

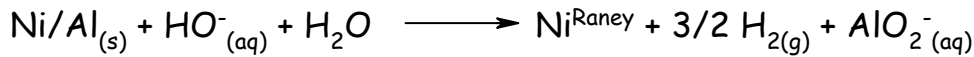
5 – Catalyseurs : synthèses, propriétés, performances



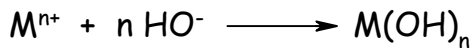
5-1. Types de catalyseurs - préparation

➤ Catalyseurs massifs

métaux finement divisés (Ni Raney)



oxydes métalliques, matériaux supportés (silice, alumine, charbon actif,...)



formation d'hydroxyde

Catalyse acide :

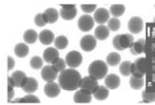
amas polymériques réticulés



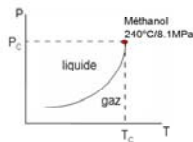
CNTP

Catalyse basique :

particules denses (10-100nm)



Silice colloïdale Stöber



conditions supercritiques

précipitation

séchage

calcination

➤ Catalyseurs supportés

Méthode d'imprégnation est la plus répandue

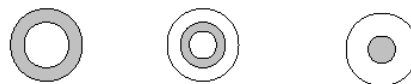
imprégnation : composés actifs = anions instables thermiquement (nitrates, acétates, carbonates, hydroxydes) en solution

le support poreux est immergé dans la solution dans des conditions précises de concentrations, température, temps, ...

■ phase active
□ support



temps d'imprégnation croissant →



[acide citrique] croissante →

séchage : la vitesse de séchage dépend fortement de la température et du gaz utilisé. détermine la distribution du composé actif (métal) sur la particule



vitesse de séchage croissante →

calcination : chauffage en atmosphère oxydante ($T < T_{\text{utilisation du catalyseur}}$).

processus pouvant avoir lieu qui altèrent le catalyseur : cristallisation de zones amorphes, frittage, modification de la structure des pores et des propriétés mécaniques ...

Propriétés d'un bon catalyseur

activité : capable d'accélérer les réactions désirées
mesure la vitesse de réaction(s) en présence de catalyseur

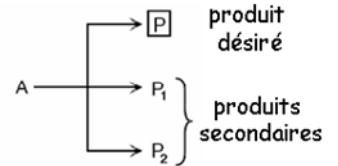
activité ↗
quantité catalyseur ↘

$$A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{S_{BET} \times t} \quad [\text{mol.m}^{-2}.\text{temps}^{-1}]$$

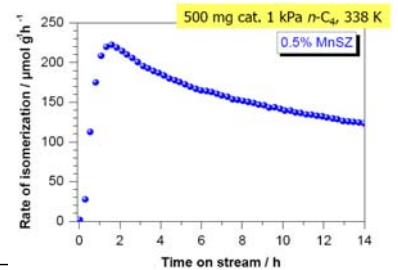
sélectivité : accélère uniquement la réaction désirée
fraction du réactif A converti en produit voulu P

