



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Dr. Tahar Moulay de Saida
Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Application des Matériaux Catalytiques à la Réaction Chimique

Polycopié de Cours

Présenté par :

Dr. Yassine AIMER

Maître de conférences « B » en Chimie

Juin 2024

Avant-Propos

Ce polycopié de cours en « Application des Matériaux Catalytiques à la Réaction Chimique » permet d'appréhender toutes les facettes de la catalyse hétérogène, préparation, caractérisation, mise en forme, utilisation, régénération, c'est à dire toute la durée de vie du catalyseur.

Il présente conformément au programme officiel, des définitions et des rappels sur la catalyse et ses applications en chimie des matériaux. Il s'intéresse par la suite à la préparation et aux techniques de caractérisation des catalyseurs hétérogènes ainsi qu'à leur mise en forme et activation. Les phénomènes de leur désactivation et les méthodes de leur régénération seront présentés avant de clôturer ce manuscrit par la citation des principaux procédés industriels de catalyse hétérogène.

Ce document est le fruit d'un travail de recherche bibliographique et appliquée durant ces dernières années.

Enfin, mes hommages à tous ceux qui ont contribué indirectement à la réalisation de ce cours (auteurs des différents ouvrages) sans s'oublier ceux qui vont consulter ce document et l'enrichir.

Table des matières

Introduction générale	2
Chapitre I : Rappels de concepts de base en catalyse hétérogène.	5
I.1 Généralités	5
I.1.1 Notion de Catalyseurs	6
I.2 Classification des réactions catalysées	6
I.2.1 Catalyse homogène	6
a) Catalyse acido-basique	7
b) Catalyse redox	8
I.2.2 Catalyse hétérogène	10
a. Cinétique de la catalyse hétérogène	11
I.3 Importance des catalyseurs	13
Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs hétérogènes.	15
II.1 Introduction	15
II.2 La mise au point des catalyseurs industriels	16
II.2.1 Méthodologie	17
II.2.2 Design du support	18
a) Paramètres chimiques	18
b) Caractéristiques physiques	19
c) Propriétés mécaniques	21
II.2.3 Préparation du catalyseur	22
a) Origine des effets	22
b) Imprégnation sans interaction	23
c) Imprégnation avec interaction	23
II.2.4 Techniques de caractérisation des catalyseurs	25

Chapitre III : Mise en forme des catalyseurs et activation.	32
III.1 Mise en forme des catalyseurs	32
III.2 Activation	34
Chapitre IV : Catalyseur en fonctionnement : Diffusion, réaction, désactivation.	38
IV.1 Diffusion et Réaction	38
IV.2 Désactivation	40
a. Empoisonnement	40
b. Encrassement	41
c. Réduction de l'aire active par frittage des particules	41
d. Perte des espèces actives	43
Chapitre V : Régénération des catalyseurs.	47
Chapitre VI : Procédés industriels de catalyse hétérogène	47
VI.1 Raffinage du pétrole et pétrochimie	47
VI.2 Chimie	48
VI.3 Chimie Fine	49
VI.4 Protection de l'environnement (traitement des gaz d'échappement, combustion catalytique, piles à combustibles...)	49
Conclusion générale	51
Références Bibliographiques	

Introduction Générale

Introduction générale

La majorité des réactions chimiques nécessitent un apport d'énergie pour sa réalisation, l'énergie d'activation. Néanmoins, certaines substances sont capables d'abaisser cette énergie d'activation en favorisant la réaction. Elles interviennent avec une ou plusieurs des fonctions suivantes : dispositions des composés réactionnels dans un arrangement énergétiquement et stérique-ment favorable, introduction d'un nouveau chemin réactionnel plus favorable grâce aux interactions spécifiques entre les réactifs.

A la fin de la réaction, des substances sont récupérées, on les appelle catalyseurs « substrat, réactifs ». Ce phénomène correspondant, la catalyse, a été reconnu en XIXe siècle. Au début du XXe siècle, l'étude des réactions catalytiques a trouvé un nouvel essor. Les études furent d'abord centrées sur la catalyse de contact ou hétérogène. [1]

La possibilité d'avoir une action catalytique en solution avec l'intermédiaire de soluté acides, basiques ou certains ions métalliques, est apparue à partir de 1925. [1]

La catalyse joue un rôle dans de très nombreux domaines. Depuis plus d'un siècle, elle a des applications dans le domaine du Chauffage : des combustions complètes, à température plus basse (moins dangereuses), quasiment sans flamme, et avec beaucoup moins de résidus de combustions dangereux (monoxyde de carbone, oxyde d'azote). Plus de 80% des réactions chimiques industrielles sont réalisées à l'aide de procédés catalytiques en réduisant considérablement leur coût. Par exemple en 2007, les ventes mondiales de catalyseurs du domaine de dépollution des gaz de moteurs se montaient à environ 16 milliards de dollars. En biologie, dans les cellules, les enzymes, très nombreux, jouent ces rôles d'accélérateur, de catalyseurs, dans les processus biochimiques : métabolisme digestif, de la reproduction, de la transcription de l'information génétique, les sciences du génome, le yaourt, la pâte à pain ...etc. [1]

Les matériaux font partie de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur

solution par le biais de semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution des eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental, pour cela il est important d'étudier les propriétés des catalyseurs appropriés pour une réaction catalytique donnée.

Les objectifs de ce cours sont :

- ✓ Compréhension des phénomènes mis en jeu en catalyse hétérogène.
- ✓ Développer des compétences en chimie des matériaux en relation avec la catalyse hétérogène.
- ✓ Interpréter les informations déduites des diverses caractéristiques physiques des solides à propriétés catalytiques.
- ✓ Comprendre les caractéristiques structurales des matériaux catalytiques.
- ✓ Décrire l'application catalytique des différents matériaux dans le secteur industriel et post industriel notamment dans la dépollution.

Chapitre I :

Rappels de concepts de base en Catalyse Hétérogène

Chapitre I : Rappels de concepts de base en catalyse hétérogène

I.1 Généralités

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible. Le catalyseur peut être une substance liquide (complexe moléculaire), solide (alumine) ou gazeuse (monoxyde d'azote).

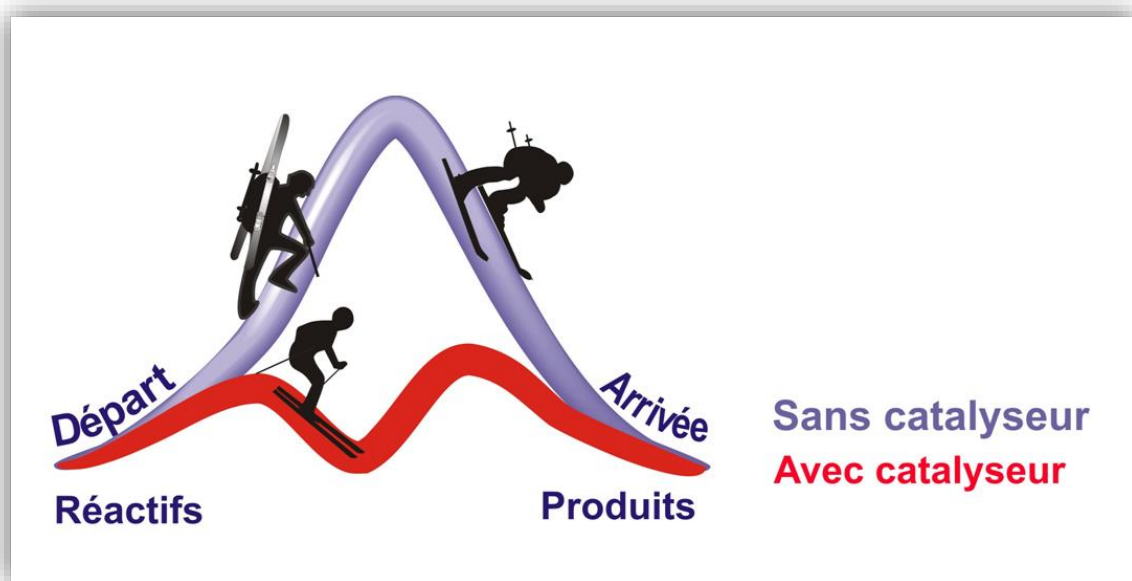


Fig I.1 Illustration de l'action d'un catalyseur

Etymologiquement, « catalyse » vient du mot grec « katalysis » qui veut dire l'action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX^{ème} siècle [1].

I.1.1 Notion de Catalyseurs

Un catalyseur est une substance solide, liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée enfin de réaction chimique. Un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique.

La faisabilité de la réaction chimique reste la même que celui de l'étape inverse. Grâce au catalyseur, il apparaît un nouveau chemin réactionnel plus facile qui est en général un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaisons, transformation et générations. Un catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme réactionnel de cette réaction, c'est à dire la nature et le nombre des étapes permettant de passer de l'état des réactifs à l'état des produits. Un catalyseur donc ne modifie pas le sens d'évolution d'un système réactionnel ni son état d'équilibre.

Un catalyseur n'influe donc que sur la cinétique de la réaction chimique étudiée. Il n'est pas consommé et se retrouve donc à la fin de la réaction, il peut être donc recyclé et réutilisé une autre fois. Pour transformer une grande quantité de réactifs on a besoin que d'une très faible quantité de catalyseur.

Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes réactions. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs [2,3]. On dit qu'un catalyseur est spécifique d'un type de réaction. Un catalyseur peut également être sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles [4].

I.2 Classification des réactions catalysées

I.2.1 Catalyse homogène

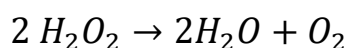
Cette définition est donnée à une réaction catalysée par un catalyseur qui appartient à la même phase que les réactifs. On peut citer :

a) Catalyse acido-basique

Les acides et les bases sont les plus simples des catalyseurs de la phase liquide et les plus anciennement connus. Plusieurs définitions leurs sont associées. Selon Bronsted, un acide est une substance qui a tendance à perdre un proton ; une base est une substance capable de capter un proton. La définition de Lewis englobe les acides de Bronsted ainsi que tous les composés pouvant donner ou accepter des paires d'électrons [5].

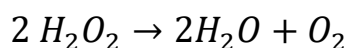
Dans les réactions de catalyse acido-basique, l'une au moins des étapes est un transfert de proton du catalyseur au substrat S (catalyse acide) ou du substrat au catalyseur (catalyse basique). Le substrat intervient, de ce fait, soit comme base, soit comme acide, et la réaction implique donc un équilibre protéolytique. Plusieurs possibilités peuvent apparaître. En catalyse acide :

L'équilibre protéolytique est l'étape lente du processus :



Catalyse générale du premier type

Où tous les acides présents peuvent intervenir : L'équilibre protéolytique n'est l'étape lente du processus :



Catalyse générale du deuxième type

Qui est donc une catalyse générale de la deuxième étape par les bases conjuguées. Les mêmes types de réactions sont observés en catalyse basique.

Les catalyseurs acides sont employés dans les réactions mettant en jeu des substrats insaturés (isomérisation, alcoylation, hydratation), des acides carboxyliques et des alcools (estérification), des esters (hydrolyse), voire des substrats saturés (isomérisation d'alcane en milieu super acide). Dans l'estérification, la première étape est la formation de l'acide conjugué de l'alcool ROH. Cet acide conjugué réagit avec l'acide carboxylique R'COOH pour fournir l'ester. La réaction correspond donc à une catalyse spécifique et sa vitesse variera avec la valeur H_0 du catalyseur acide.

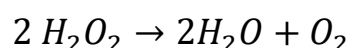
Alors en catalyse acide, le proton est généralement l'espèce active, le rôle des acides de Lewis se limitant à exalter la force des acides protoniques en s'associant avec ceux-ci, par contre en catalyse basique l'agent OH^- forme des radicaux pendant la réaction.

