielle en gaz de synthèse [6]. La modélisation mathématique des réponses transitoires enregistrées en réacteur TAP a été effectuée sur la base d'un mécanisme impliquant 13 étapes élémentaires. Cette modélisation a permis le calcul des valeurs des principaux paramètres cinétiques déterminants de la réaction. La validation de cette démarche par l'insertion de ces valeurs dans un modèle plus complet intégrant l'hydrodynamique des fluides est en cours.

### Les microréacteurs : une nouvelle approche des réactions à temps courts

La technologie des microréacteurs offre aujourd'hui une séduisante perspective pour atteindre les performances « hors équilibre » des temps courts mais à des températures bien inférieures à celles évoquées précédemment, c'est-à-dire pour une gamme beaucoup plus large de réactions catalytiques. Dans les microréacteurs, les flux réactionnels sont divisés en de multiples canaux parallèles de largeur de 100 à 1 000 μm, de rapport hauteur sur largeur de 1:1 à 100:1 et de longueur de 1 à 10 cm, qui conduisent à des rapports surface/volume de 10 000 à 50 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, alors que pour des réacteurs conventionnels, ce rapport varie entre 100 et 1 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Ces microstructures permettent de réduire considérablement la distance entre la zone catalytique et la trempage des effluents, en combinaison avec des micro-échangeurs de chaleur particulièrement efficaces [7].

Un exemple concluant de cette technologie en plein développement est rapporté pour la réaction de déplacement de gaz à l'eau [8] :



Cette réaction sert à convertir les effluents du reformage d'hydrocarbures (principalement le gaz de synthèse CO/H<sub>2</sub>) en un mélange riche en hydrogène et pauvre en monoxyde de carbone, susceptible d'alimenter une pile à combustible à membrane conductrice de protons (PEMFC). Elle requiert d'ordinaire des masses catalytiques importantes du fait de la

relative lenteur des étapes élémentaires, correspondant à des temps de contact de plusieurs secondes. Elle est de plus réalisée généralement en deux étapes, d'abord vers 400 °C puis vers 200 °C, de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique à la température la plus basse possible pour limiter à quelques % la concentration finale en CO (gaz toxique pour la pile à combustible). Réalisée en microréacteurs (encore peu décrits dans la littérature ouverte du fait de la protection industrielle), la réaction s'opère à des temps de contact de l'ordre de quelques millisecondes vers 300 °C. Il en résulte des sélectivités en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> supérieures à celles correspondant à l'équilibre thermodynamique, la formation de produits secondaires indésirables comme le méthane étant inhibée par les effets de trempe évoqués précédemment [8].

La figure 2 illustre les potentialités de réacteurs microstructurés à temps courts qui peuvent combiner des réactions exo- et endothermiques avec transfert de chaleur entre les différents éléments du réacteur, pour atteindre des procédés quasi autothermes.

Des effets catalytiques intéressants ont également été récemment obtenus dans un lit microstructuré réalisé par empilement de fibres de verre enduites de catalyseurs [9].

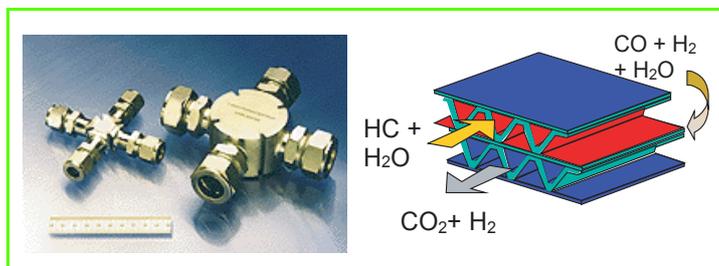


Figure 2 - Micro-échangeurs et schéma d'une réaction de reformage à la vapeur d'un hydrocarbure HC (endothermique) couplée à la réaction de déplacement du gaz à l'eau (exothermique) que pourraient permettre des microstructures intégrées (recherches en cours au laboratoire).

## Conclusion

La recherche dans le domaine des microréacteurs/microstructures connaît donc un essor considérable, directement issu du développement rapide des microtechnologies. Elle conforte largement l'intérêt d'une catalyse « hors équilibre » réalisée aux temps courts, particulièrement adaptée aux exigences industrielles de miniaturisation des procédés et de réduction des coûts énergétiques.

## Perspectives pour le développement des réacteurs à lit circulant

### Les réacteurs à lit catalytique circulant

Les réacteurs à lit circulant sont utilisés de longue date en craquage catalytique des pétroles où ils ont évolué de réacteurs à lit fluidisé avec transfert de solide [10] vers de véritables réacteurs en phase transportée, leur structure actuelle. Au lieu de résider dans le réacteur comme habituellement (cf. encadré), la phase pulvérulente catalytique se déplace entre deux (ou plus) zones réactionnelles où elle entre en contact avec des fluides de composition différente. L'utilisation d'une phase solide

mobile attire depuis longtemps les ingénieurs car elle permet de rendre continues certaines opérations discontinues et d'éviter le contact entre composés incompatibles. On peut ainsi effectuer des cycles réaction-régénération dans des conditions optimisées pour chaque étape, générer et transporter une espèce particulière pour la faire réagir, et éviter les risques liés à la présence simultanée de certains réactifs (par exemple, combustible et comburant).

D'autres avantages scientifiquement importants apparaissent également lorsque l'on analyse la structure de l'ensemble et son fonctionnement hydrodynamique :

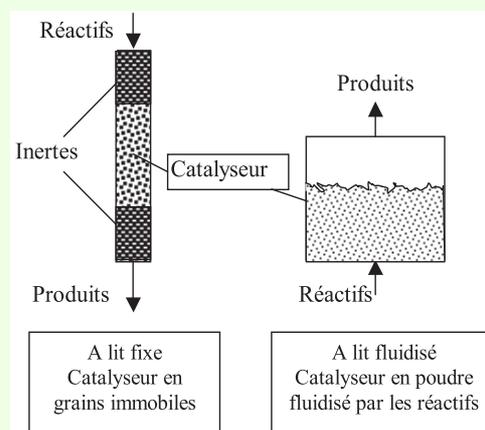
- un bon contact fluide-solide, favorisant les réactions rapides,
- d'excellents transferts thermiques et une bonne homogénéité de température,
- la possibilité d'effectuer les diverses étapes réactionnelles de manière séparée et donc dans des conditions différentes (augmentation du nombre de degrés de liberté),
- la facilité de réaliser des variations de concentration et de température le long du réacteur par une alimentation étagée, et d'appliquer un profil de température (en modulant l'échange thermique à la paroi ou en introduisant un échangeur thermique interne ou intermédiaire).