sélectivité ↗
purification ↘

$$S_P = \frac{n_P V_A}{(n_{A,0} - n_A) V_P} \quad [\%]$$

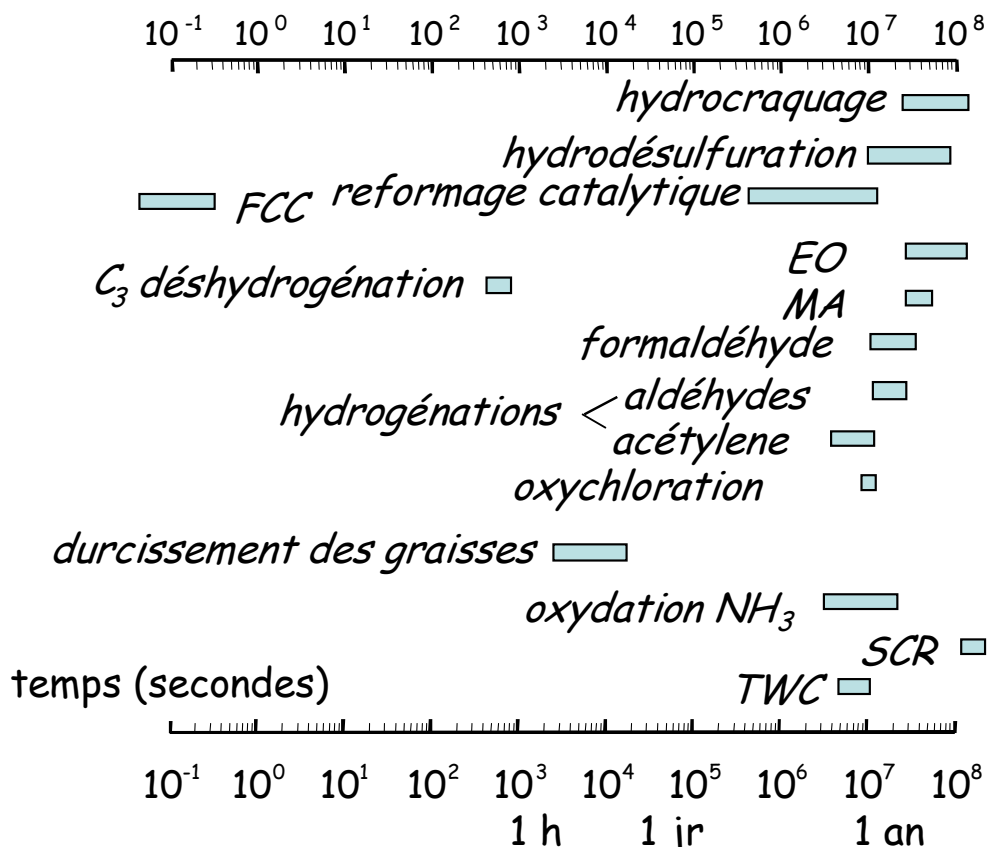


stabilité : résiste à la désactivation
mesure du taux de désactivation, temps de vie



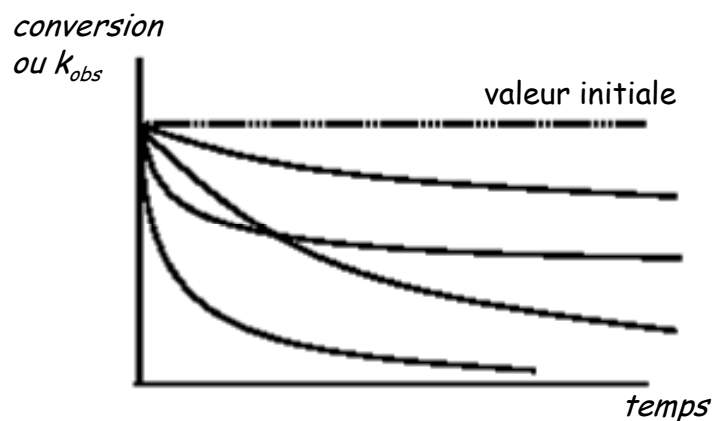
Actuellement : utiliser les matières premières et l'énergie
à bon escient... ⇒ optimisation des procédés actuels
sélectivité > stabilité > activité

Echelle de stabilité des catalyseurs



Analyser et quantifier la stabilité

désactivation suivie par la mesure de l'activité ou de la sélectivité = $f(t)$



k_{int} constante de vitesse intrinsèque

$S = S^0 (1 - \alpha)$ α fraction de sites empoisonnés

η facteur d'efficacité du catalyseur

$$k_{obs} = k_{int} S \eta$$

$$F = \frac{v_{désact.}^{obs}}{v_0^{obs}} \approx (1 - \alpha) \frac{\eta_{désact.}}{\eta_0} \quad \text{fraction d'activité initiale}$$

5-2. Types de désactivation des catalyseurs

empoisonnement : forte chimisorption d'une impureté de la charge



chimisorbant fort

Bases

- H_2S sur Ni
- NH_3 sur Si-Al, zéolites

'composés toxiques'
(paire libre)

- Fe sur Cu
- Fe sur Si-Al
(dans les tubes)