Tableau I.1 Classification de quelques acides et base selon le principe HSAB de Pearson [6]

Acides durs	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Co^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , BF_3 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, RCO^+
Acides mous	Cu^+ , Au^+ , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{+2} , Ti^{+3} , CH_3Hg^+ , GaCl_3 , I_2 , métaux, carbènes
Bases dures	F^- , OH^- , CH_3COO^- , H_2O , ROH , R_2O , NH_3 , RNH_2
Bases molles	I^- , H^- , R^- , CN^- , RSH , R_2S , CO , C_6H_6

b) Catalyse redox

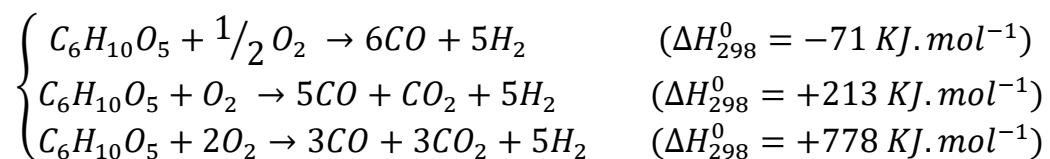
Le phénomène fondamental de cette analyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Ainsi, l'ion Cu^{+2} catalyse l'oxydation du palladium métallique par l'oxygène moléculaire :



Le transfert de plusieurs électrons peut être réalisé. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent.

L'oxydation catalytique joue un rôle central dans l'industrie chimique, car au cours de la synthèse de bon nombre de commodités de tous les jours, au moins une étape dans leur cycle de production est une étape d'oxydation. Plus de la moitié des produits obtenus par des procédés catalytiques, en incluant les synthèses de NO , SO_3 et du soufre (par oxydation de NH_3 , SO_2 et H_2S respectivement), et pratiquement tous les monomères utilisés pour la production de fibres et plastiques le sont de cette façon. Les réactions hétérogènes et

homogènes d'oxydation catalytique sont utilisées dans l'industrie pétrochimique, la chimie fine et la production pharmaceutique, et le secteur de l'énergie.



L'accent est mis ici sur la production des intermédiaires de chimie de base, y compris ceux dont le traitement ultérieur fournit des monomères de résines, plastiques et fibres diverses. Ils sont actuellement obtenus par oxydation ménagée de produits de base issu de pétrole, souvent des hydrocarbures, en utilisant des catalyseurs de type oxyde métallique réductible.

Tableau I.2 – Comparaison des procédés d'oxydation en catalyse homogène et en catalyse hétérogène [6]

Paramètres Caractéristiques	Catalyse Hétérogène	Catalyse Homogène
Molécule de réactif et produit	« Simple », hydrocarbures et oxygénés C1 à C10	« Complexes » et variées
Catalyseurs	Métaux et oxydes de métaux de transition (solides)	Métaux : complexes de métaux de transition (en solution).
Température (°C)	250 à 800	0 à 200
Solvant	Sans	Divers
Agents oxydants	Air, O ₂ , N ₂ O par ordre décroissant d'emploi	Hydroperoxydes, H ₂ O ₂
Profondeur d'oxydation	Forte (2-14 électrons)	Moins forte (2-8 électrons)
Procédé	Continu	Discontinu
Challenges	Oxydation sélective des alcanes, des produits issus de la biomasse	« Hétérogénéisation » des catalyseurs, solvants et oxydants bénins

Il existe aussi une autre classe de catalyse, la catalyse de coordination, concernant les processus qui mettent en œuvre des complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer, par coordination, les substrats et réactifs intervenant dans des réactions de synthèse organique.

I.2.2 Catalyse hétérogène

Si le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits, on parle de la catalyse hétérogène. Dans le cas où il se trouve à l'état solide, il catalyse donc une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide.

La catalyse hétérogène a été pendant longtemps traitée indépendamment de celle homogène. L'ignorance de la nature physicochimique exacte d'un solide et de sa structure ajoutait à la difficulté ; le catalyseur solide ressemblait assez à la « pierre philosophale », qu'on pensait capable de transmuter en or plusieurs millions de fois son poids de métal. Les applications industrielles de la catalyse par les solides ont été développées, bien avant que leurs études scientifiques aient abouti à des résultats positifs, et ce fait n'a pas peu contribué à prolonger jusqu'à nos jours cette attitude d'esprit peu rationnelle.

Cependant, dès le début du XX^e siècle, les chimistes et les physiciens s'accordaient à reconnaître la nature chimique de la catalyse de contact.

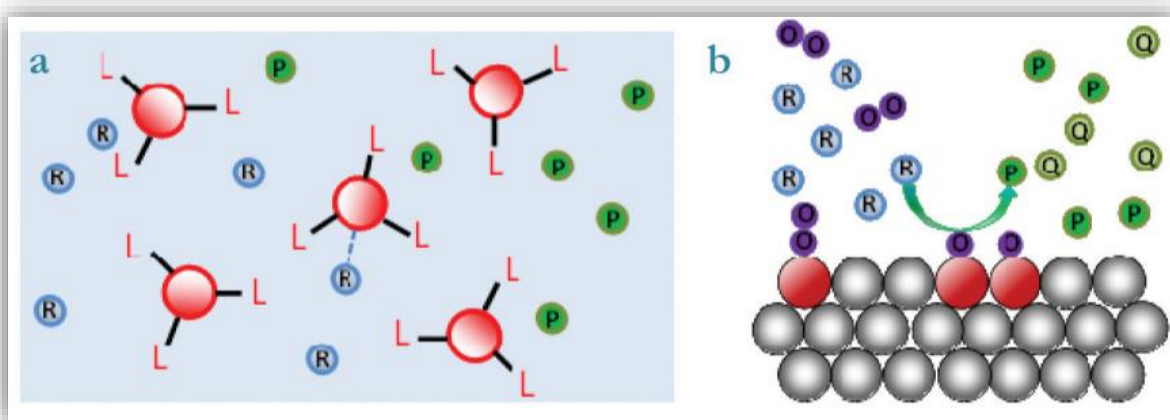


Fig I.2 Schéma simplifié d'interactions entre molécules de réactif *R* et catalyseur pour donner un produit *P* ou des produits $P + Q$ [7]

a) catalyse homogène en phase solvant

b) catalyse hétérogène d'oxydation sur la surface d'un métal

a. Cinétique de la catalyse hétérogène

On montre ici comment, sur la base d'un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire de la succession des étapes élémentaires du cycle catalytique, l'étape cinétiquement limitante étant connue, on établit l'équation de la cinétique de la réaction $r = f(P_i)$.

La comparaison aux résultats expérimentaux obtenus en absence de limitations diffusionnelles (régime chimique) permet de valider le mécanisme si celui-ci est connu ou de déterminer le(s) mécanisme(s) le(s) plus probable(s).

La première approche est la plus fréquemment suivie, la référence aux mécanismes de catalyse homogène, la caractérisation directe ou indirecte des espèces intermédiaires chimisorbées permettant souvent de proposer un ou plusieurs mécanismes de réaction.

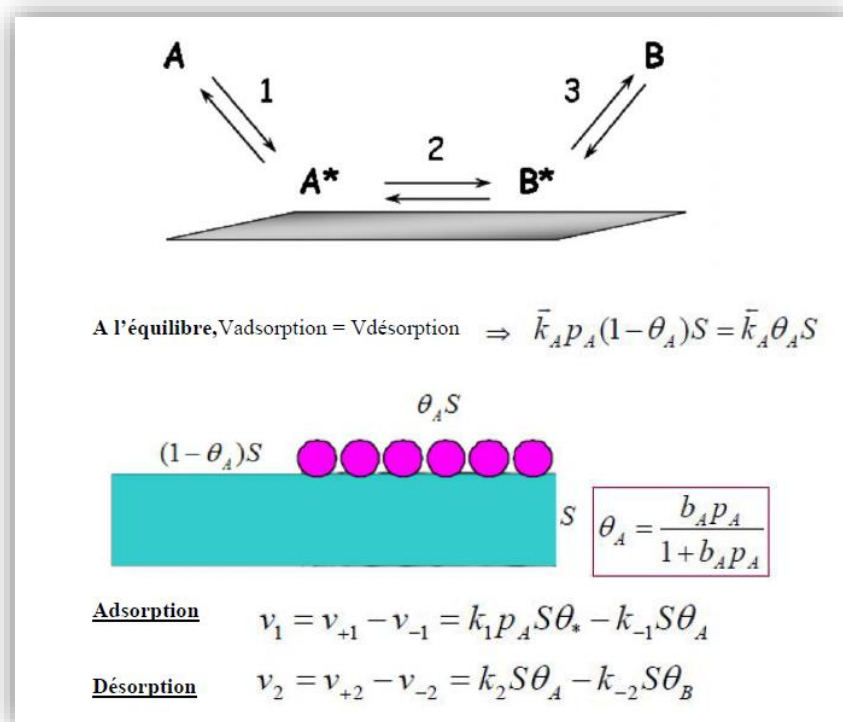


Fig I.3 Schéma représentant la cinétique de la catalyse Hétérogène

L'expression de la constante de vitesse est la suivante : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Avec A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou le facteur de fréquence.

L'énergie d'activation E_a , représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. C'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. L'énergie d'activation mesure dans la hauteur de la barrière de potentiel à franchir.

Cette constante de vitesse est valable pour un système donné. A partir d'un mélange de réactifs et à travers un chemin réactionnel approprié, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre avec la formation des produits.

Contrairement à la thermodynamique qui tient compte que de l'état initial et de l'état final, la cinétique chimique est largement dépendante du chemin suivi. En modifiant ce chemin, on modifiera la barrière du potentiel. Si on augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement.

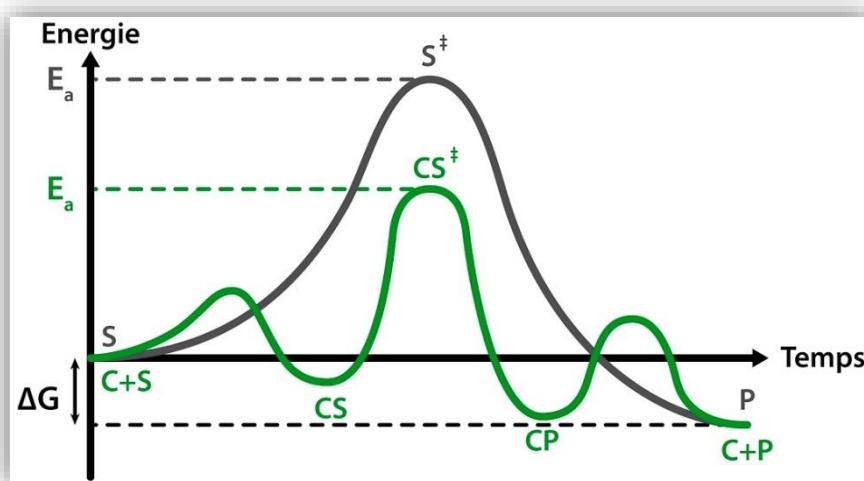
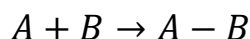


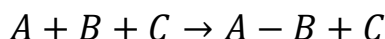
Fig I.4 Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.

Pour la réaction suivante :



Ce système est associé à une énergie d'activation E_1 .

Pour la même réaction mais en présence d'une espèce catalytique C, elle devient :



Et cette réaction est effectuée avec une énergie d'activation $E_2 < E_1$.

La vitesse de cette réaction est :

$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Les exposants α et β sont appelés les ordres partiels de cette réaction.

On observe une augmentation de la vitesse de formation du produit A-B. En admettant que le facteur pré-exponentiel est beaucoup moins perturbé que l'énergie d'activation de telle sorte que l'on peut ignorer cet effet au moins en première approximation, on peut expliquer l'augmentation de la vitesse si on considère que E_2 est inférieure à E_1 .

