



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : **J1250 V2**

Date de publication :
10 décembre 2004

Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs

Cet article est issu de : **Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique**

par **Michel GUISET, Claude NACCACHE**

Résumé Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories : la catalyse homogène lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel et la catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est solide. Cet article est une introduction à la catalyse hétérogène, il en présente les différents aspects, reprend les principes de la chimisorption et de l'activité catalytique, puis les propriétés catalytiques. Il s'attarde ensuite sur l'établissement des équations cinétiques des réactions de catalyse hétérogène. Pour terminer, le difficile choix des catalyseurs est traité.

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **02/07/2018**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.2.118**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Catalyse hétérogène

Mode d'action des catalyseurs

par **Michel GUISET**

Professeur à l'Université de Poitiers
Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (UMR CNRS 6503)

et **Claude NACCACHE**

Directeur Émérite CNRS
Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne

1. Caractéristiques générales.....	J 1 250 — 2
1.1 Qu'est-ce qu'un catalyseur ?.....	— 2
1.2 Catalyse homogène et catalyse hétérogène	— 3
1.3 Analyse du cycle catalytique	— 3
1.4 Commentaires.....	— 5
2. Propriétés physiques des catalyseurs	— 5
2.1 Mesure de la surface spécifique S_g	— 5
2.2 Caractérisation de la porosité.....	— 5
3. Chimisorption et activité catalytique	— 6
3.1 Force d'adsorption et activité catalytique. Principe de Sabatier	— 6
3.2 Classification des catalyseurs.....	— 6
3.3 Dénombrement des sites actifs [3] [10]	— 7
4. Propriétés catalytiques et leur caractérisation	— 7
4.1 Méthodes de caractérisation	— 7
4.2 Mesure de l'activité en réacteur isotherme à lit fixe	— 8
4.3 Sélectivité [11].....	— 9
4.4 Stabilité. Durée de vie d'un catalyseur	— 10
5. Équations cinétiques des réactions de catalyse hétérogène	— 10
5.1 Vitesse des étapes élémentaires	— 11
5.2 Équation de la vitesse de la réaction	— 11
6. Préparation et mise en œuvre des catalyseurs	— 12
6.1 Choix du catalyseur.....	— 12
6.2 Élaboration des catalyseurs.....	— 12
6.3 Réacteurs catalytiques industriels [2] [3].....	— 13
Pour en savoir plus	Doc. J 1 250

Sans la catalyse hétérogène, notre société technologique, construite sur le pétrole, ne serait pas ce qu'elle est. Plus de 80 % des molécules de pétrole rencontrent un catalyseur dans les raffineries, se transformant en combustibles, carburants et grands intermédiaires de la chimie. Si cette participation de la catalyse hétérogène dans les procédés de conversion du raffinage et de la pétrochimie est essentielle, son rôle ne s'arrête pas là. La catalyse hétérogène est impliquée dans d'autres procédés industriels, nombreux et variés, allant de la chimie minérale à la synthèse de composés très élaborés de la chimie fine, de molécules médicamenteuses, etc., et au traitement des rejets polluants. Soulignons qu'à l'objectif initial de développement de procédés économiquement plus rentables s'est superposé celui d'une production plus respectueuse de l'environnement : procédés plus sobres en énergie et matières premières, diminution des rejets polluants, etc.

La catalyse hétérogène est un domaine pluridisciplinaire nécessitant des connaissances sur les catalyseurs solides, allant de leur préparation à leur caractérisation (en particulier celle de leur surface), mais aussi sur les réactions : cinétique et mécanismes et leur mise en œuvre. Cet article, qui présente de façon succincte ces divers aspects, ne peut donc constituer qu'une première approche de ce thème à la fois passionnant et économiquement essentiel qu'est la catalyse hétérogène.

Un second article [J 1 255] présente les principales applications industrielles de la **catalyse hétérogène**. Il décrit les catalyseurs et les procédés mis en œuvre dans l'industrie du pétrole, des grands intermédiaires chimiques, dans la post-combustion automobile, etc.

1. Caractéristiques générales

1.1 Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur est une substance, solide, liquide ou gaz, qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux.

Le catalyseur ouvre donc à la réaction un **chemin nouveau, plus facile** (l'activation nécessaire est plus faible (figure 1 a)), **cycle** ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaison catalyseur-réactifs, de transformation des espèces produites et de régénération du catalyseur (figure 1 b).