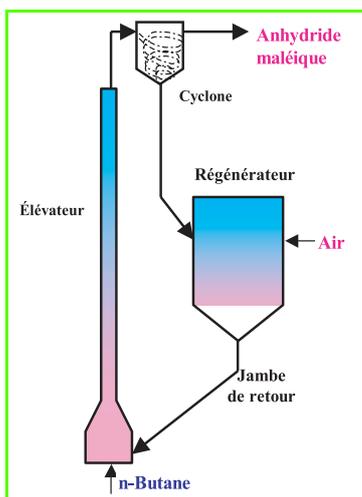
De plus, pour une réaction catalytique, l'état de surface du catalyseur peut être considéré comme une variable indépendante. On peut ainsi effectuer des traitements variés et plus efficaces, et donc optimiser l'énergétique et l'ensemble du processus réactionnel.

Ces nombreux avantages ont été mis à profit dans une autre application industrielle : la synthèse de Fischer-Tropsch. Des réacteurs de 30 m de hauteur et de 300 000 t/an de capacité sont en service à Sasolburg depuis 1980 [11]. Le catalyseur y circule avec un débit de 6 000 t/h.

Dans ces deux applications, le lit circulant est utilisé afin d'assurer un transfert thermique très rapide et d'éviter les points chauds nuisibles au catalyseur, de réaliser en continu la régénération du catalyseur désactivé au cours de la réaction, et de permettre une flexibilité de production par l'adaptation en continu de la formule catalytique à l'évolution des besoins. Cependant, les gros investissements liés à la mise au point et à la construction de tels réacteurs ont jusqu'à présent limité son extension à des productions de très gros tonnages.

### Schéma de principe des deux types de réacteur habituels





### Application à l'oxydation sélective

Jusqu'alors, la technique du lit circulant (*figure 3*) avait été une solution à des problèmes de « procédé » liés à la mise en œuvre industrielle que sont la gestion des cycles de réaction-régénération et le bon contrôle de la température de régénération, mais elle a eu aussi des conséquences importantes pour l'amélioration des catalyseurs, notamment le développement des zéolithes en craquage catalytique. A l'heure actuelle, la technique semble mûre pour aller au-delà en permettant d'agir sur le processus réactionnel lui-même.

En effet, dans un réacteur classique à lit fixe qui est relativement simple de construction et d'utilisation, les conditions réactionnelles (température, concentrations

en réactifs, produits, inhibiteurs, état du catalyseur, etc.) dépendent essentiellement de l'état initial. Tout au long du réacteur, elles varient selon les équations de conservation et de cinétique de telle sorte que les performances ne sont que la sommation sur le volume de variations élémentaires toutes différentes. Au contraire, on peut aller vers l'optimisation et le contrôle exact de ces paramètres par l'utilisation judicieuse du réacteur à lit circulant. Comme la plupart des réactions catalytiques font intervenir diverses étapes réactionnelles durant lesquelles le catalyseur lui-même évolue entre divers états au cours d'un cycle catalytique, on peut envisager, si ces états sont stables, de décomposer le cycle en réactions successives. Ceci n'est possible que dans les diverses sections d'un réacteur à lit fluidisé circulant qui sont autant de réacteurs différents. De plus, la réalisation de la réaction par étapes successives permet d'utiliser les réactifs en forte concentration, voire purs, autorisant une transformation partielle avec recyclage des réactifs non convertis. Dans ce cas, les conditions réactionnelles peuvent être relativement uniformes dans tout le réacteur et ainsi contrôlées et optimisées.

Des perspectives importantes s'ouvrent à la technique, en particulier pour des réactions difficiles où les différentes étapes du cycle catalytique peuvent présenter des exigences antagonistes difficiles à concilier dans le réacteur à lit fixe. Le domaine des oxydations catalytiques [12] apparaît prometteur puisqu'un réacteur industriel à lit circulant d'une capacité de 50 000 t/an d'anhydride maléique à partir du n-butane, mis au point par DuPont, est en service en Espagne depuis 1997 [1]. Pour cette production, les techniques à lit fixe et en lit fluidisé existent pourtant depuis plusieurs décennies.

Le modèle redox de Mars et van Krevelen généralement admis pour décrire l'oxydation catalytique hétérogène [12] suppose, i) que le catalyseur bascule entre deux états stables : l'un oxydé, capable d'activer l'hydrocarbure, l'autre réduit, inactif (mais actif pour activer l'oxygène) et, ii) que ses

performances (rendement) sont indépendantes de la proportion d'oxygène extrait du catalyseur. Ce modèle ne fait pas non plus intervenir l'activation directe de l'hydrocarbure par l'oxygène provenant de la phase gazeuse ou adsorbé superficiellement. La séparation physique des deux états stables peut se faire dans un réacteur à lit circulant comme dans un réacteur à membrane (*vide infra*), et nécessite un ensemble de recherches sur le plan du réacteur (cinétique, hydrodynamique) comme du catalyseur [15] représenté *figure 4*.

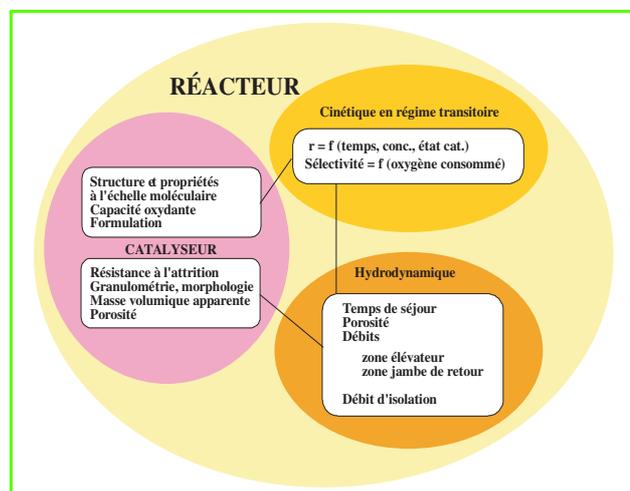


Figure 4 - Relations entre les différents facteurs prédominants du couple catalyseur-réacteur.