I.3 Importance des catalyseurs

Très employée industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes, ...), elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur, en général solide. La séparation est donc considérablement facilitée. Les trois principales étapes du cycle de vie d'un catalyseur sont :

1. Chimisorption : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
2. Réaction : c'est-à-dire transformation des espèces chimisorbées.
3. Désorption du ou des produits et régénération du catalyseur.

La catalyse hétérogène est très employée dans les raffineries ; on considère que 80% des molécules constituant le pétrole rencontrent un catalyseur avant commercialisation. Par exemple le craquage catalytique qui a pour but de réduire la taille des molécules d'hydrocarbures pour permettre de les utiliser comme carburant, s'effectue à pression atmosphérique, vers environ 500°C, en présence de zéolite à caractère acide. Le procédé dit de « lit fluidisé » optimise les contacts en mettant les particules (20 à 50 μm) de catalyseur en suspension dans le fluide. [8]

Dans le chapitre suivant la préparation et caractérisation des catalyseurs hétérogènes seront présentées.

Chapitre II :

Préparation et caractérisation
des catalyseurs hétérogènes

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs hétérogènes

II.1 Introduction

Tout catalyseur industriel doit répondre de façon aussi parfaite que possible à la définition fondamentale du catalyseur. Les qualités exigées sont :

- une bonne activité qui permet d'atteindre des taux de transformation acceptables dans des conditions aussi économiques que possible (basse pression, basse température, forte vitesse spatiale) ;
- une bonne sélectivité qui permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en limitant l'intervention des réactions parasites (concurrentes et consécutives) ;
- une bonne stabilité qui caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps ;
- une bonne résistance mécanique ;
- une bonne reproductibilité dans la préparation ;
- enfin, même si un catalyseur a toutes ces qualités, il doit encore satisfaire à l'exigence suivante : être le moins cher.

Il est possible de classer les catalyseurs en deux grandes familles : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés. Les premiers sont exclusivement constitués de substances actives, comme par exemple les molybdates métalliques pour les réactions d'oxydation ménagée ou le nickel de Raney pour l'hydrogénation. Les seconds comportent des substances actives dispersées sur un support qui apporte ses propriétés mécaniques, texturales ou catalytiques propres, à l'édifice catalytique [9].

II.2 La mise au point des catalyseurs industriels

Les principales étapes d'élaboration d'un catalyseur :

- Conception et formulation : Identification des besoins spécifiques du processus chimique à catalyser et sélection des matériaux de base en fonction des propriétés chimiques et physiques nécessaires.
- Préparation des précurseurs : Synthèse des précurseurs chimiques des catalyseurs, souvent sous forme de sels métalliques ou d'oxydes métalliques.
- Mélange et dispersion : Mélange des précurseurs avec d'autres composants ou supports pour améliorer la dispersion et l'activité catalytique, formation de la structure catalytique désirée, par exemple sous forme de nanoparticules, de couches minces ou de monolithes.
- Traitement thermique : chauffage des précurseurs mélangés pour décomposer les composés et former les phases catalytiques actives, contrôle des paramètres thermiques tels que la température, la durée et l'atmosphère pour optimiser les propriétés du catalyseur.
- Activation du catalyseur par des méthodes telles que la réduction, l'oxydation ou d'autres traitements de surface pour améliorer son activité catalytique.
- Caractérisation : évaluation des propriétés du catalyseur telles que la structure cristalline, la morphologie des particules, la surface spécifique et la composition chimique. Utilisation de techniques telles que la microscopie électronique, la spectroscopie et la mesure de l'activité catalytique.
- Test et validation : évaluation de la performance du catalyseur dans des conditions de réaction simulées ou réelles et optimisation des paramètres de réaction et du catalyseur en fonction des résultats des tests.
- Mise à l'échelle et production : adaptation des procédés de fabrication pour une production à grande échelle et contrôle de la qualité et de la reproductibilité du catalyseur à chaque étape de la production. [9]

Ce schéma représente une vue d'ensemble du processus d'élaboration d'un catalyseur, mais il peut varier en fonction des exigences spécifiques de chaque application et des avancées technologiques dans le domaine de la catalyse.

II.2.1 Méthodologie

Il n'est pas question de donner ici une ou des règles pour la mise au point des catalyseurs, ni même une "recette", parce que l'extrême diversité des problèmes ne permet pratiquement pas l'établissement d'un processus unique et général.

La mise au point des formules catalytiques pour une réaction chimique donnée nécessite de régler trois phases :

- le choix des agents actifs et du support,
- la fabrication du catalyseur,
- la mise en œuvre rationnelle du système catalytique.

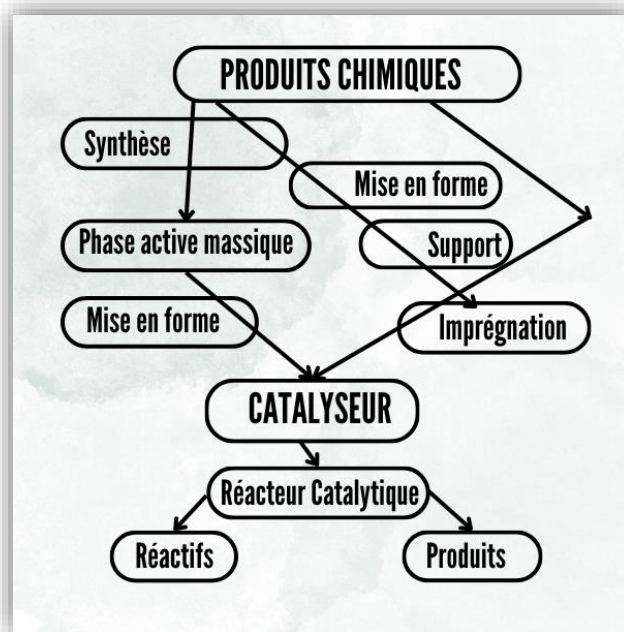


Fig II.1 Principales étapes d'élaboration d'un catalyseur supporté [9]

Le premier point, certainement le plus délicat, est abordé industriellement aujourd'hui de façon très efficace, essentiellement grâce à l'établissement d'analogies proches ou

lointaines avec des cas étudiés ou décrits dans la littérature et une étude expérimentale exploratoire de criblage.

Le dernier point est abordé dès l'étape de fabrication du catalyseur par des considérations relevant du génie catalytique et est mené également au travers de tests de validation expérimentaux sur charges modèles ou réelles.

Les étapes clefs de la mise au point d'un catalyseur industriel supporté sont :

- la maîtrise de la fabrication du support,
- la maîtrise du dépôt des éléments actifs à la surface du support.

II.2.2 Design du support

a) Paramètres chimiques

Maintien de l'intégrité chimique

Il est évident que le support catalyseur ne peut pas être adapté dans un milieu réactif où il perdrait son intégrité chimique. Dans le cas de l'utilisation d'alumine comme support, le risque principal est la dissolution.

Cette dissolution ne peut se produire à grande échelle qu'en milieu aqueux à pH inférieur à 4 ou au-dessus de pH=11. En général, silice et charbon actif sont préférés à faible pH, et oxyde de titane ou manganèse à pH élevé.

Importance des impuretés

Les impuretés peuvent interférer à deux niveaux :

- pendant la préparation des catalyseurs les impuretés peuvent changer le pH de la solution et induire des précipitations du précurseur ou se mettre en compétition avec le précurseur pour s'adsorber sur les sites du support.
- pendant l'acte catalytique les impuretés peuvent provoquer des modifications non souhaitées du déroulement de la réaction.

b) Caractéristiques physiques

Le processus catalytique peut être chimiquement contrôlé et dans ce cas le design de la phase active est la seule chose importante. Dans l'autre cas, lorsque le processus est contrôlé par la diffusion, la vitesse de la réaction est contrôlée par le design du support. Un des supports privilégiés par l'homme de l'art est sans conteste l'alumine parce que, mis à part son coût relativement faible, ses propriétés de façonnage sont innombrables et ses propriétés texturales, structurales et de surface modifiables par des traitements simples [9].

La plupart des exemples pris pour illustrer les paragraphes suivants s'appuieront principalement sur ce matériau.

Les principales caractéristiques de ce matériau utilisé en tant que support ne sont pas indépendantes.

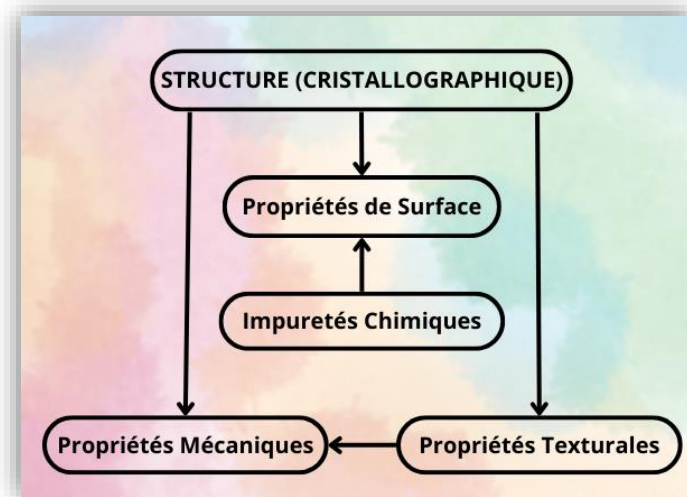


Fig II.2 Relations entre les principales caractéristiques d'un support de catalyseur. [9]

Taille

La distribution des particules a des effets contradictoires sur plusieurs propriétés importantes.

- La perte de charge croît comme l'inverse du diamètre moyen et avec l'étalement granulométrique.

- La diffusion est accentuée quand le diamètre moyen croît.
- La résistance mécanique croît avec le diamètre moyen.

En pratique, de grosses particules > 3 mm, sont requises lorsqu'il n'y a pas de limitation diffusionnelle, de petites particules de 1 à 2 mm dans les lits fixes et d'une fraction de millimètre dans les lits fluides. [9]

- *Surface spécifique*

Dans le cas des processus contrôlés chimiquement, la vitesse de réaction est généralement proportionnelle à la surface spécifique de la phase active gouvernée par sa dispersion (nombre d'atomes de phase active accessibles rapporté au nombre total d'atomes de phase active). On peut aisément deviner qu'une grande dispersion est plus facile à obtenir sur un support de haute surface spécifique. D'un autre côté, une haute surface spécifique est généralement liée à de petits pores pouvant provoquer l'apparition de problèmes diffusionnels.

- *Porosité*

La porosité du support contrôle l'activité globale du catalyseur.

- Elle est impliquée dans la préparation des catalyseurs par la méthode d'imprégnation à sec (le volume de la solution contenant le précurseur de phase active est égal au volume poreux total du support) car le taux de phase active requis détermine la quantité du précurseur. Or comme le volume de la solution est donné par le volume poreux total, la concentration de la solution dépend de ce volume.

- A travers la surface, elle contrôle la dispersion et la stabilité de la phase active.
- Elle contrôle la diffusion des réactifs et des produits.
- Elle conditionne la résistance au vieillissement du catalyseur par bouchage.

Des faits décrits ci-dessus, il apparaîtrait que des supports très poreux pourraient être toujours souhaités, mais :

- dans un volume donné de réacteur, la quantité de support décroît lorsque la porosité s'accroît, ce qui signifie qu'à même chargement il y a moins de phase active ;
- les propriétés mécaniques décroissent très vite avec l'augmentation de la porosité.