■ Cette définition appelle quelques commentaires.

- Le catalyseur ne figurant pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère ne modifie pas ses caractéristiques thermodynamiques. Il ne peut donc rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible dans les conditions choisies. Une autre conséquence importante du point de vue pratique est **qu'un catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible est aussi catalyseur de l'étape inverse** (un catalyseur d'hydrogénation est aussi catalyseur de déshydrogénation, etc.).

- Dans les conditions opératoires choisies, le (ou les) réactif(s) peut(vent) fréquemment subir plusieurs transformations thermodynamiquement possibles.

Exemple : l'isopropanol pourra se déshydrater en propène, se déshydrogéner en acétone, etc.

Un catalyseur n'augmente pas la vitesse de toutes ces transformations mais spécifiquement l'une d'entre elles :

Exemple : un catalyseur acide tel que l'alumine favorisera la déshydratation de l'isopropanol, un métal tel que le cuivre sa déshydrogénation.

Cet effet **orienteur** est souvent aussi important que l'effet **accélérateur**.

- Bien que le catalyseur n'apparaisse pas dans les produits finaux, sa **durée de vie** n'est pas illimitée ; en effet, comme on le verra plus loin (§ 4.4), il peut être altéré physiquement ou chimiquement, perdant plus ou moins rapidement son activité.

En résumé, la qualité d'un catalyseur, donc son choix pour une application industrielle, découle de trois propriétés fondamentales : **son activité, sa sélectivité et sa stabilité** [1] [2] [3].

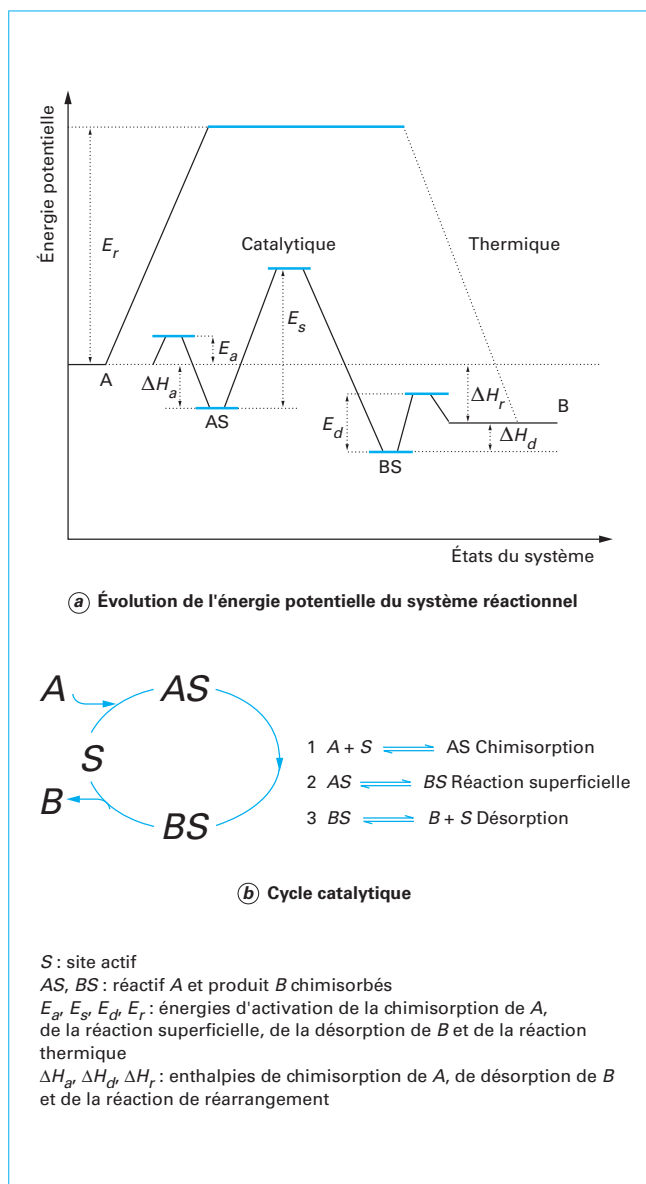


Figure 1 – Réaction de réarrangement $A \rightleftharpoons B$ (exothermique)

1.2 Catalyse homogène et catalyse hétérogène

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (**catalyse homogène**) ou ne l'est pas (**catalyse hétérogène**). Dans ce dernier cas, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit sur la surface du solide. C'est pourquoi les étapes chimiques du cycle catalytique prennent des dénominations spécifiques :

- **chimisorption** ou adsorption chimique pour la combinaison réactif(s) catalyseur (étape 1, figure 1 **b**) ;
- **réaction superficielle** pour la transformation des espèces chimisorbées (étape 2, figure 1 **b**) ;
- **désorption** du produit avec régénération du catalyseur (étape 3, figure 1 **b**).