En effet, l'idée de séparer les deux étapes en mettant en contact d'une part le catalyseur oxydé avec l'hydrocarbure dans l'élévateur du réacteur à lit circulant, puis de réoxyder le catalyseur après séparation des produits dans un régénérateur (*figure 3*), présente des avantages essentiels :

- la transformation : hydrocarbure + catalyseur oxydé → produit + catalyseur réduit est beaucoup moins exothermique que la réaction en flux mélangés (air + hydrocarbure). Or, la sélectivité de ces réactions est très sensible à l'élévation de température, qui est ici limitée, puisque les transferts de chaleur sont beaucoup plus rapides en réacteur à lit circulant ;

- le réactif ne se trouvant plus en contact avec l'air ou l'air étant appauvri en oxygène, sa concentration en zone réactionnelle peut être fortement accrue sans risque d'explosibilité (la LIE est de l'ordre de 2 à 3 % généralement), ce qui permet d'accroître la productivité.

En fait, un autre avantage apparaît car de nombreuses études tendent à prouver que l'origine de l'oxygène (provenant de la matrice du catalyseur ou adsorbé superficiellement) joue un rôle important dans le type de produit formé. D'autres travaux montrent également que l'état de réduction/oxydation de la surface peut jouer un grand rôle sur la dégradation de l'hydrocarbure et des produits. Ainsi, le rendement en anhydride maléique à partir du n-butane est amélioré grâce à un dégazage du catalyseur réoxydé avant mise en contact avec l'hydrocarbure qui élimine les oxygènes adsorbés peu sélectifs [13]. De nouvelles perspectives s'ouvrent pour la découverte de nouveaux systèmes catalytiques dans la mesure où, avec ce type de réacteur, le catalyseur peut être introduit dans un état partiellement réduit, simplement par contrôle de son état d'oxydation lors de sa régénération.

Ces avantages peuvent devenir décisifs dès lors qu'il s'agit de changer de matière première ou de diminuer le nombre

d'étapes dans la synthèse de grands intermédiaires pétrochimiques. De nombreux monomères importants tels que formol, acroléine, acide acrylique, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, etc., sont actuellement issus de composés fonctionnalisés coûteux (oléfines, alcools, acétone) et pourraient à l'avenir être produits à partir des alcanes légers très économiques que sont les méthane, éthane, propane, iso-butane, et souvent même en diminuant le nombre des étapes [12].

Malgré les progrès annoncés, il semble que de fortes conversions de l'hydrocarbure ne puissent être obtenues qu'au détriment de la sélectivité avec deux conséquences :

- le maximum de transformation en produit intéressant se situe dans une zone qui n'excède pas 50 % de conversion de l'hydrocarbure,
- la proportion importante de combustion génère une très forte exothermicité.

Ces réactions ne pourront donc pas être mises en œuvre en flux mélangés dans les réacteurs multitubulaires à lit fixe habituels car le contrôle de la température y sera extrêmement difficile, d'où de forts risques d'emballement. Par ailleurs, le recyclage de l'hydrocarbure non consommé est difficilement envisageable si, comme à l'habitude, l'hydrocarbure est fortement dilué par l'air.

## Conclusion

L'enjeu du marché important et toujours en expansion des polymères constitue un moteur majeur de l'évolution des procédés. La recherche des nouvelles voies de synthèse à partir de nouveaux réactifs en fonction de l'évolution des coûts des matières premières usuelles (oléfines, aromatiques, etc.) s'impose aussi pour des raisons de maîtrise des rejets et des risques. Dans cette approche, tous les composants doivent être remis en question, et en particulier le réacteur. Ce secteur, intermédiaire en taille entre le raffinage et la chimie de spécialités, pourrait être le prochain qui utilise avec profit le réacteur à lit circulant [14] et, avec l'accroissement de l'expérience acquise, qui permette l'extension de son usage vers d'autres secteurs tels que la dépollution ou pour d'autres synthèses plus pointues. Il doit permettre également de nouveaux progrès en termes de catalyseurs en autorisant l'ajustement de leurs propriétés par les traitements les plus appropriés juste avant leur introduction dans la zone réactionnelle [15].

## Les réacteurs catalytiques à membrane

Si elle est une idée relativement récente en catalyse hétérogène, l'association d'un catalyseur et d'une membrane est chose courante dans le monde vivant : de nombreuses enzymes indispensables à la vie cellulaire sont en effet liées à des structures membranaires biologiques. En catalyse hétérogène, il convient de réserver le terme de réacteur catalytique à membrane (RCM) à une unité associant un effet de conversion (catalyseur) et un effet de contrôle de transfert de matière (membrane), avec interaction entre les deux : la membrane doit modifier la performance du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité). Tel qu'il vient d'être défini, le concept du RCM exclut donc les séquences du type conversion en réacteur suivi d'une séparation des produits sur membrane.

Les tous premiers travaux proposant le couplage entre membrane et catalyseur hétérogène sont apparus il y a une trentaine d'années [16]. Cependant, le nombre de

publications a subi une croissance extrêmement rapide depuis le début des années 90 grâce aux progrès récents des matériaux membranaires, mais aussi à l'apparition de nouveaux modes de mise en œuvre des RCM [17-18].

## Les différents types de RCM

Les premières études de RCM envisageaient la membrane comme un moyen d'extraire sélectivement du réacteur un produit de la réaction. Dans le cas d'une réaction limitée par la thermodynamique, l'extraction permanente d'un produit hors de la zone réactionnelle permettait d'envisager de déplacer l'équilibre et donc d'atteindre des conversions supérieures à celles d'un réacteur conventionnel. Ce type de RCM a été nommé *extracteur* (figure 5a). Il peut aussi être projeté d'extraire sélectivement un produit intermédiaire intéressant et qui risque de se transformer si son temps de séjour dans le réacteur est trop grand.

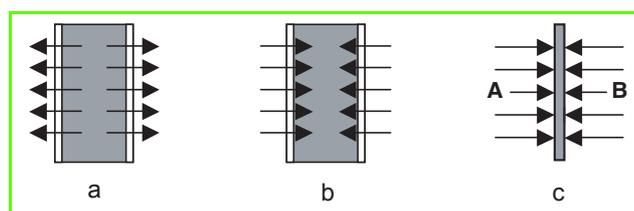


Figure 5 - Différents types de RCM : a) extracteur ; b) distributeur ; c) contacteur. Les parties en gris représentent la zone catalytique.