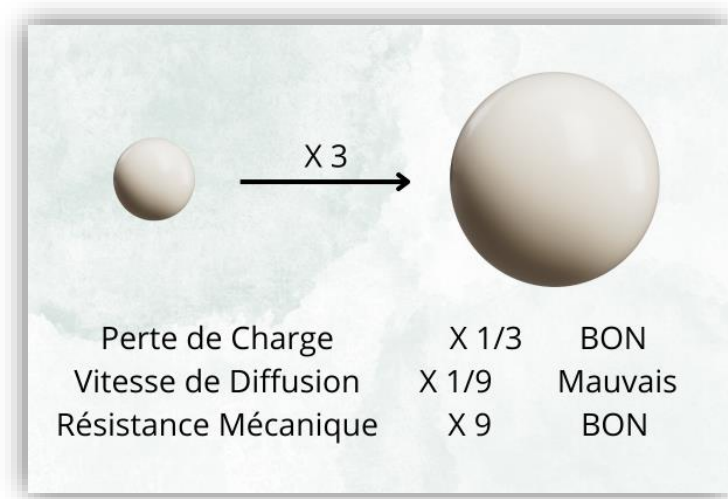


Fig II.3 Effet de l'augmentation de la taille d'un support sur différents paramètres. [9]

c) Propriétés mécaniques

Cet ensemble de propriétés est requis pour maintenir l'intégrité physique des catalyseurs pendant leur préparation, manutention et usage. De trop faibles propriétés mécaniques conduiraient à la formation de fines particules susceptibles de faire augmenter trop rapidement la perte de charge du réacteur ou de perdre la phase active par entraînement.

Il existe une multitude de tests pour apprécier la résistance mécanique de catalyseurs ou supports en forme d'extrudés, de billes ou de grains. Les résultats de ces tests sont souvent liés entre eux ou reliés à la porosité du matériau utilisé. Le test de résistance mécanique à la compression - test d'écrasement grain à grain (EGG) - est souvent utilisé [9].

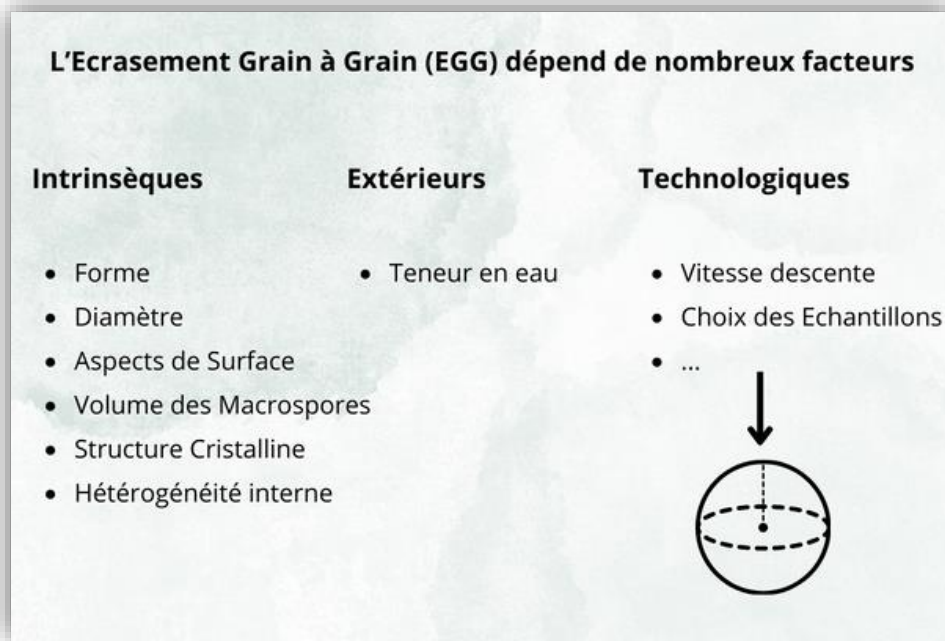


Fig II.4 Facteurs intervenant sur la valeur du test d'écrasement grain à grain [9]

II.2.3 Préparation du catalyseur

Dans la préparation des catalyseurs industriels supportés deux méthodes cohabitent : l'imprégnation "à sec" déjà définie ci-dessus et l'imprégnation "en excès" de sels métalliques en solution aqueuse.

Deux comportements extrêmes peuvent exister : suivant que l'on mesure, ou non, un appauvrissement de la concentration du précurseur de l'élément actif dans la solution après le contact avec le support, il s'agira d'une imprégnation avec, ou sans, interaction. Un certain nombre de propriétés du support sont alors sollicitées et en particulier son acido-basicité de surface [8].

Le cas des supports oxyde sera plus particulièrement envisagé.

a) Origine des effets

Dans la masse du support oxyde, chaque ion est entouré par des contre-ions pour la neutralité électrique.

A la surface, ce n'est pas le cas et la plupart de ces ions perdent au moins un de leurs voisins : ces insaturations sont généralement compensées par la chimisorption dissociative

des molécules d'eau formant des ions hydroxyles en surface. Aux pH bas la surface est positive, aux pH élevés elle est négative.

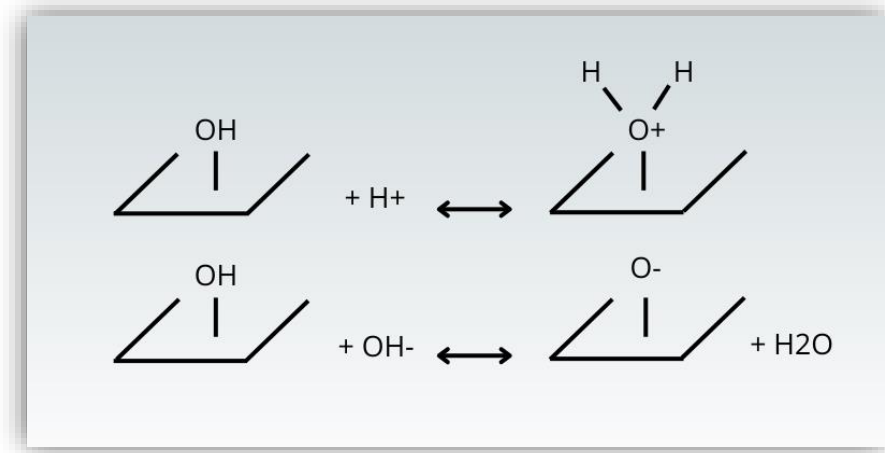


Fig II.5 Comportement de la surface d'un oxyde en milieu aqueux. [9]

Le pH auquel la surface est statistiquement neutre s'appelle le point isoélectrique. Différentes méthodes de dépôt d'un métal sur un support sont envisageables. Le choix sera effectué selon que l'on privilégie la quantité de métal déposé, sa répartition dans le support ou la dispersion du dépôt.

b) Imprégnation sans interaction

Lorsqu'une imprégnation est opérée avec une solution de pH voisin du point isoélectrique du support, il n'y a pas interaction entre le métal et le support. La quantité de métal est proportionnelle à la concentration de la solution et au volume de pores du support, la répartition est toujours homogène et la dispersion mal contrôlée. Nous pouvons à titre d'exemple citer la préparation de certains catalyseurs d'hydrotraitements (CoMo/ Al_2O_3) ou d'hydrogénation (Cu/ Al_2O_3).

c) Imprégnation avec interaction

Le sel n'est plus soluble

Lorsque le pH d'une solution est différent du PIE, il change au contact du support et peut provoquer, dans certains cas, des précipitations conduisant à de très mauvaises dispersions et, dans le pire des cas, à boucher la porosité. La quantité de métal n'est pas

critique, la répartition est mal contrôlée (en général périphérique) et la dispersion, également mal contrôlée, est faible.

Le sel reste soluble : il y a échange cationique ou anionique

Autour de la particule d'oxyde plongée dans une solution de pH donné, une couche d'ions compensateurs de signe opposé est présente pour préserver la neutralité électrique. La quantité de métal est déterminée par le nombre de sites du support (H^+ ou OH^-). La répartition est déterminée par la présence, ou non, d'un ion compétiteur. La dispersion est initialement atomique.

Dans le cas de la préparation des catalyseurs de postcombustion automobile, le platine doit être déposé sur les billes d'alumine dans une couronne de 300 microns puisque les phénomènes diffusionnels ne permettent pas l'accès des réactifs à l'intérieur du catalyseur. Ceci est réalisé par une imprégnation à sec et un échange anionique car l'interaction entre l'ion $PtCl_6^{2-}$ et la surface de l'alumine est si forte que chaque anion est adsorbé à la surface dès que le liquide pénètre la porosité de la bille (faible concentration de platine et alumine à grande surface).

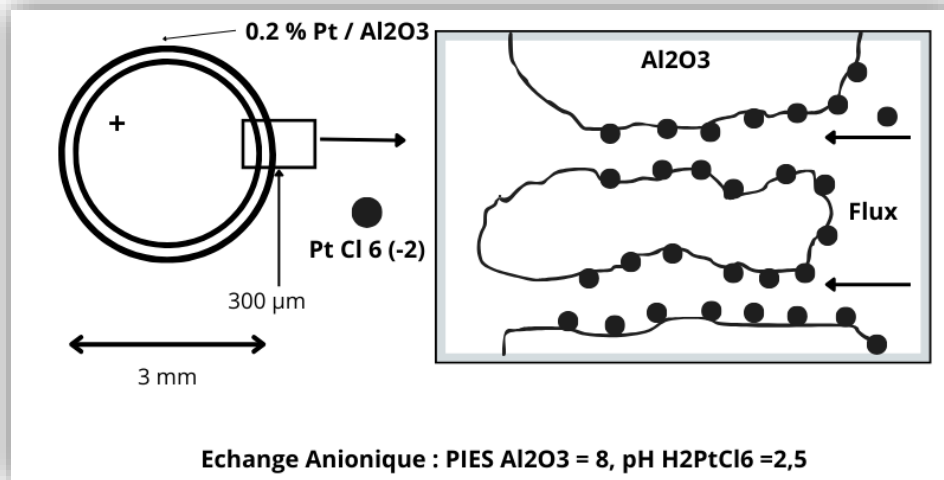


Fig II.6 Imprégnation de platine sur bille d'alumine pour la postcombustion automobile : imprégnation à sec et échange anionique. [9]

Dans un autre cas, grâce à un ion compétiteur (Cl^-), on obtient un dépôt homogène de l'ion précurseur du métal actif ($PtCl_6^{2-}$) à l'intérieur du support pour les catalyseurs de reforming.

II.2.4 Techniques de caractérisation des catalyseurs

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux solides qui reposent sur différents principes physiques de base, on cite parmi ces méthodes [10]:

- Analyses par thermogravimétrie (ATG).

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, temps et température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

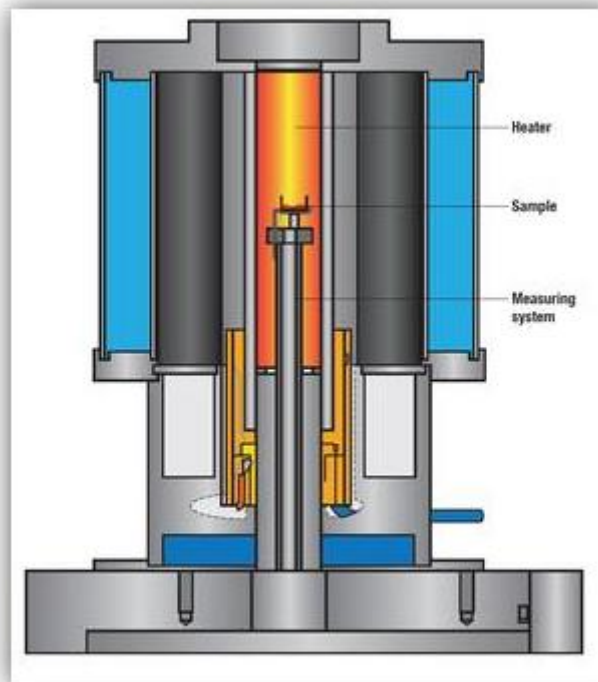


Fig II.7 Schéma représentatif d'un appareil ATG [10]

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation,

l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

- Diffraction des rayons X (DRX).