- acétylènes
- diènes

metal ou ion

- Cu sur Ni
- Ni sur Pt

- Pb ou Ca sur Co_3O_4 (alliage)
- Pb sur Fe_3O_4

accélérateur
de frittage

- H_2O (Al_2O_3)
- Cl_2 (Cu)

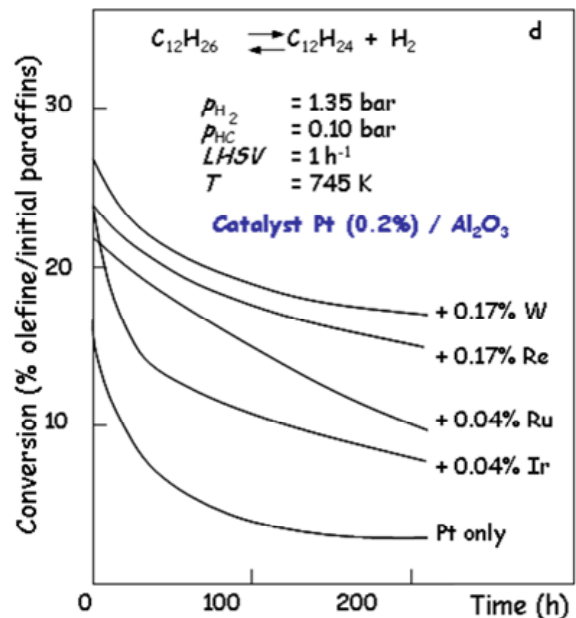
producteur de
produits de
grandes masses,
coke, ...

encrassement (*fouling*) : réactions secondaires des réactifs ou des produits, formation de coke, auto-empoisonnement



Précurseurs du coke : structures aromatiques très condensées, avec peu d'hydrogène ($\text{H/C} < 1$), acétylènes polymérisés et déshydrogénés, oléfines

désactivation due au dépôt de coke



frittage (*sintering*) : dégradation thermique, perte de la surface active, évaporation
procédé graduel ou massif, irréversible et non régénérable

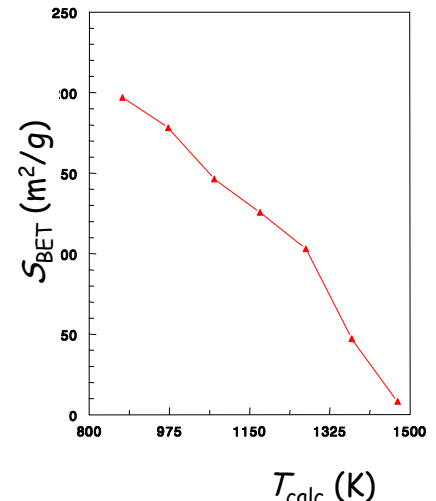
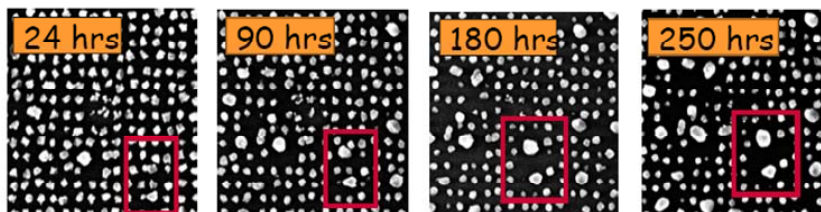


Perte de la surface active par croissance cristalline (support, phase active)