Plus récemment, il a été envisagé d'utiliser une membrane pour, au contraire, contrôler l'introduction d'un réactif dans le réacteur catalytique. Dans le cas où le produit cible est un produit de première addition (hydrogénation ou oxydation sélectives), il est souvent avantageux de limiter la pression partielle du réactif dont on veut éviter les additions successives. Ce réactif peut être distribué par une membrane tout au long du lit catalytique. Par rapport au réacteur conventionnel, la même quantité de réactif peut être introduite, mais sous forme distribuée, ce qui permet de limiter sa concentration locale. Ce type de RCM a été nommé *distributeur* (figure 5b). Un autre intérêt de ce mode est la possibilité d'introduire globalement dans le réacteur membranaire des mélanges réactionnels en proportions interdites en réacteur conventionnel. En maintenant séparés les réactifs avant leur rencontre sur le site catalytique, ce système élimine ainsi les risques d'inflammation.

Un tout autre mode est celui où la membrane sert à favoriser ou à contrôler le contact entre réactifs et catalyseur. Ce type de RCM a été nommé *contacteur* (figure 5c). Il tire profit de la géométrie unique d'une membrane servant de support à un catalyseur et peut être schématisé par un pore catalytique présentant deux voies d'accès distinctes, les deux faces de la membrane, configuration impossible à réaliser avec un catalyseur conventionnel. On peut alors envisager d'introduire chaque réactif de part et d'autre de la membrane, le contact se faisant à l'intérieur de la zone active. Ce type de RCM est avantageux si l'on est en présence de réactifs non miscibles (gaz-liquide, organique-aqueux), le transfert du réactif limitant en catalyse conventionnelle étant alors facilité. Dans ce type de mise en œuvre, le contacteur est dit *contacteur interfacial*. La structure unique de ces membranes catalytiques peut aussi être utilisée en forçant un mélange réactionnel à traverser la paroi active : on est alors en présence d'un système qui

permet, en principe, de contrôler les temps de séjour des réactifs et produits intermédiaires dans le pore actif, chose difficile à réaliser avec un catalyseur conventionnel. Dans ce type de mise en œuvre, le contacteur est dit *contacteur traversé*.

### Membranes pour RCM

Compte tenu de la diversité des applications (température, nature du milieu réactionnel...) et de la variété des fonctions des membranes dans les RCM, un grand nombre de matériaux membranaires a été considéré. Les membranes organiques ont toutefois rarement été utilisées, du fait de leur résistance thermique et mécanique limitée.

Parmi les différents RCM, il semble que seul le mode extracteur requière des membranes de hautes performances, que les matériaux existant au niveau commercial ne permettent pas toujours d'atteindre. Il faut en effet disposer d'une membrane qui soit à la fois suffisamment perméable (perméation de l'ordre de la vitesse de réaction), sélective (seul le produit doit être extrait) et stable (en effet les réactions souvent considérées, déshydrogénation, reformage, se font à haute température). Pour les modes distributeur et contacteur, il n'y a pas à proprement parler de besoin de sélectivité de séparation, et l'utilisation de membranes conformes à l'état de l'art peut souvent être envisagée.

Les membranes inorganiques utilisées sont soit denses, soit poreuses. Dans le premier cas, le transport se fait par dissolution ou insertion dans la phase dense. Il est en principe sélectif pour une espèce considérée (hydrogène dans le palladium et ses alliages, oxygène dans  $ZrO_2$  ou dans des oxydes de type perovskite). Ces matériaux denses sont limités par une perméance souvent trop faible et une certaine fragilité. Cependant, compte tenu de l'importance de leurs applications potentielles (purification de l'hydrogène pour piles à combustible, séparation oxygène-azote pour remplacer la distillation de l'air, etc.), ces membranes font l'objet d'un effort de recherche constant. Dans les membranes poreuses, le transport se fait en général par diffusion en phase gaz ou en interaction avec la surface poreuse. Les contraintes sont, cette fois, liées à la sélectivité. D'où le développement de membranes microporeuses (diamètre de pore < 2 nm), comme les membranes zéolithiques [19], où les effets d'adsorption et de tamisage moléculaire permettent d'envisager des sélectivités de séparation suffisantes. Enfin, on peut distinguer : i) les membranes qui jouent seulement sur le transport, et sont associées à un lit catalytique conventionnel, et ii) les membranes ayant un effet catalytique, soit intrinsèque, soit parce qu'elles servent de support à une phase active. Les extracteurs et les distributeurs sont en général du premier type, les contacteurs sont toujours du deuxième.

### Exemples d'application des RCM

On pourra trouver dans la référence [17] d'autres exemples. Ceux cités ici sont tirés de travaux effectués au laboratoire.

#### Extracteur : déshydrogénation de l'isobutane en isobutène [20]

Le RCM associe une membrane zéolithique, préparée par synthèse de zéolithe MFI dans les pores d'un support tubulaire d'alumine macroporeuse (SCT USF) et un catalyseur bimétallique à base de platine, placé en lit fixe à l'intérieur du

tube. Du fait des faibles diffusivités de l'isobutane et de l'isobutène dans les pores de la zéolithe comparées à celle de l'hydrogène, ce dernier, formé lors de la réaction, est extrait sélectivement hors du tube membranaire. Il en résulte (figure 6) un gain de rendement par rapport au réacteur conventionnel qui, en fonction des conditions opératoires, peut atteindre un facteur 4. Ce réacteur a été modélisé en prenant en compte le mécanisme cinétique de la catalyse et l'hydrodynamique des échanges transmembranaires [21].

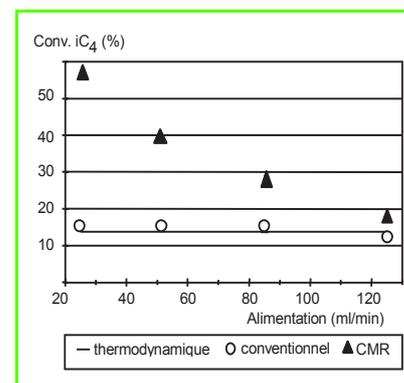


Figure 6 - Comparaison RCM extracteur et réacteur conventionnel pour la déshydrogénation de l'isobutane.