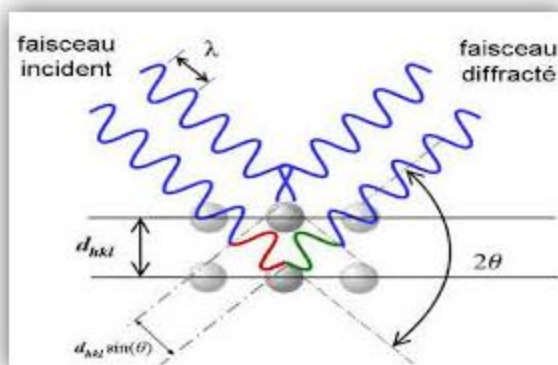


Fig II.8 Principe de fonctionnement d'une analyse DRX [10]

La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

L'appareil de mesure s'appelle chambre de diffraction quand il est photographique et diffractomètre quand il comporte un système de comptage des photons (détecteur ou compteur). Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

- Méthode B.E.T.

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie qui a pour but d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide. Depuis 1914, le modèle utilisé était la théorie de Langmuir qui aboutissait à une relation très simple entre la quantité adsorbée et la concentration d'adsorbat dans la phase gazeuse¹. L'hypothèse majeure de cette théorie était que l'adsorption se fait sous la forme d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant. Dans le cas de la physisorption de molécules ayant une faible interaction avec l'adsorbant, il apparaissait évident qu'il était nécessaire de prendre en compte la formation d'une multicouche de molécules adsorbées.

En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller publient pour la première fois un article présentant une extension de la théorie de Langmuir à une adsorption multicouche². Le principe est d'appliquer la méthode de Langmuir à chacune des couches de molécules adsorbées.

Cette théorie est devenue la base de la méthode standard pour la mesure de la surface spécifique et la porosité (volume et taille des pores), que l'on nomme très souvent méthode BET

- Analyses infrarouge (FTIR).

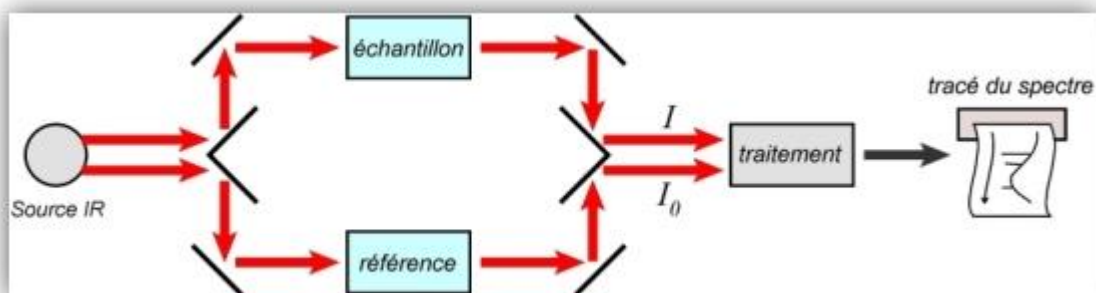


Fig II.9 Schéma représentatif d'un dispositif FTIR [10]

Elle traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

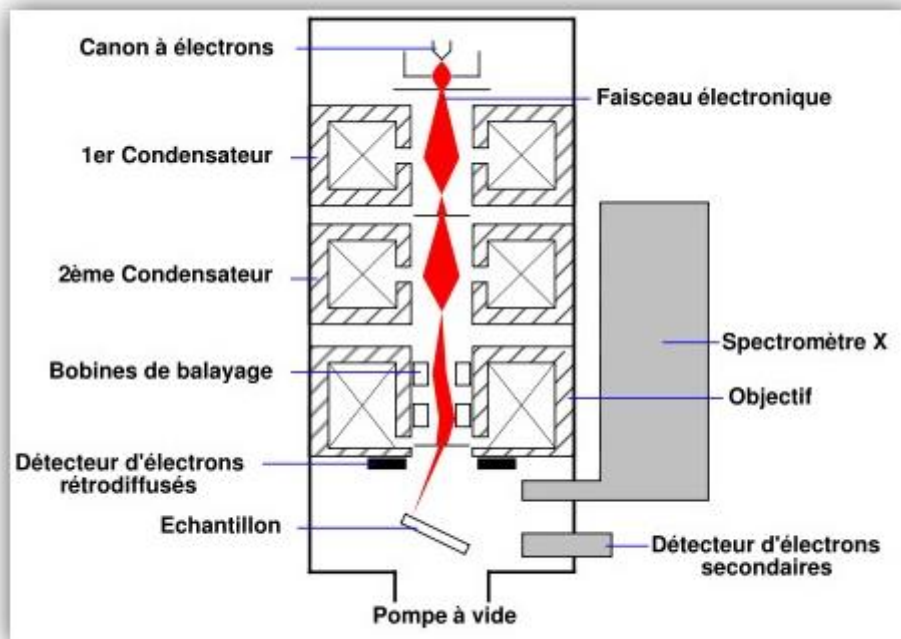


Fig II.10 Principe de fonctionnement d'une analyse MEB [10]

Ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

- **Réflectance diffuse.**

La spectrométrie d'absorption en réflexion diffuse permet de caractériser des matières minérales (pigments) et organiques (colorants). Les surfaces colorées absorbent une quantité variable du rayonnement visible qui les éclaire, selon les composés polymoléculaires présents et l'énergie de vibration qui lie des molécules. La lumière réfléchie de façon diffuse ne représente qu'une part du spectre du visible, elle peut être caractéristique des composés chromophores qui composent la surface colorée. La caractérisation se fait par comparaison avec des pigments et des colorants de référence de composition connue. La surface analysée est de l'ordre du millimètre carré. L'analyse ne nécessite aucune préparation et surtout aucun prélèvement préservant ainsi totalement l'intégrité de l'objet analysé.

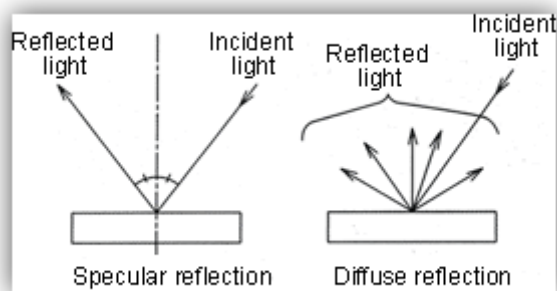


Fig II.11 Principe de fonctionnement de l'analyse Réflectance diffuse [10]

- Analyse par microscopie électronique à balayage équipé d'un système d'analyse chimique (EDS).

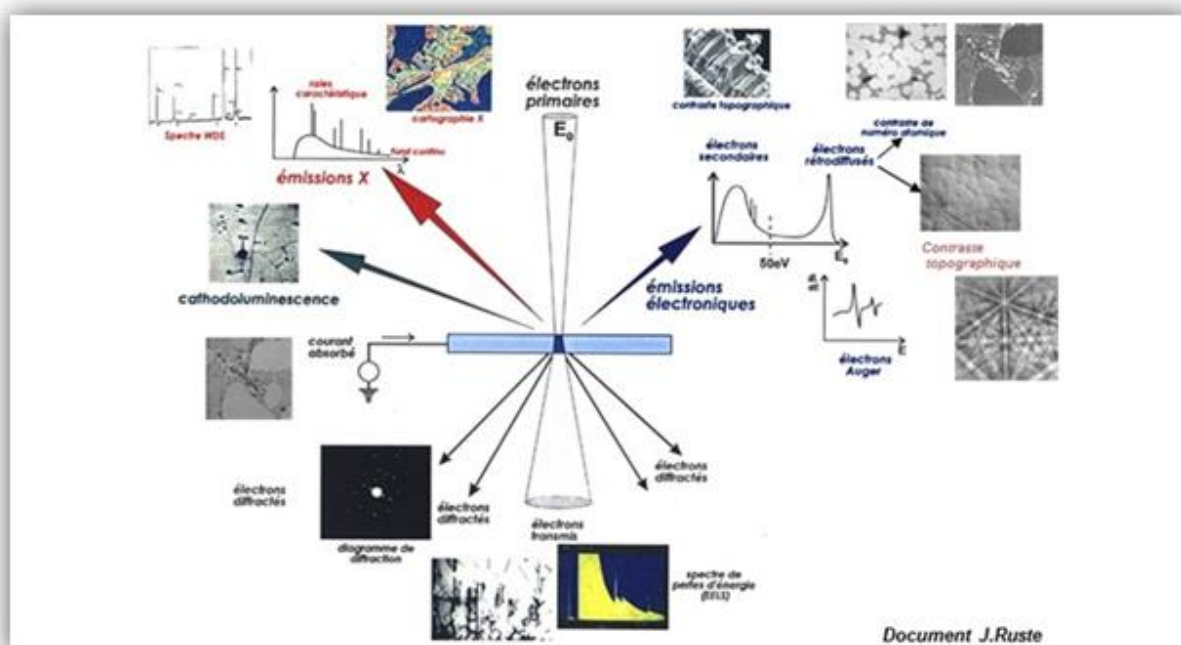


Fig II.12 Schéma représentatif d'une EDS [10]

EDS, lorsqu'il est combiné avec ces outils d'imagerie, peut fournir une analyse élémentaire spatialement résolue à partir de zones aussi petites que 1 nanomètre de diamètre (STEM). Dans SEM, le volume d'analyse est plus grand et varie en volume de peut-être 0.1 à 3 microns. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse EDS peut être utilisée pour déterminer la composition élémentaire de points individuels, des balayages de lignes ou pour tracer la distribution latérale des éléments de la zone imagée.

- Conductivité électrique.



Fig II.13 Conductimètre [10]

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique

- Pouvoir thermoélectrique.

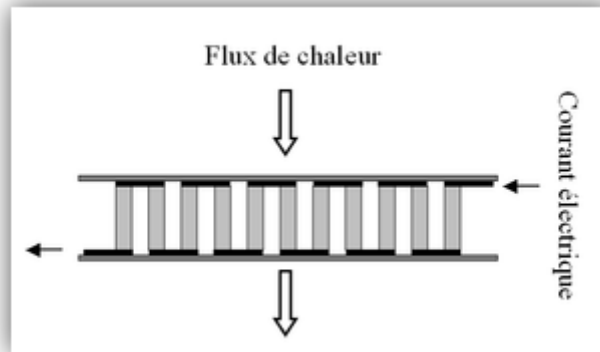


Fig II.14 Principe du pouvoir thermoélectrique [10]

La thermoélectricité est l'électricité générée par l'effet thermoélectrique, un phénomène physique présent dans certains matériaux, qui lie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les parcourt. Cet effet est à la base d'applications, dont très majoritairement la thermométrie, puis la réfrigération et enfin, très marginalement, la génération d'électricité (par « thermopile » ou « calopile »).

Dans le chapitre suivant la mise en forme des catalyseurs ainsi que leur activation seront exposées.

Chapitre III :

Mise en forme des catalyseurs et activation

Chapitre III : Mise en forme des catalyseurs et activation

III.1 Mise en forme des catalyseurs

Le choix d'un catalyseur pour une transformation donnée s'appuie non seulement sur la connaissance des trois propriétés fondamentales : activité, stabilité, sélectivité, mais est également conditionné par de nombreuses autres propriétés liées à sa mise en œuvre industrielle. Ainsi sa morphologie (forme et dimension de grains) et sa résistance mécanique seront déterminées par le type de réacteur utilisé. Dans le cas de réactions très endothermiques ou très exothermiques, les caractéristiques thermiques des catalyseurs sont très importantes ; ainsi une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans le lit de catalyseur. Par ailleurs, la conductivité thermique devra être élevée si le catalyseur est utilisé pour le transport de chaleur [exemple : en craquage catalytique (FCC)] du régénérateur au réacteur, ou au contraire très faible si la température doit augmenter très rapidement (exemple : catalyseur de pots catalytiques). D'autres critères : prix de revient, originalité, reproductibilité sont également essentiels [4].