La chimisorption étant une véritable réaction chimique, seules certaines espèces présentes à la surface du solide catalyseur pourront, de façon adéquate, chimisorber les molécules de réactif ; ces espèces sont appelées **sites actifs**.

La vitesse de la réaction (ou l'activité du catalyseur) qui s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps (exemple : $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ au laboratoire ou $\text{t} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ dans l'industrie) sera donc d'autant plus grande que la surface du catalyseur et la densité des sites actifs sur cette surface seront grandes. Cela explique pourquoi les catalyseurs solides ont des surfaces spécifiques souvent très élevées allant de 50 à $1\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Des surfaces aussi élevées ne peuvent être obtenues que par la création de **pores** au cours de la préparation, la surface externe des particules les plus petites pouvant être utilisées sans s'agglomérer étant inférieure à une dizaine de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La plupart des catalyseurs sont donc des solides **poreux**.

Le fait que la réaction se produise à la surface du solide catalyseur (interface solide-fluide) et non dans le volume d'une phase fluide homogène comme en catalyse homogène complique le cycle catalytique ; celui-ci n'est plus seulement constitué d'**étapes chimiques** comme en catalyse homogène, mais aussi d'**étapes (physiques) de transport** : diffusion des molécules de réactifs vers la surface du catalyseur ou des molécules de produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide. Contrairement aux réactions de catalyse homogène, les réactions de catalyse hétérogène pourront donc être limitées par le **transport de matière**. Des limitations au **transfert de la chaleur** produite à la surface (cas **a** : réactions exothermiques) vers la phase fluide ou de la phase fluide vers la surface (cas **b** : réactions endothermiques) sont également possibles, la température de la surface où se déroule la réaction étant alors plus élevée (**a**) ou plus faible (**b**) que la température de la phase fluide. Ces différences de température, parfois très élevées (exemple : réactions très exothermiques d'oxydation) peuvent affecter de façon dramatique la vitesse de réaction, augmentant (**a**) ou diminuant (**b**) l'effet catalytique apparent.

Les limitations par le transport de matière et de chaleur ont souvent un effet négatif sur l'activité, mais aussi sur la sélectivité et la stabilité des catalyseurs solides ce qui confère un avantage à la catalyse homogène sur la catalyse hétérogène. Cet avantage est toutefois très largement compensé par la séparation facile du catalyseur et du mélange réactionnel et la mise en œuvre aisée de procédés continus.

1.3 Analyse du cycle catalytique

Soit la réaction de réarrangement $A \rightleftharpoons B$ en phase gaz catalysée par un solide poreux. Le cycle catalytique comporte les sept étapes consécutives schématisées dans la figure 2.

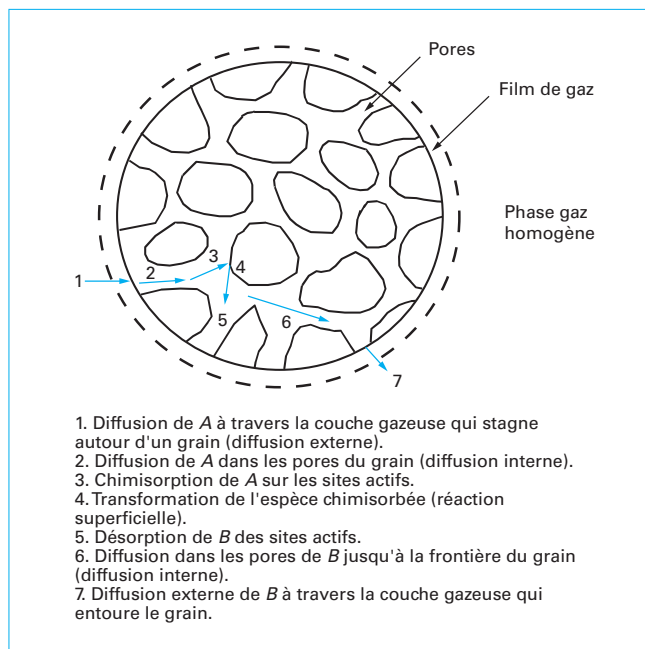


Figure 2 – Étapes physiques (transport) et étapes chimiques du réarrangement de A en B sur un grain de catalyseur poreux