#### Distributeur : déshydrogénation oxydante du propane [18]

Le RCM associe le même type de membrane MFI que dans l'exemple précédent, mais qui va maintenant jouer un rôle de distribution d'oxygène pour un lit fixe de catalyseur oxyde mixte VMgO. La figure 7 montre que ce mode de fonctionnement conduit à un rendement en propène supérieur à celui du réacteur conventionnel, mesuré en co-alimentant oxygène et propane. Cependant, le principe du mode distributeur peut entraîner, le long du lit catalytique, un changement dans le degré d'oxydation du catalyseur, du fait de la variation du rapport  $O_2$  (distribué)/hydrocarbure (consommé) le long de cet axe. Cela peut amener à la mise au point de catalyseurs spécifiquement adaptés aux RCM [22].

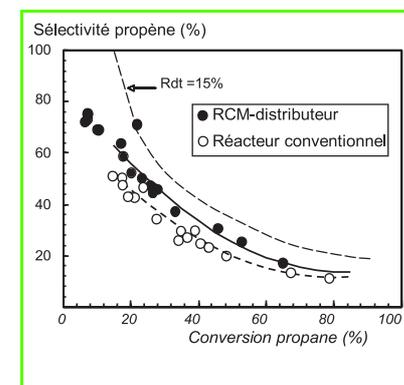


Figure 7 - Comparaison RCM distributeur et réacteur conventionnel pour la déshydrogénation oxydante du propane.

#### Contacteur interfacial : hydrogénation du nitrobenzène [23]

La membrane sert ici de support à la phase active. Il s'agit d'une couche d'alumine mésoporeuse, obtenue par voie sol-gel sur un support tubulaire macroporeux du type de celui décrit plus haut. Le dépôt du catalyseur (platine) se fait par imprégnation anionique et est limité à la couche mésoporeuse. Différents paramètres (taille des pores de la couche d'alumine contenant le platine, mode d'alimentation du RCM en réactifs gaz et liquide, différence de pression transmembranaire...) ont permis de préciser les conditions optimales de fonctionnement. Il a été montré que le réactif hydrogène n'était plus limitant sur le plan de la cinétique chimique (ordre nul par rapport  $H_2$ ), contrairement à ce qui est généralement observé en catalyse gaz-liquide-solide conventionnelle, où le réactif gazeux contrôle le plus souvent la performance globale du réacteur (figure 8).

Un paramètre crucial dans les contacteurs est le contrôle de la position de l'interface gaz-liquide dans la couche active. Outre la taille des pores et le gradient de pression

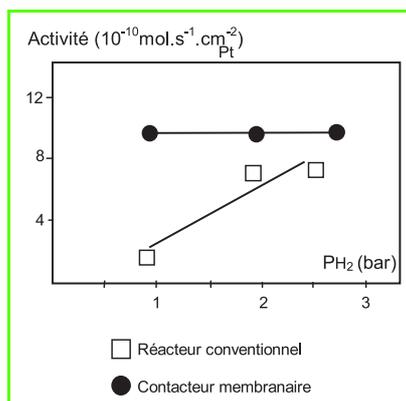


Figure 8 - Comparaison RCM contacteur interfacial et réacteur conventionnel pour l'hydrogénation du nitrobenzène.

transmembranaire, la nature de l'interaction entre le liquide et la surface des pores semble un facteur déterminant.

### L'avenir des RCM

A l'heure actuelle, il n'existe pas d'application des RCM à l'échelle industrielle. Outre les problèmes de performance (perméation, sélectivité, stabilité), le coût des membranes inorganiques (et des connections céramique-métal) et les risques associés à leur rupture pourraient limiter

leur mise en œuvre dans les applications nécessitant de grandes surfaces membranaires. Par contre, la situation pourrait être plus favorable pour des installations de faible taille, et particulièrement pour celles conduisant à des produits à forte valeur ajoutée. Une autre possibilité serait l'addition de membranes au sein de procédés existant, sans que les installations soient modifiées de manière importante. Un élément qui pourrait certainement favoriser le développement des RCM serait la mise en œuvre à l'échelle industrielle de membranes inorganiques pour les applications en séparation gaz. Cela devrait en effet jouer sur leur coût et conduirait à des progrès d'ordre technique en terme de performances des matériaux et de maîtrise de leur utilisation.

est à température ambiante, l'énergie libérée par la combustion est donc insuffisante pour maintenir des conditions favorables à l'épuration. Comment contourner ce problème ?

La première idée consiste à munir l'épurateur d'un préchauffage (figure 9a). Outre son coût énergétique, cette technique conduit à un air épuré qu'il convient de refroidir avant de le restituer à l'environnement. On peut partiellement remédier à ces deux problèmes en préchauffant l'air pollué par le gaz épuré : c'est le principe des techniques dites « récupératives » (figure 9b).

La seconde idée relève *a priori* du défi : ne pourrait-on pas amener, par un dispositif adéquat, la température du gaz pollué à la valeur requise par le catalyseur au moyen de la seule chaleur de combustion des polluants, puis ramener la température de l'effluent au voisinage de l'ambiante en un seul appareil ? Une réponse est fournie par l'emploi d'un échangeur thermique à contre-courant (figure 9c). Cette technique est néanmoins coûteuse et peut être encombrante, d'où l'intérêt d'un dispositif d'échange thermique plus simple, mais conservant ses performances et intégré au réacteur.