Les catalyseurs utilisés industriellement sont généralement très complexes : la phase active est souvent supportée ; des composés très divers sont additionnés ; ainsi un catalyseur de craquage catalytique comprend non seulement la zéolithe Y et la matrice, mais aussi un diluant de type kaolinite, un liant, des additifs divers permettant de passiver les poisons métalliques (Ni, V) présents dans les charges, d'obtenir une combustion totale du coke (en CO_2), de réduire les émissions de SO_2 , etc.

En dehors de quelques catalyseurs massiques (nickel de Raney, grilles métalliques), le catalyseur brut ne possède pas les propriétés mécaniques nécessaires à son emploi dans un réacteur ; il est sous forme pulvérulente ou possède des faibles propriétés mécaniques. [4]

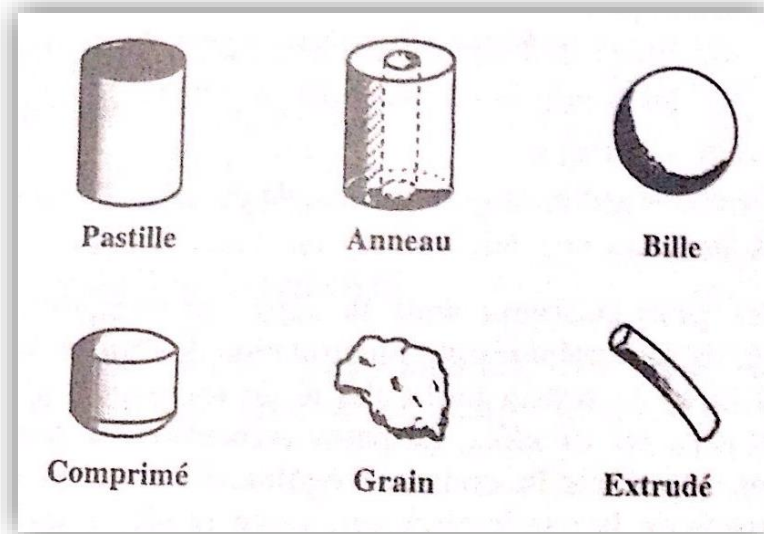


Fig III.1 Différentes formes de grain de Catalyseur [4]

La mise en forme de grain de taille et forme convenables s'effectue de trois façons :

a) Compactage de la poudre, éventuellement après addition d'un liant (talc, graphite, verre ou certains acides organiques). Une pression allant jusqu'à 300 atmosphères est appliquée afin d'obtenir des formes différentes (cylindres, anneaux, pastilles ou granulés).

b) Après la mise en forme pâteuse, le précipité humide (souvent avec du liant) est pressé dans une extrudeuse sous formes de fils. Le diamètre convenable peut être modulé à la tête de la filière, les fils sont coupés à l'aide d'un couteau rotateur ou d'une corde tendue et les morceaux sous forme cylindrique (extrudés) sont collectés sur un tapis roulant.

c) La pâte du précipité peut être forcée à travers des ouvertures d'un plateau perforés afin d'obtenir des granulés. La taille de ces derniers est déterminée par l'épaisseur du plateau et par le diamètre des ouvertures. Après un séchage modéré, les granulés sont expulsés par de l'air comprimé et rassemblés à l'extérieur du plateau.

Ces méthodes de moulage affectent l'aire spécifique et la structure poreuse du catalyseur et déterminent la résistance mécanique des granulés.

L'opération de la mise en forme est menée avant la calcination, qui permet de réaliser le collage des particules. En plus des liants, des additifs disparaissent ultérieurement au cours

de la calcination permettant d'apporter une macroporosité au grain. Le schéma suivant illustre les caractères de la texture finale du grain de catalyseur.

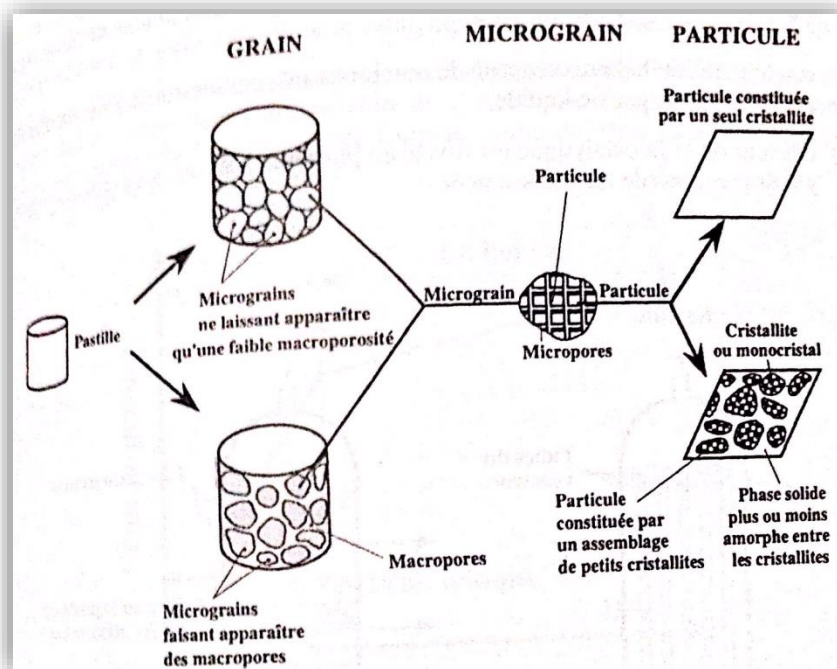


Fig III.2 Texture d'un Catalyseur industriel [4]

III.2 Activation

L'action des catalyseurs entre en fait dans le cadre général de l'étude des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire de la recherche des étapes successives par lesquelles les molécules des corps mis en réaction se transforment pour donner les produits finaux.

Ces étapes comportent chacune la rupture ou la formation d'un petit nombre de liaisons chimiques entre atomes, et mettent souvent en jeu des intermédiaires très instables et rarement isolables, comme les radicaux libres ou les ions.

La présence du catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et ouvre à la transformation une voie souvent plus complexe mais finalement plus rapide, comportant des étapes à faible énergie d'activation. Cela n'est possible que dans la mesure où le catalyseur est lui-même un réactif pour une ou plusieurs de ces étapes, et un produit pour une ou plusieurs autres : il est donc constamment consommé et régénéré au cours de la catalyse, et il ne reste intact qu'en apparence. Cela est illustré schématiquement dans la figure suivante :

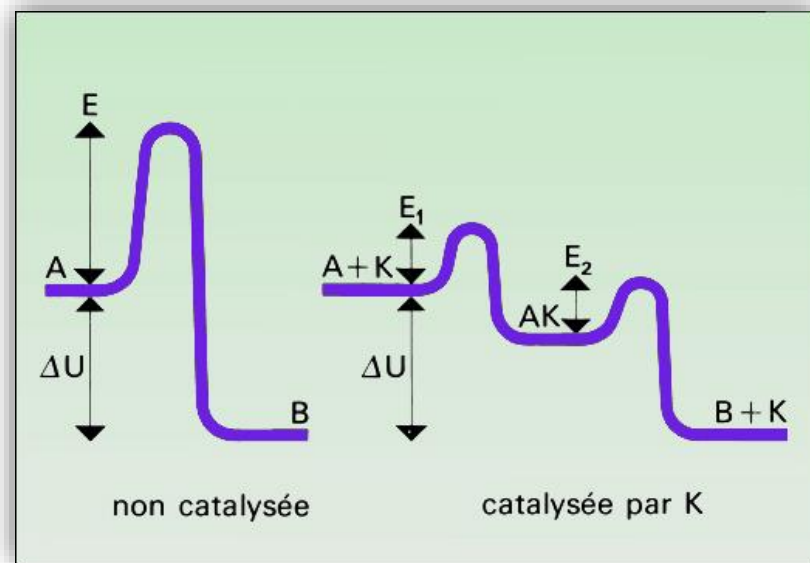


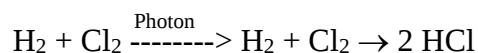
Fig III.3 Diagramme énergétique de l'action d'un catalyseur. En ordonnées, énergie du système ; en abscisses, grandeur indiquant le progrès de la réaction

Généralement, le catalyseur réagit avec les molécules de réactif les plus inertes (stables) et les fait entrer dans le cycle réactionnel ; c'est ce que l'on exprime en disant que le catalyseur active ces molécules. Ainsi, un catalyseur d'oxydation « active » la molécule d'oxygène, un catalyseur d'hydrogénation celle d'hydrogène. Cette activation comporte ou non une dissociation de la molécule activée. Les atomes du catalyseur sur lesquels portent ces réactions sont appelés centres actifs [4].

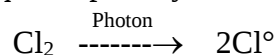
Les étapes ultérieures libèrent les centres actifs, qui deviennent ainsi à nouveau disponibles pour recommencer le cycle. Par exemple, la molécule à oxyder ou à hydrogéner réagit avec l'oxygène ou l'hydrogène lié au catalyseur. Elle peut elle-même avoir été au préalable activé par un processus semblable.

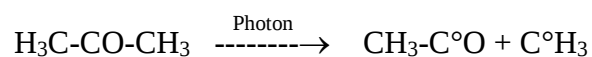
Il existe plusieurs méthodes d'activation selon la nature du catalyseur :

- Activation photochimique ; Réactions photochimiques ex :



Dissociation photochimique ou photolyse ex : Formation de radicaux libres





- Activation thermique.
- Activation dans la catalyse de coordination.

Dans le chapitre suivant les différentes étapes du cycle de vie du catalyseur sont décrites à savoir, la diffusion, la réaction et la désactivation.

Chapitre IV :

Catalyseur en fonctionnement
: Diffusion, réaction,
désactivation

Chapitre IV : Catalyseur en fonctionnement : Diffusion, réaction, désactivation

IV.1 Diffusion et Réaction :

On peut distinguer trois étapes du cycle catalytique :

1. Chimisorption : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
2. Réaction : c'est-à-dire transformation des espèces chimisorbées.
3. Désorption du ou des produits et régénération du catalyseur.

Le fait que la réaction se produise à la surface du catalyseur (interface solide – fluide) complique le cycle puisque des étapes de transport de matière interviennent : diffusion des molécules de réactifs vers la surface du solide et des produits de la surface vers la phase fluide. Les transferts de chaleur sont aussi à considérer puisque la réaction chimique (exothermique ou endothermique) se produit très ponctuellement : les différences de température au sein du milieu ont des conséquences sur l'activité et surtout la sélectivité des catalyseurs.

L'activité du catalyseur (qui est une expression de la vitesse de la réaction) s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle dépend donc étroitement de la surface du catalyseur et plus précisément de la densité des sites actifs. Cela explique les surfaces spécifiques très élevées des catalyseurs employés, qui s'étendent de 50 à 1000 m²/g. De telles surfaces ne peuvent être obtenues que par la création de pores au cours des 100 préparations ; on distingue suivant la taille des pores des solides macros, méso ou microporeux.

Si l'on considère l'ensemble du processus entre une molécule en phase gazeuse et un solide poreux, il est possible de distinguer 7 étapes élémentaires :

1. Diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain : en régime permanent un gradient de concentration existe au voisinage du grain.

2. Diffusion dans les pores du catalyseur : le transport des molécules doit tenir compte des chocs entre molécules et avec les parois solides.
3. Adsorption, c'est-à-dire rétention des molécules à la surface : dans le cas de l'acte catalytique, nous avons vu qu'il s'agit de l'établissement de liaisons chimiques : si on considère la réaction d'hydrogénation sur platine, la molécule gazeuse de dihydrogène est dissociée et des liaisons H-Pt se forment.
4. La transformation représente l'acte chimique désiré : la compréhension de cet acte élémentaire nécessite l'identification des intermédiaires. Dans l'exemple simple de l'hydrogénation catalytique des alcènes sur platine, seule la molécule de dihydrogène est chimisorbée, l'autre réactif restant dans la phase fluide. Le cas se complique quand les deux molécules sont absorbées sur le catalyseur ; il faut alors considérer les différents sites actifs possibles et l'intervention des méthodes de modélisation est indispensable.
5. Désorption du (ou des) produit (s) des sites actifs.
6. Diffusion dans les pores jusqu'à la frontière du grain.
7. Diffusion externe à travers la couche gazeuse qui entoure le grain.