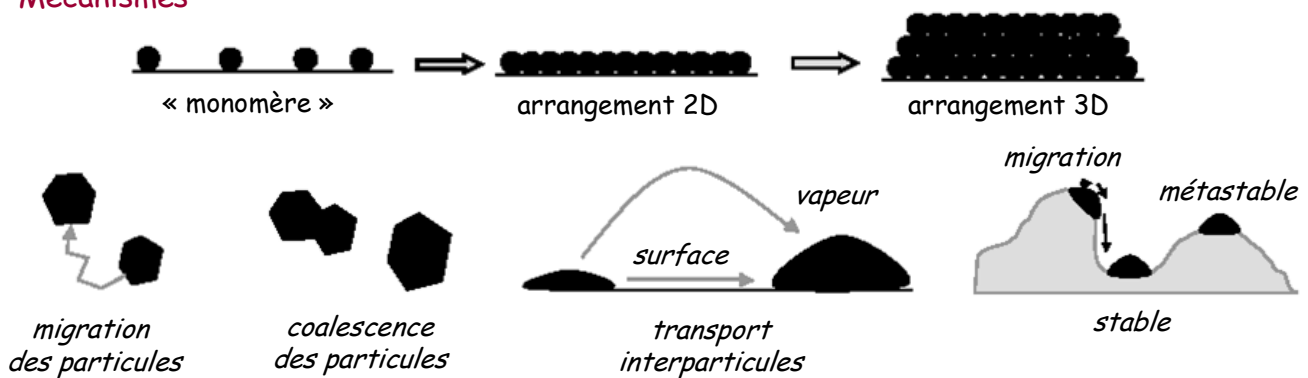
Due à un échauffement local

réduction de surface active de l'alumine

réseau Ag dopé Cs à 270°C (TPN)



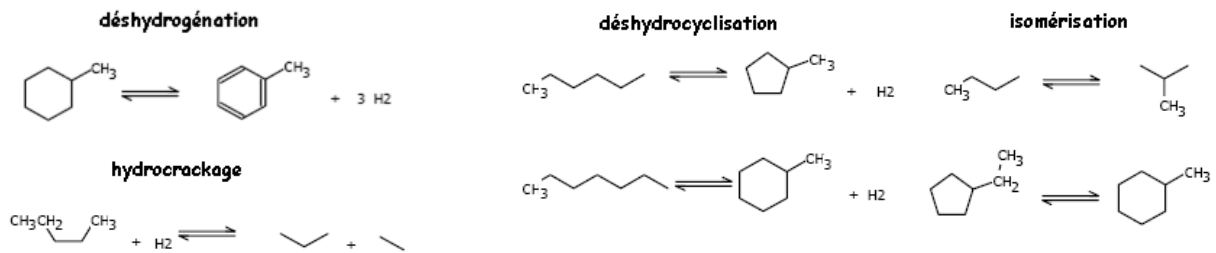
Mécanismes



Le frittage dépend de la fusion

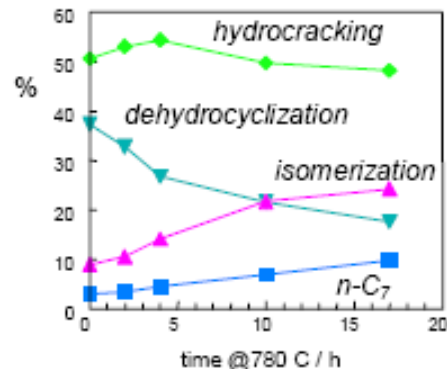
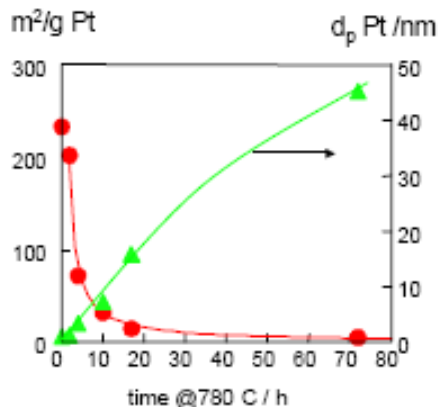
	$T_{melting}$	$T_{Hüttig}$	T_{Tamman}
Al_2O_3	2318	695	1159
Cu	1356	407	678
CuO	1599	480	800
$CuCl_2$	893	268	447

Exemple de frittage : reformage du *n*-heptane

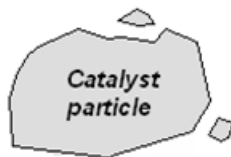


Catalyseur multifonctionnel :

- **platine** et/ou **rhénium** $\Rightarrow$ fonction d'hydrogénation/déshydrogénation
- supporté sur **alumine γ** ou **silice-alumine**, $\Rightarrow$ fonction acide



dommages mécaniques



usure, abrasion = perte du catalyseur
 perte de surface spécifique par écrasement irréversible