En régime permanent, les vitesses de toutes ces étapes élémentaires sont égales ; cette égalité peut être utilisée pour obtenir l'équation de vitesse globale en terme de température et de concentration dans la phase fluide.

1.3.1 Diffusion des réactifs et des produits

La diffusion tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Les molécules de réactif étant transformées à la surface du catalyseur, c'est sur cette surface que leur concentration sera la plus faible, et inversement pour les molécules de produit. Un courant de diffusion des molécules de réactif de la phase fluide vers la surface, et des molécules de produit de la surface vers la phase fluide, va donc s'établir. Généralement, la plupart des sites actifs sont localisés sur les parois des pores et la diffusion des molécules de réactif (et de produit) s'opère en deux étapes :

- **diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain** : en régime permanent, un gradient de concentration existe au voisinage du grain, l'épaisseur de la couche dans laquelle existent ces gradients dépendant des conditions hydrodynamiques. Selon la loi de Fick, le flux de réactif au travers de cette couche est proportionnel à la différence des concentrations C_b en phase fluide homogène et C_{ext} à la surface externe du catalyseur ;

- **diffusion interne dans les pores du catalyseur** : dans ce cas, le transport des molécules n'est plus seulement régi par les chocs entre molécules (diffusion moléculaire ou de Fick) comme dans le transport externe mais aussi par les chocs des molécules avec les parois des pores (diffusion de Knudsen). L'importance relative de ces mécanismes de diffusion dépend notamment de la taille des pores et de la pression de réactif. La résistance à la diffusion des molécules de réactif dans les pores et leur consommation sur les sites actifs de la surface de ces pores peuvent créer une différence entre les concentrations externe C_{ext} et interne C_{int} .

La diminution de concentration du réactif de la phase fluide vers le centre du grain dépend des valeurs relatives des constantes de vitesse de diffusion et de réaction.

Si les constantes de vitesse de diffusion sont grandes devant la constante de vitesse de la réaction, il n'y aura aucun gradient de concentration :

$$C_{\text{int}} = C_{\text{ext}} = C_b$$

La transformation catalytique est limitée par l'acte chimique (**régime chimique**), les caractéristiques cinétiques (ordre de réaction, énergie d'activation) étant celles de celui-ci.

Si au contraire, la constante de vitesse de la réaction est grande devant l'une ou l'autre des constantes de vitesse de diffusion, la transformation catalytique est limitée par la diffusion interne ou externe (**régime diffusionnel**). Les caractéristiques cinétiques sont alors différentes : ainsi l'énergie d'activation mesurée sera proche de zéro si la réaction est limitée par la diffusion externe ou de la moitié de l'énergie d'activation de l'acte chimique si elle est limitée par la diffusion interne. En régime diffusionnel, la concentration au voisinage des sites actifs C_{int} est inférieure à la concentration en phase fluide C_b et la vitesse est donc plus faible que si les sites opéraient à la concentration C_b . Pour quantifier l'effet des limitations diffusionnelles, on introduit le **coefficient d'efficacité**, rapport entre la vitesse mesurée et celle attendue pour $C_{\text{int}} = C_b$.

Les réactions étant généralement exo- ou endothermiques, des limitations au transport de chaleur peuvent se superposer aux limitations diffusionnelles créant des gradients de température qui peuvent être importants. Les gradients de température dans le grain sont les plus importants, la phase active ou le support de la phase active étant souvent des isolants. La vitesse de réaction est alors très différente de celle obtenue si la température au voisinage des centres actifs T_{int} était la température de la phase fluide homogène T_b .