Les caractéristiques physiques essentielles des solides employés en catalyse hétérogène sont le volume poreux, la répartition des pores et la surface spécifique. Ces grandeurs sont mesurées expérimentalement à partir des isothermes d'adsorption de l'azote.

*N : nombre d'Avogadro ; a_m : surface occupée par une molécule adsorbée ; V_M : volume d'une mole d'adsorbat ; m : masse de solide utilisé pour l'adsorption ; V_m : volume adsorbé nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat sur toute la surface.

*Définition de la surface spécifique :

$$S_g = N \frac{V_m a_m}{m V_M}$$

Pour l'azote : $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ la température d'adsorption est 77 K.

La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité ; les fabricants et utilisateurs évaluent ces grandeurs par des tests représentatifs du procédé industriel. L'activité est estimée à partir des courbes d'évolution du taux de conversion en

fonction du temps de travail. La sélectivité est en fait le caractère primordial du choix du catalyseur. En effet, il est rare qu'une transformation ne mène qu'à un seul produit ; les réactions secondaires imposent la mise en œuvre de procédés de séparation très coûteux économiquement et écologiquement. La sélectivité est chiffrée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif.

La connaissance des mécanismes est ici importante pour connaître l'origine des produits indésirables (transformation directe du réactif, réaction secondaire du produit sur le réactif, sur le catalyseur, ...) et agir sur les conditions opératoires pour trouver le meilleur compromis. Enfin la stabilité, c'est-à-dire la durée de vie d'un catalyseur détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau [8].

IV.2 Désactivation :

Le catalyseur peut perdre son activité ou sa sélectivité pour plusieurs raisons.

a. Empoisonnement

Le poison du catalyseur est une impureté présente dans la charge d'alimentation qui réduit son activité. Il s'adsorbe sur les sites actifs du catalyseur et, s'il n'est pas adsorbé fortement, il se désorbe lentement lorsqu'il est supprimé du courant de l'alimentation gazeux. Le phénomène est alors temporaire. L'effet devient permanent lorsque l'adsorption est forte. Par exemple, au cours de la réaction d'hydrogénation, le catalyseur métallique peut être empoisonné par l'adsorption de composés sulfurés. On peut accélérer la désorption en convertissant ces composés en sulfure d'hydrogène H_2S par réaction avec l'hydrogène [4].

Si le produit d'une réaction est fortement adsorbé, on dit que la réaction est auto-empoisonnée ou auto-inhibée.

Le poison peut affecter une étape de la réaction plus que les autres, ainsi, la sélectivité d'une réaction voulue peut-être améliorée par l'addition volontaire de poisons.

b. Encrassement

L'encrassement (fouling) décrit un blocage physique des sites, tel que le dépôt de poussière ou de Coke. Dans ce dernier cas, l'activité peut être restaurée en brûlant le coke : c'est la régénération du catalyseur.

c. Réduction de l'aire active par frittage des particules

Le frittage (sintering) est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active du catalyseur. Il se traduit par une migration des petites cristallites métalliques qui se rassemblent en cristaux de taille supérieure (diminution de la dispersion).

d. Perte des espèces actives

Les espèces actives peuvent se convertir en d'autres espèces moins actives ou moins sélectives, comme dans le cas des oxydes mixtes utilisés pour les réactions d'oxydation. Un oxyde mixte peut parfois se décomposer pour donner d'autres espèces moins actives, par la perte de certains éléments par vaporisation [4].

D'une certaine manière, l'activité diminue lorsqu'un catalyseur amorphe se cristallise. Un catalyseur métallique supporté peut perdre son activité également en se transformant en alliage avec les impuretés métalliques, ou par interaction avec le support. Par exemple, le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ peut se convertir en aluminat de nickel Al_2NiO_4 .

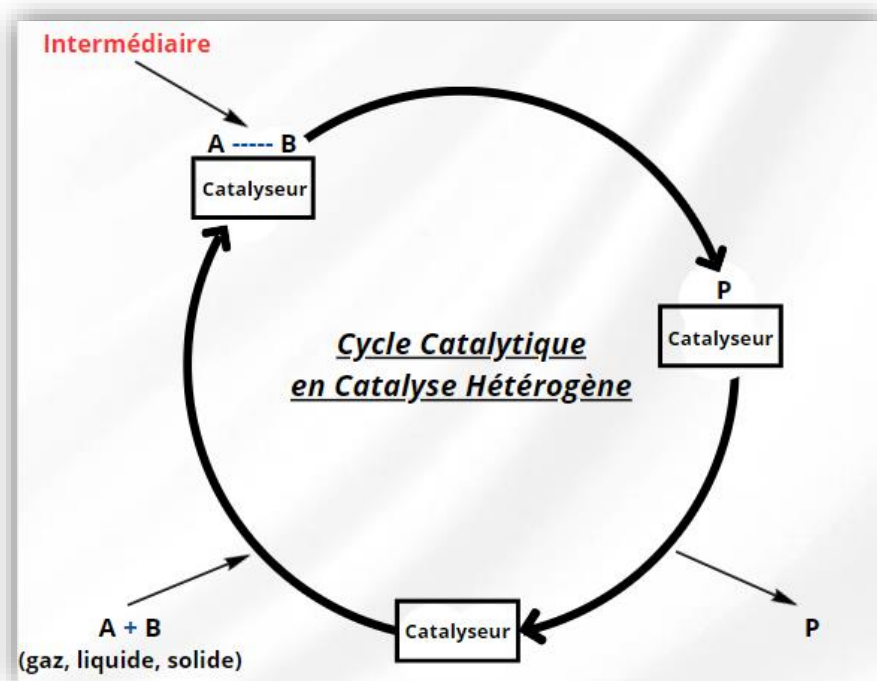


Fig IV.1 Cycle Catalytique et Catalyse Hétérogène [4]

Dans le chapitre suivant la régénération du catalyseur est présentée.

Chapitre V :

Régénération des Catalyseurs

Chapitre V : Régénération des Catalyseurs

La protection du catalyseur est l'une des préoccupations importantes sur les unités industrielles du fait du prix élevé du catalyseur et de sa susceptibilité à une détérioration irréparable en cas d'erreur de fonctionnement.

L'opération de la régénération du catalyseur est nécessaire lorsque le catalyseur présente une dégradation de ces performances (ex : dû à un dépôt de coke (perte d'activité)).

Quand les performances atteignent un niveau inacceptable (température maximal), Le produit conforme aux spécifications n'est plus possible, par exemple, la production d'hydrogène, le rendement en aromatiques et le rendement en reformat liquide.

La perte de charge à travers le lit catalytique devient trop élevée durant le fonctionnement normal à cause de dépôts sur le système des pores du catalyseur.

Il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer, au moins partiellement, ses performances initiales. La régénération demandera toujours une quantité substantielle d'oxygène, même après de courtes périodes sur le flux de catalyseur. Les dépôts de carbone sur le catalyseur varieront entre 5 et 25 % pds.

Pendant la régénération du catalyseur, il y a quatre paramètres majeurs du processus qui affecteront le résultat de la régénération :

- La pression.
- Température.
- La vitesse spatiale.
- La teneur en oxygène.

La régénération est faite :

- Soit cyclique grâce à un réacteur supplémentaire dans les procédés à régénération fréquente.
- Soit en discontinu, en arrêtant l'installation, dans les procédés semi régénératifs après une durée de fonctionnement qui peut être de 2 à 3 mois.
- Le procédé à lit circulant est effectué de façon continue.

Exemple : Catalyseur du reforming catalytique

Le catalyseur du reforming est hétérogène et se compose d'un matériau de support de base (généralement Al_2O_3) sur lequel les métaux catalytiquement actifs sont placés. Le catalyseur bimétallique contient du platine et un deuxième métal, le rhénium, pour répondre à l'augmentation des exigences de sévérité (pression plus basse, indice d'octane plus élevé), et présenter une amélioration considérable de l'activité et de la stabilité du catalyseur.

Le Platine est considéré pour servir de site catalytique pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation et l'alumine chlorée fournit un site acide pour les réactions d'isomérisation, de cyclisation et d'hydrocraquage.

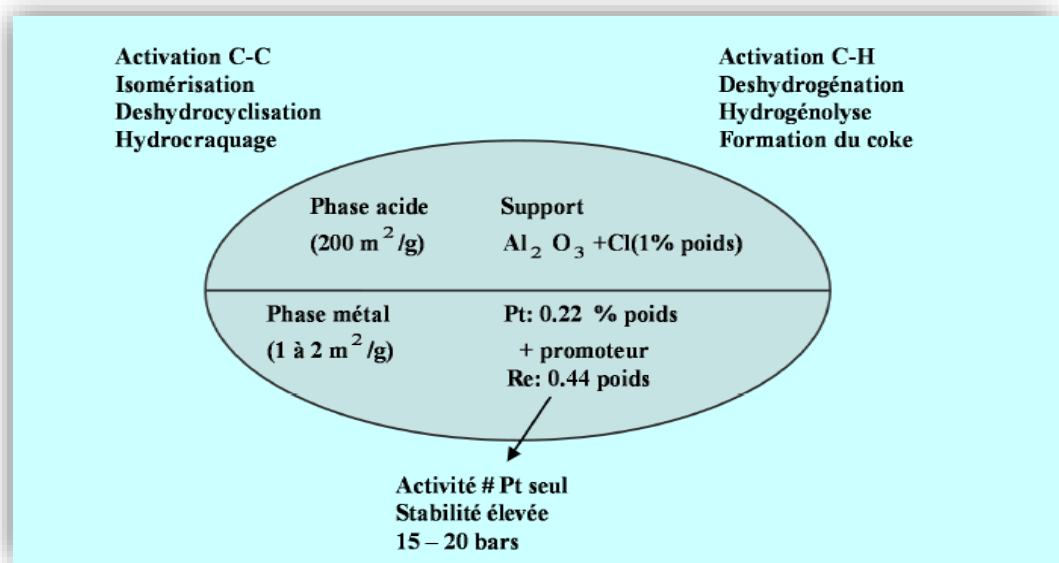
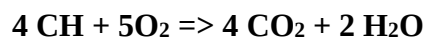


Fig V.1 Catalyseur bi-fonctionnel du reforming catalytique

Le procédé de régénération du catalyseur du reforming suit les étapes suivantes :

- Arrêt de l'unité du reforming
- Combustion :

C'est l'élimination par combustion du coke déposé sur la surface du catalyseur caractérisée par la réaction suivante :



- Oxychloration :

Le but de cette phase de l'oxychloration, est de redisperser les métaux précieux (Pt, Rh) sur la surface de l'alumine Al_2O_3 afin de restaurer l'activité initiale de la fonction Hydro - déshydrogénant du catalyseur.

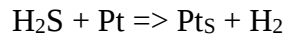
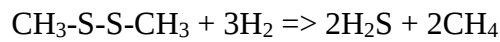
➤ Réduction

L'étape de réduction a pour but la transformation des oxychlorures de platine redispersés à la surface de l'alumine pendant l'oxychloration en platine métallique (redispersion initiale du métal). Cette transformation est réalisée par la réaction chimique suivante qui consomme de l'hydrogène (pur) comme réactif et produit aussi de l'eau :



➤ Sulfuration.