Pendant le transport, le stockage, l'emballage, l'utilisation :

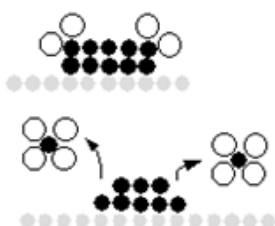
- remplissage et vidange des tonneaux et des réacteurs
- dans le réacteur : poids de la colonne de particules
- usure dans les systèmes en mouvement

Pendant le démarrage ou l'arrêt du procédé :

- variations de température
- transformations chimiques

corrosion/lessivage

dissolution du catalyseur dans le milieu réactionnel



- Alumine se dissout à pH > 12 et pH < 3,
- sulfuration des oxydes en présence de H₂S

Améliorer la stabilité du catalyseur

1. Comprendre les causes de la désactivation

2. Prendre des mesures logiques concernant

- le catalyseur

améliorer la phase active ou le support

optimiser la texture

réduire le frittage

rendre le catalyseur plus résistant à l'usure, sans modifier son activité

- le réacteur et le procédé

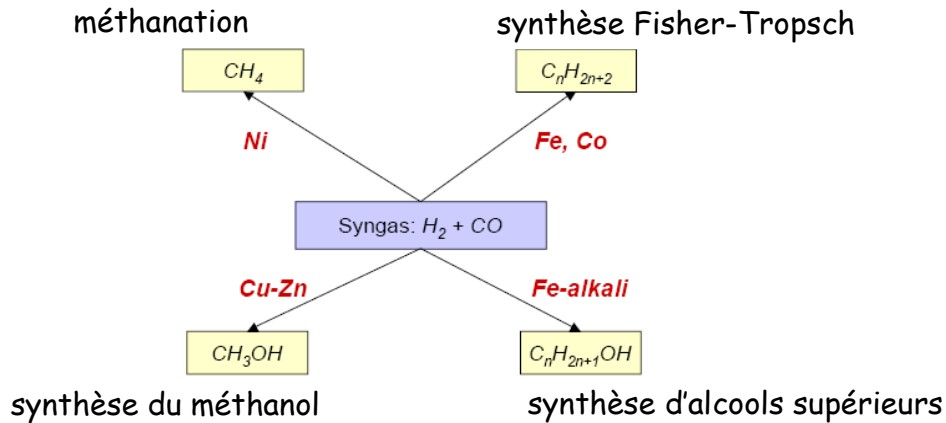
Echelle de temps	Réacteur/procédé type
<i>années</i>	réacteur à lit fixe ; pas de régénération
<i>mois</i>	réacteur à lit fixe ; régénération pendant l'arrêt du réacteur;
<i>semaines</i>	réacteur à lit fixe en mode balancier; réacteur à lit ouvant
<i>jours - minutes</i>	réacteur à lit fluide, réacteur à slurry (suspension de particules dans un liquide) ; régénération continue
<i>secondes</i>	réacteur à flux entraîné ; régénération continue

- les "bonnes habitudes" de l'ingénieur...

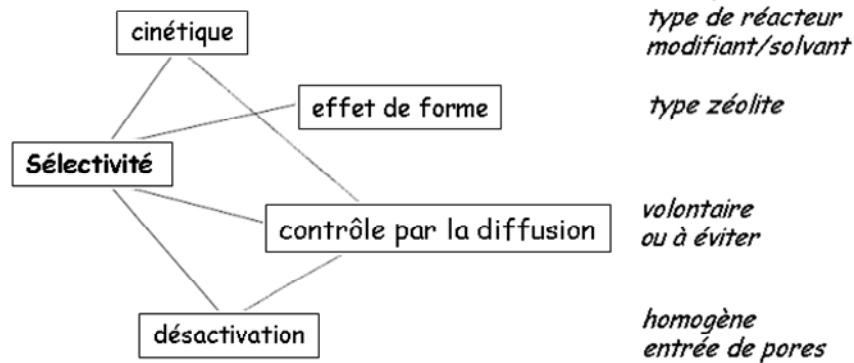
- Purification des matières premières pour ôter les poisons
- Optimisation des conditions expérimentales
- Optimisation des conditions en fonction du rapport temps/flux