Le réacteur à inversion de flux (figure 10a) convient très bien. Il est muni de vannes trois voies à ses deux extrémités. Au moyen d'une horloge, on inverse périodiquement le sens d'écoulement du fluide (parcours représenté alternativement en traits continus et pointillés). En quoi cette inversion est-elle la clé du problème ? Pour répondre à cette nouvelle question, examinons comment se propage le fluide et la chaleur dans le catalyseur. Le fluide s'écoule à une vitesse imposée par le débit à traiter. La chaleur produite est emportée par le fluide, mais elle est aussi stockée, c'est-à-dire « freinée » par le solide, qu'il soit catalytique ou non. De

ce fait, la chaleur se propage bien moins rapidement que le fluide, environ 1 000 fois moins vite. Pour une période d'inversion suffisamment courte (quelques dizaines de secondes à plusieurs heures), la chaleur fait essentiellement un mouvement de va-et-vient dans le réacteur, tandis que le gaz traverse globalement l'installation. Ainsi, la chaleur s'accumule-t-elle dans le

réacteur et, par conséquent, la température au cœur s'élève-t-elle jusqu'au niveau requis pour la combustion. Il en résulte un profil de température à maximum (figure 10b). Ce fonctionnement est analogue à celui du réacteur muni d'un échangeur à contre-courant : les moitiés amont et aval du réacteur jouent alternativement le rôle des deux compartiments de l'échangeur. Le solide quant à lui joue le rôle de « mémoire thermique » qui transfère la chaleur

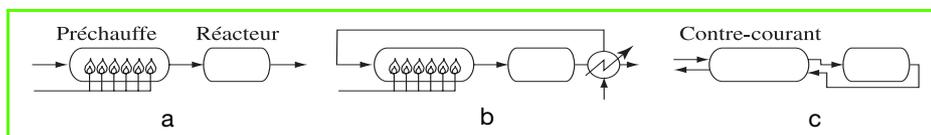


Figure 9 - Dispositifs d'épuration : a) avec préchauffage simple ; b) préchauffage et récupération ; c) récupération par un échangeur à contre-courant.

### Le réacteur catalytique à « inversion de flux »

L'épuration d'air contenant des composés organiques volatils (COV) non halogénés, tels que des xylènes (constituants de peintures et solvants industriels), s'effectue par simple combustion. Pour de l'air chargé de vapeurs de solvants, la concentration en COV est généralement faible (< 1 g d'équivalent carbone/m<sup>3</sup> d'air), ce qui constitue un handicap que la catalyse permet de contourner partiellement. Toutefois, il faut amener l'air à une température suffisante (~ 200 à 300 °C) pour amorcer la réaction de combustion. La chaleur que cette dernière dégage équivaut au mieux à réchauffer l'air de quelques dizaines de degrés Celsius, et si l'air

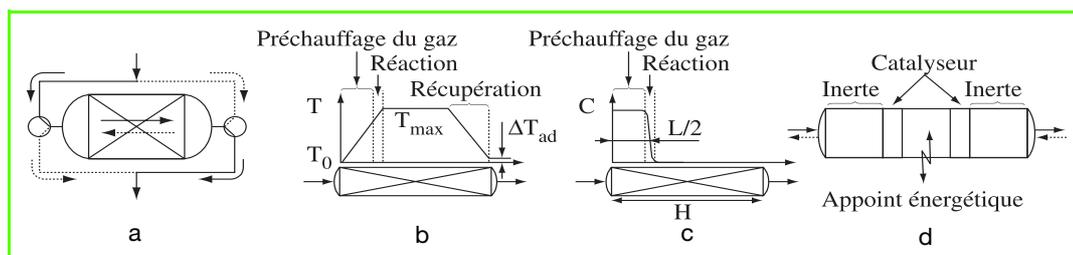


Figure 10 - Principes de fonctionnement du réacteur à inversion de flux : a) réalisation type ; b) profils moyens de température ; c) et de concentration au cours d'une demi-période ; d) système à monolithe inerte de préchauffage. Les profils sont donnés pour l'un des deux sens d'écoulement.

extraite du gaz épuré sortant pendant la première demi-période vers le gaz pollué entrant pendant la seconde demi-période. Pour minimiser la perte de charge dans l'appareil, on préfère employer un monolithe catalytique plutôt qu'un catalyseur granulaire. C'est ce que nous supposons par la suite. Le profil de température de la *figure 10b* révèle plusieurs caractéristiques significatives :

- Il est symétrique en moyenne sur une période ; ceci provient de la symétrie de l'appareil et de son fonctionnement périodique.
- La température de sortie du gaz est légèrement plus élevée que la température d'entrée  $T_0$ . En fonctionnement adiabatique (sans perte thermique), cet écart est égal à l'augmentation de température adiabatique,  $\Delta T_{ad}$ , déduite du pouvoir calorifique inférieur du gaz.
- L'écart de température maximal est donné par la relation (1).

$$T_{max} - T_0 = \Delta T_{ad} \left( 1 + \frac{P}{2} \right), \quad P = Nu \frac{2L\varepsilon}{u_v d_h} \frac{\lambda_g}{\rho_g c_{pmg}}, \quad \Delta T_{ad} = \frac{C_0 (-\Delta H)}{\rho_g c_{pmg}} \quad (1)$$

où  $L/2$  est la distance à laquelle la réaction s'amorce (cf. *figure 10*),  $\varepsilon$  la fraction de surface ouverte du monolithe,  $d_h$  le diamètre hydraulique d'un canal,  $u_v$ ,  $\lambda_g$ ,  $\rho_g$ , et  $c_{pmg}$  la vitesse du gaz, sa conductivité thermique, sa masse volumique et sa capacité calorifique massique,  $Nu$  le nombre de Nusselt qui caractérise la cinétique de transfert de chaleur entre le gaz et le solide,  $C_0$  la concentration de polluant et  $\Delta H$  l'enthalpie de réaction. Ordres de grandeurs typiques :  $L = 1$  m,  $d_h = 10^{-3}$  m,  $\varepsilon = 0,5$ ,  $Nu = 3$ ,  $\lambda_g / (\rho_g c_{pmg}) = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit  $P = 30$ . Pour  $\Delta T_{ad} = 20$  °C (environ 0,6 g de xylène par  $\text{m}^3$  d'air) et  $T_0 = 20$  °C, on obtient  $T_{max} = 340$  °C. Si on suit le gaz dans le sens de l'écoulement, sa température monte de 20 à 340 °C sur la moitié de l'appareil (50 cm), puis redescend à 40 °C sur la seconde moitié. On a ainsi un gradient thermique global d'environ 600 °C par mètre, ce qui correspond à un échangeur de très bonne qualité. Notons que (1) stipule que le profil de température est linéaire (proportionnalité de  $P$  à  $L$ ).

- La longueur  $L$  est inférieure ou égale à la longueur totale  $H$  de monolithe. La portion centrale, de longueur  $H - L$ , est « inutile » et le profil de température  $y$  est plat. Lorsque la concentration  $C_0$  de polluant diminue,  $\Delta T_{ad}$  diminue aussi selon (1) ; le front de réaction se déplace alors vers le centre de symétrie du réacteur jusqu'à ce que la température d'amorçage de la réaction soit atteinte. Ainsi, la portion de catalyseur de longueur  $H - L$  constitue-t-elle une « longueur de garde » qui autorise des réductions de concentration par rapport au point de fonctionnement nominal.