Presulfiding du catalyseur c'est l'étape de l'injection du DMDS (Disulfure de diméthyle) qui vient juste après l'étape de réduction qui se traduit par les réactions chimiques suivantes :



Cette étape est nécessaire pour diminuer temporairement la trop forte activité des métaux (Pt, Rh) qui ont été formés durant la phase de réduction.

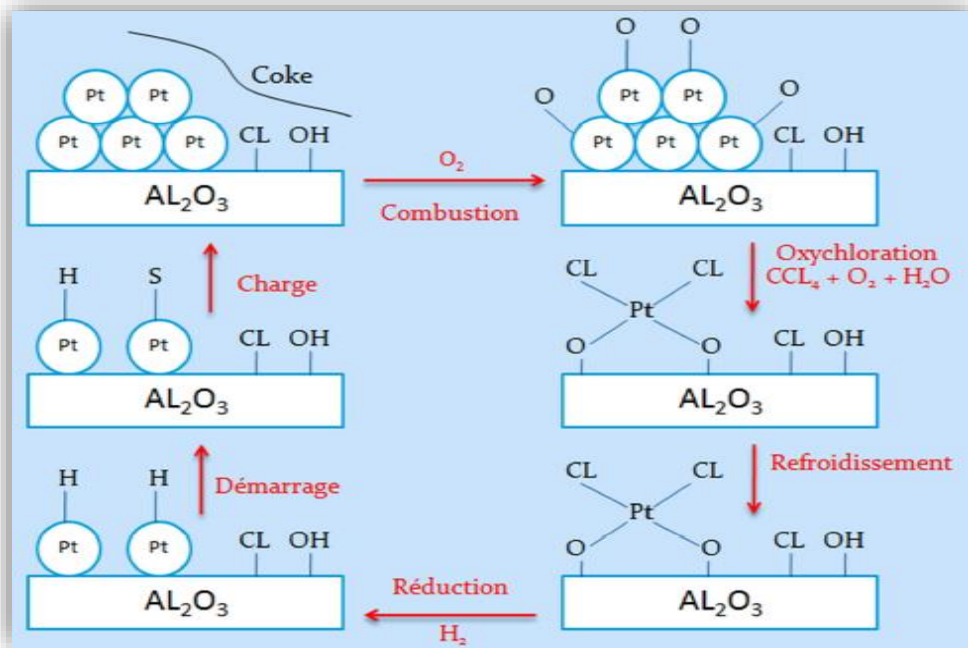


Fig V.2 Cycle activation - régénération

Dans le dernier chapitre, la citation des principaux procédés industriels de catalyse hétérogène.

Chapitre VI :

Procédés industriels de
catalyse hétérogène

Chapitre VI : Procédés industriels de catalyse hétérogène

Les catalyseurs des grands procédés industriels sont présentés comme suit :

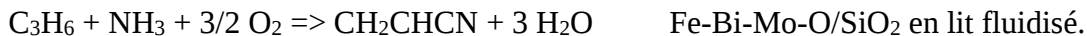
VI.1 Réactions d'oxydation

Ces réactions d'oxydation comprennent des oxydations simples, ménagées sélectives (éthylène), des déshydrogénations (butène) et des ammoxydations (avec NH_3). Les catalyseurs sont principalement des oxydes mixtes et des métaux précieux [4].

➤ Oxydation ménagée du propylène en acroléine qui est ensuite oxydée en acide acrylique utilisé en polymérisation :



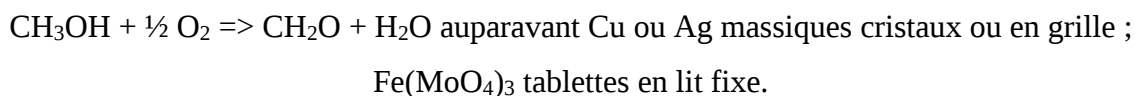
➤ Ammoxydation du propylène en acrylonitrile (polymères) :



➤ Oxydation ménagée de l'éthylène en oxyde d'éthylène (synthèse de l'éthylène glycol) :



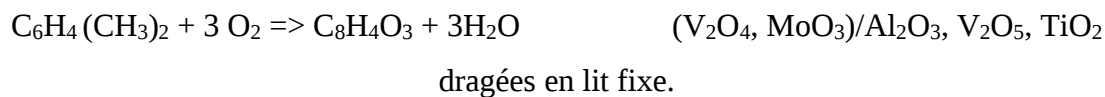
➤ Oxydation ménagée du méthanol en formaldéhyde (résines) :



➤ Déshydrogénation du butène en butadiène, de l'éthylbenzène en styrène :



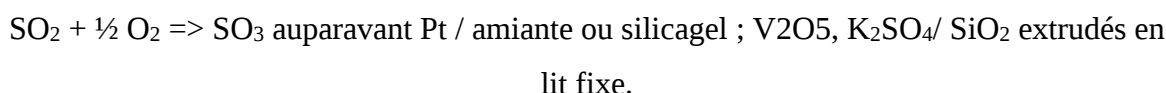
➤ Oxydation ménagée du benzène en anhydride maléique, de l'o-xylène en anhydride phtalique :



➤ Synthèse de l'acétate de vinyle (polymères) :



➤ Synthèse de l'acide sulfurique :



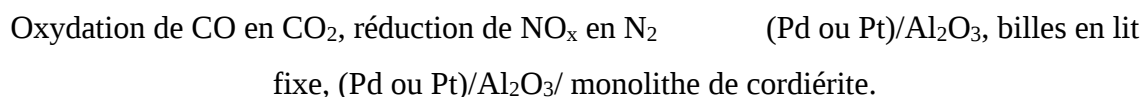
➤ Synthèse de l'acide nitrique :



➤ Synthèse de l'acide cyanhydrique :



➤ Pots catalytiques :



➤ Récupération du chlore après chloration d'hydrocarbures :

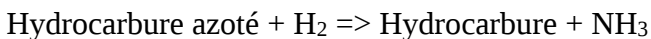
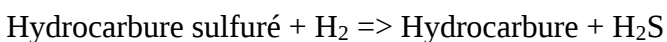


VI.2 Raffinage du pétrole

➤ Craquage catalytique (décomposition des hydrocarbures lourds en fractions de plus faible poids moléculaire) auparavant silice-alumine, zéolithes, « réacteur riser ».

➤ Reformage catalytique (isomérisation, cyclisation sans changement notable du poids moléculaire) : catalyseur bi-fonctionnel (Pt ou Pt-Re)/(Al₂O₃ + chlorure) extrudés en lit fixe.

- Isomérisation Pt/ (silice-alumine, zéolithes) extrudés en lit fixe.
- Hydrocraquage (sous forte pression d'hydrogène) métaux / zéolithes en lit fixe.
- Hydrosulfuration, Hydrodéazotation, Hydrotraitements :



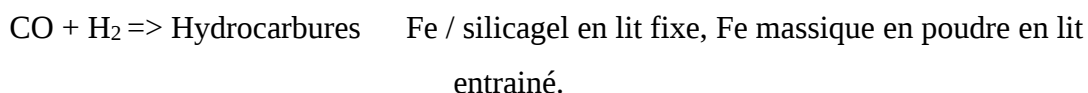
Sulfures bimétallique (Mo, W + Ni, Co)/ Al_2O_3 , extrudés en lit fixe.

VI.3 Pétrochimie et autres grands procédés :

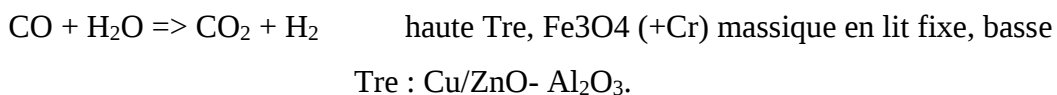
- Reformage à la vapeur :



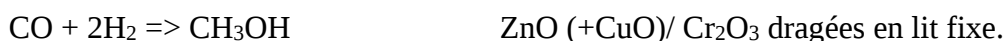
- Procédé Fisher-Tropsch :



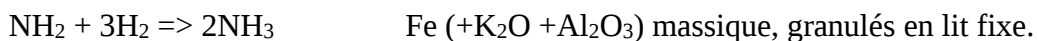
- Conversion du gaz à l'eau :



- Synthèse du méthanol :



- Synthèse de l'ammoniac :



VI.4 Protection de l'environnement :

- Traitement des gaz d'échappement

Réduction catalytique sélective :



Conclusion générale

Conclusion Générale

La catalyse hétérogène est une science qui englobe un grand nombre de disciplines et fait donc appel à des compétences multiples : la chimie du solide et la chimie des solutions pour le procédé de synthèse des catalyseurs, la chimie organique et le génie chimique en ce qui concerne le procédé catalytique. Elles participent, en prenant en compte les exigences de la phase gaz réactive, à la conception et à la réalisation des solides catalytiques massiques ou supportés et, dans ce dernier cas, à l'adaptation du support à la phase active ou réciproquement.

L'étudiant comme le chercheur industriel qui est sollicité aujourd'hui par les perspectives d'amélioration de procédés catalytiques existants ou de mise en place d'étapes catalytiques dans des voies de synthèse de molécules bien connues fait largement appel à cette multidisciplinarité pour comprendre et améliorer le fonctionnement des catalyseurs dont il a la charge.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Lynch, Jhon. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, 2001.
- [2] Delmon, Bernard. *Introduction à la cinétique hétérogène*. No. 15. Editions Technip, 1969.
- [3] Le page, J. F. *Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip, 1978.
- [4] Scacchi Gerard, Bouchy Michel, Foucaut Jean-François, Zahraa Orfan, Fournet René. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
- [5] Marcilly, Christian. « *Catalyse acido-basique 'application au raffinage et à la pétrochimie* ». Publication de l'institut français du pétrole (2003).
- [6] Ralph G. Pearson, " *Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles*", Journal of Chemical Education, n° 45, 1968, p 581-586.
- [7] Bordes-Richard, Élisabeth, l'actualité chimique - janvier 2015 - n° 392, Les fiches « Un point sur » de la Société Française de Chimie.
- [8] Koller, Emilian. *Génie Chimique : Aide-mémoire*. Dunod, 2010
- [9] Jaeger, Philippe. *Préparation de catalyseurs supportés. Preparation of supported catalysts*. In: Sciences Géologiques. Bulletin, tome 46, n°1-4, 1993. Minéraux finement divisés. pp. 281-289.
- [10] Wikipedia, l'Encyclopédie libre.

يساعد هذا الملخص الدراسي حول "تطبيق المواد في تحفيز التفاعل الكيميائي" على فهم جميع جوانب الحفازات غير المتجانسة، بما في ذلك التحضير، التوصيف، الشكل، الاستخدام وإعادة التجديد، مما يغطي كامل دورة حياة الحفاز.

ويقدم، وفقاً للمناهج الرسمي، تعريفات ومراجعات حول الحفازات وتطبيقاتها في الكيمياء الحيوية. ويتناول بعد ذلك التحضير وتقنيات التوصيف للحفازات غير المتجانسة، بالإضافة إلى تشكيلها وتنشيطها. ويتم مناقشة ظواهر إزالة النشاط وطرق تجديدها قبل ختامه بمراجعة للعمليات الصناعية الرئيسية للحفازات غير المتجانسة.

ويعد هذا الوثيقة نتيجة للأبحاث المرجعية والعمل التطبيقي على مدى السنوات الأخيرة.

This course handout on "Application of Catalytic Materials to Chemical Reaction" enables an understanding of all facets of heterogeneous catalysis: preparation, characterization, shaping, use, regeneration - covering the entire catalyst lifecycle.

It provides, in accordance with the official curriculum, definitions and reviews of catalysis and its applications in materials chemistry. Subsequently, it addresses the preparation and characterization techniques of heterogeneous catalysts, as well as their shaping and activation. Deactivation phenomena and methods for regeneration are discussed before concluding with a review of the principal industrial processes of heterogeneous catalysis.

This document is the result of bibliographic research and applied work over recent years.