5-3. Paramètres de la sélectivité

Catalyseur :

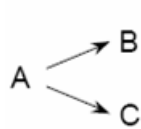


Réaction :



Paramètres de la sélectivité : cinétique, type de réaction

1. Réactions parallèles (compétitives)



Équations de vitesse $v_B = k_B c_A^n$ $n = m \Rightarrow$ pas sélectif

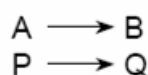
$$v_C = k_C c_A^m$$

Sélectivité cinétique $S = \frac{k_B}{k_C}$

contrôle diffusif :
très pénalisant pour la réaction
d'ordre le plus élevé

Sélectivité de vitesse $\frac{v_B^{app}}{v_C^{app}} = \frac{J_B}{J_C} \Big|_{x=L}$

2. Réactions indépendantes empoisonnement mélanges d'hydrogénation



Équations de vitesse $v_B = k_B c_A$ 1^{er} ordre
 $v_Q = k_Q c_P$ diffusivités ~

Sélectivité de vitesse, cas limites :
1. contrôle cinétique $\frac{v_B^{app}}{v_Q^{app}} = \frac{k_B c_A^b}{k_P c_P^b} = S \frac{c_A^b}{c_P^b}$

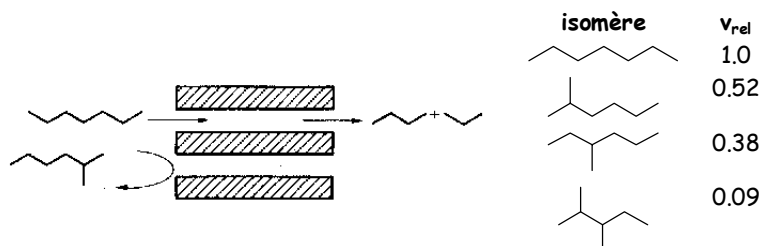
contrôle diffusif :
défavorise toujours la sélectivité

2. contrôle diffusif $\frac{v_B^{app}}{v_Q^{app}} = \frac{\sqrt{k_B c_A^b}}{\sqrt{k_P c_P^b}} = \sqrt{S} \frac{c_A^b}{c_P^b}$

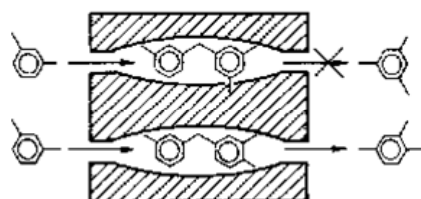
Paramètres de la sélectivité : effet de forme, type de zéolite

Taille des pores proportionnelle aux dimensions moléculaires
 ⇒ difficile pour les molécules très ramifiées ou massives

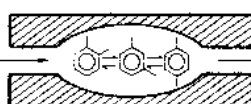
- *sélectivité sur le réactif :*



- *sélectivité sur l'état de transition :*
 eg. les composés *cis* vs composés *trans* dans les zéolites β



- *sélectivité sur le produit :* CH3OH + c1ccccc1 → c1ccccc1CO



isomère	AlCl ₃ /HCl	ZMS-5
<i>p</i> -	34.0	96.7
<i>m</i> -	55.1	3.3
<i>o</i> -	10.9	0

- *sélectivité sur l'adsorption : hydrophile/hydrophobe*

Paramètres de la sélectivité : effet de la désactivation

Empoisonnement : n'affecte pas l'accès au catalyseur

Uniforme : diminue l'activité
 contrôle cinétique

*sélectivité équivalente
 ou meilleure*

Entrée de pores : résistance à la diffusion augmente
 réaction la + rapide est la + affectée

sélectivité diminue

Encrassement : peut affecter l'accès au catalyseur ($D_{eff} \downarrow$)

Uniforme : diminue l'activité
 contrôle diffusif ou cinétique

sélectivité ?

Entrée de pores :

sélectivité diminue