- Dans la partie croissante du profil de température, il convient de distinguer deux zones : tant que la température demeure insuffisante, aucune réaction ne se produit. Le solide ne joue que le rôle d'accumulateur de chaleur et il est inutile qu'il soit catalytique. Lorsque la température est assez élevée, la réaction s'amorce et libère sa chaleur sur une zone de longueur modeste, de l'ordre du centimètre en pratique. Ceci amène naturellement à concevoir le réacteur comme indiqué *figure 10d* : deux monolithes catalytiques de taille réduite sont flanqués de part et d'autre de deux monolithes inertes (bien moins coûteux) et de longueur de l'ordre de  $L/2$ .

Arrêtons-nous un moment pour résumer : le réacteur catalytique à inversion de flux intègre l'équivalent d'un échangeur à contre-courant ; c'est donc un réacteur

« multifonctionnel ». Il réalise les performances de l'échangeur par une technologie plus simple et bien moins coûteuse puisqu'il ne requiert pas de séparer les fluides. La température d'amorçage de la réaction constitue une borne inférieure à  $T_{max}$  ; la relation (1) permet alors de calculer la longueur minimale ( $H = L$ ) de monolithe nécessaire sur la base de caractéristiques thermiques élémentaires du fluide et de la concentration du polluant. Cette longueur est celle des deux monolithes inertes. Il faut lui ajouter une longueur complémentaire de catalyseur actif dont la taille dépend des fluctuations potentielles de concentrations et de la désactivation comme nous allons le voir. Notons en passant qu'il n'est pas nécessaire de chercher un catalyseur d'autant plus actif que le polluant est plus dilué : il suffit d'allonger les zones inertes pour atteindre la température d'amorçage requise ! En poussant ce raisonnement à l'extrême, le catalyseur devient inutile : avec des monolithes inertes assez longs, on peut atteindre la température d'amorçage thermique de la réaction. Celle-ci étant toutefois nettement plus élevée que la température d'amorçage catalytique, des problèmes de perte thermique et de tenue de

matériaux surgissent.

Les propriétés surprenantes du réacteur à inversion de flux ne s'arrêtent pas là. Que se passe-t-il quand le catalyseur se désactive progressivement ? En combustion, la désactivation est souvent d'origine thermique et ce sont les portions de catalyseur qui voient le polluant le plus concentré qui se désactivent le plus rapidement. En se référant à la *figure 10*, ces portions de catalyseur se situent près des extrémités des monolithes inertes. Lorsque la désactivation progresse vers le centre du réacteur, tout se passe comme si on remplaçait progressivement du monolithe catalytique par du monolithe inerte. Tant qu'il reste du catalyseur actif, l'épuration se poursuit car l'allongement de la zone inerte conduit à une augmentation de  $L$  et par conséquent de la température  $T_{max}$  (*figure 11*). En somme, le réacteur « résiste » à la désactivation. D'une manière générale, le réacteur s'oppose à toute perturbation susceptible de dégrader ses performances. A titre d'exemple, une diminution de concentration en polluant, c'est-à-dire de  $\Delta T_{ad}$ , conduit à une augmentation de  $L$ . Pour autant que la zone catalytique soit « assez longue », la température d'amorçage est atteinte et le gaz est épuré.

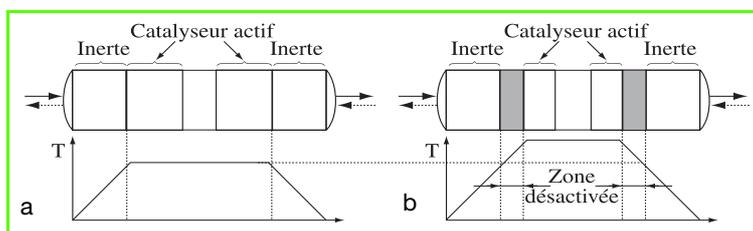


Figure 11 - Effet de la désactivation. a) catalyseur neuf ; b) catalyseur désactivé (zones grisées).

Toute rose a ses épines ! Le raisonnement précédent amène à se demander ce qu'il advient si la zone catalytique n'est pas « assez longue » ( $H \leq L$ ). Dans ce cas, la température d'amorçage n'étant pas atteinte, l'épuration ne s'opère plus, il n'y a plus de chaleur dégagée, donc plus de chaleur stockée, et le réacteur « s'éteint ». C'est le comportement typique d'un « réacteur-échangeur », qu'il soit à inversion de flux ou non. Cette caractéristique requiert de munir l'appareil d'un appoint d'énergie au cœur (*figure 10d*) pour remédier à

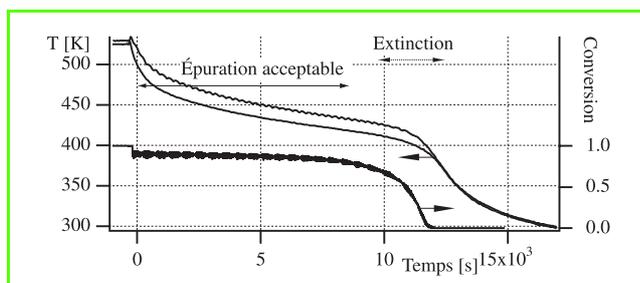


Figure 12 - Conversion et températures minimale et maximale (au cours d'une période) à l'interface monolithes catalytiques et inertes lors d'une forte réduction de concentration.

un défaut temporaire de polluant, et aussi pour démarrer l'appareil. Un appoint d'air frais doit aussi être envisagé pour remédier à une concentration excessive et temporaire de polluant qui pourrait être néfaste au catalyseur. A titre d'exemple, si  $\Delta T_{ad}$  passe de 20 à 50 °C dans l'équation (1),  $T_{max}$  atteint 800 °C, ce qui peut être critique pour le catalyseur.

Les « incidents » que nous venons de décrire tempèrent l'enthousiasme que peut susciter le réacteur à inversion de flux. Il reste néanmoins une dernière question à laquelle il convient de répondre : en cas d'incident, de combien de temps dispose-t-on pour réagir ? La figure 12 illustre une extinction délibérée, initiée en  $t = 0$  par une réduction de concentration sur un réacteur traitant  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air pollué par du xylène. On constate que la température réagit immédiatement à la réduction de concentration. L'épuration demeure en revanche satisfaisante pendant environ deux heures. Cette « résistance » à l'extinction résulte de la « mémoire » thermique du réacteur : si la chaleur dégagée par la réaction à faible concentration est insuffisante, celle stockée au préalable dans le solide demeure disponible, et elle laisse le temps de réagir. Ceci permet de traiter un gaz de composition très fluctuante comme celle d'un atelier de peinture automobile où les robots arrêtent la projection de peinture à chaque changement de véhicule. De manière symétrique, l'effet d'une surconcentration temporaire, et donc d'une surchauffe dangereuse du catalyseur, est réduit par le stockage de l'excès de chaleur dans le solide. Les avantages que procurent cette « dynamique lente » ont toutefois un prix : le temps de démarrage du procédé est du même ordre de grandeur que le temps de réponse, c'est-à-dire plusieurs heures.

## Conclusion

Nous venons de décrire sommairement les propriétés les plus simples du réacteur à inversion de flux. Il possède bien d'autres propriétés intéressantes dans la pratique, comme le lecteur intéressé pourra s'en convaincre [24-26]. En épuration d'air, il faut environ 2 litres de monolithe pour traiter  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , et environ 15 % du monolithe doit être catalytique ; un appareil « clé en main » pour un atelier de PME (teinturerie, garage de proximité) pourrait avoir un volume de moins de  $1 \text{ m}^3$ . Les vannes d'inversion et le comportement non stationnaire périodique du réacteur paraissent néanmoins suspects à certains utilisateurs potentiels. Qu'ils se

rassurent : les soupapes du moteur de leur automobile assurent l'inversion du sens d'écoulement du gaz de 20 à 70 fois par seconde et pendant plusieurs années. Le réacteur à inversion de flux ne requiert que des périodes de 30 s à plusieurs heures selon l'application. La technologie éprouvée des soupapes permet d'envisager des siècles de cycles d'inversion...

## Références

- [1] Haggin J., *C&EN*, 03/04/1995, p. 20.
- [2] *Handelsblatt*, 08/11/2000.
- [3] Satterfield C.N., *Heterogeneous catalysis in Industrial Practice*, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1991.
- [4] Schmidt L.D., Huff M., Bharadwaj S.S., *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, *49*, p. 3981.
- [5] Bodke A., Olschke D., Schmidt L.D., Ranzi E., *Science*, **1999**, *285*, p. 712.
- [6] Fathi M., Monnet F., Schuurman Y., Holmen A., Mirodatos C., *J. Catal.*, **2000**, *190*, p. 439.
- [7] Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H., *Microreactors*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [8] Tonkovich A.L.Y., Jimenez D.M., Zilka J.L., LaMont M., Wang Y., Wegeng R.S., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*, p. 2947.
- [9] Kiwi-Minsker L., Yuranov L., Holler V., Renken A., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*, p. 4785.
- [10] Campbell D.L., Martin H.I., Murphree E.V., Tyson C.W., brevet américain 2,451,804, 1948.
- [11] Dry M.E., *Catalysis Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (éds), Springer Verlag Berlin, 1981, vol 1, p. 159.
- [12] Bordes-Richard E., article dans ce même numéro.
- [13] Contractor R.M., Bergna H.E., Horowitz H.S., Blackstone C.M., Chowdry U., Sleight A.W., *Surface Science and Catalysis*, J.M. Ward éd., Elsevier Amsterdam, 1987, *38*, p. 645.
- [14] Contractor R.M., Anderson M.W., Campos D., Hecquet G., Kotwica R., Pham C., Simon M., brevet mondial 99/03809, DuPont-Elf Atochem.
- [15] Bordes E., Contractor R.M., *Topics Catal.*, **1996**, *3*, p. 365 ; Bordes E., *C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIc*, **2000**, *3*, p. 725.
- [16] Wood B.J., Wise H., *J. Catal.*, **1966**, *5*, p. 135.
- [17] Dalmon J.-A., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, Knözinger, Weitkamp (éds), VCH, 1997, chapitre 9.3, p. 1387.
- [18] Mota S., Miachon S., Volta J.-C., Dalmon J.-A., *Catal. Today*, **2001**, *67*, p. 169.
- [19] Caro J., Noack M., Kölsch P., Schäfer R., *Micro and Mesoporous Mat.*, **2000**, *38*, p. 3.
- [20] Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.-A., *Catal. Today*, **2001**, *67*, p. 177.
- [21] Casanave D., Ciavarella P., Fiaty K., Dalmon J.-A., *Chem. Eng. Sc.*, **1999**, *54*, p. 2807.
- [22] Mota S., Volta J.-C., Vorbeck G., Dalmon J.-A., *J. Catal.*, **2000**, *193*, p. 319.
- [23] Peureux J., Torres M., Mozzanega H., Giroir-Fendler A., Dalmon J.-A., *Catal. Today*, **1995**, *25*, p. 409.
- [24] Matros Y.S., Bunimovich G.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, *38*, p. 1.
- [25] Nieken U., Kolios G., Eigenberger G., *Catal. Today*, **1994**, *20*, p. 335.
- [26] Ramdani K., Pontier R., Schweich D., *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*, p. 1531.



**E. Bordes-Richard**



**D. Vanhove**



**S. Miachon**

### Élisabeth Bordes-Richard

est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille<sup>1</sup>.

### Dominique Vanhove

est professeur à l'École Centrale de Lille<sup>1</sup>.

### Yves Schuurman et Sylvain Miachon

sont chargés de recherche CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse<sup>2</sup>.

### Claude Mirodatos et Jean-Alain Dalmon

y sont directeurs de recherche CNRS<sup>2</sup>.

### Daniel Schweich

est directeur de recherche au Laboratoire de génie des procédés catalytiques à l'ESCP<sup>3</sup>.



**C. Mirodatos**



**J.-A. Dalmon**



**D. Schweich**

E-mails : Schuurman@catalyse.univ-lyon1.fr ; Mirodatos@catalyse.univ-lyon1.fr ; Miachon@catalyse.univ-lyon1.fr ; Dalmon@catalyse.univ-lyon1.fr  
http://catalyse.univ-lyon1.fr

<sup>3</sup> 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex.  
E-mail : dsw@lobivia.cpe.fr