Les limitations au transfert de matière et de chaleur n'ont pas seulement un effet sur l'activité apparente du catalyseur, mais aussi sur sa sélectivité et sur sa stabilité qu'elles diminuent dans la plupart des cas. Il est donc essentiel, par un choix judicieux des conditions opératoires et des propriétés physiques des catalyseurs, de minimiser ces limitations que ce soit au laboratoire pour déterminer les caractéristiques réelles des catalyseurs ou dans l'industrie pour les utiliser de façon optimale. Des tests simples permettent de vérifier que c'est bien le cas [4].

1.3.2 Étapes élémentaires de l'acte chimique

Les réactions autres que les réarrangements font souvent intervenir plus d'un réactif et/ou plus d'un produit. Ainsi, les réactions de condensations font intervenir des molécules de deux réactifs, les réactions inverses un seul type de molécules ($A + B \rightleftharpoons C$), les réactions de substitution deux types de molécules pour les étapes directe et inverse ($A + B \rightleftharpoons C + D$). Le cycle catalytique sera donc plus compliqué que celui montré en figure 1 b ; il pourra notamment comporter plusieurs étapes de chimisorption et de désorption.

1.3.2.1 Adsorption des réactifs (et désorption des produits)

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide, des molécules sont retenues par la surface du solide. Ce phénomène est appelé adsorption. On distingue deux modes d'adsorption.

■ Adsorption physique ou physisorption

Elle correspond à un simple changement d'état : énergie de liaison molécules-surface de type Van der Waals ; chaleur d'adsorption faible, voisine pour les gaz de leur chaleur de liquéfaction ; absence de spécificité, formation possible de couches moléculaires superposées. Ce mode d'adsorption dans lequel les molécules adsorbées conservent leur identité chimique ne joue souvent qu'un rôle négligeable dans les réactions catalytiques.

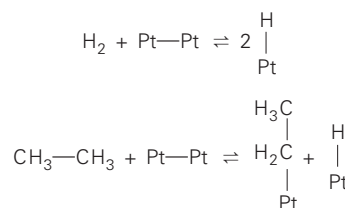
■ Adsorption chimique ou chimisorption

Il s'agit d'une véritable réaction chimique : il y a formation entre les molécules et les sites actifs de surface, de liaisons identiques à celles des liaisons chimiques dans les molécules. Ses caractéristiques sont donc identiques à celles des réactions : grande spécificité, chaleur d'adsorption et énergie d'activation élevées. La chimisorption est une étape essentielle de la réaction catalytique : l'adsorption chimique d'au moins l'un des réactifs est une condition nécessaire de l'activité catalytique (**postulat de Taylor**).

Schématiquement, on distingue deux types de chimisorption selon que les molécules à adsorber sont saturées ou insaturées.

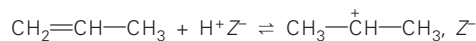
- Dans le premier cas, la chimisorption est **dissociative**, c'est-à-dire qu'elle se fait avec dissociation de la molécule, les fragments formant des liaisons avec les sites actifs de la surface.

Exemple : chimisorption de l'hydrogène ou des alcanes sur le platine :



- En revanche, lorsque les molécules d'adsorbats sont insaturées, l'adsorption est **associative**.

Exemple : adsorption du propène sur les sites protoniques d'une zéolithe acide Z^-H^+ :



1.3.2.2 Réaction superficielle : transformation des espèces chimisorbées

Dans le cas simple des réactions monomoléculaires, la réaction superficielle ne peut être que le réarrangement de l'espèce chimisorbée ($\text{AS} \rightleftharpoons \text{BS}$, figure 1 b). La situation devient plus complexe si la réaction est bimoléculaire. Ainsi dans la transformation bimoléculaire $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, la réaction superficielle pourra faire intervenir :

- cas a, les molécules de A et B chimisorbées, exemple $\text{AS} + \text{BS} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{S}$ (équation de type Langmuir-Hinshelwood) ;
- ou cas b, l'attaque d'une molécule chimisorbée (A ou B) par l'autre venant de la phase fluide, exemple : $\text{AS} + \text{B} \rightleftharpoons \text{CS}$ (équation de type Eley-Rideal).

Dans le cas a, les molécules de A et B pourront être chimisorbées sur des sites différents (exemple sites acides et basiques dans le cas des réactions acido-basiques) ou sur des sites identiques (exemple sites métalliques en hydrogénation des alcènes).

La compréhension du mécanisme de la réaction superficielle nécessite l'identification précise des intermédiaires chimisorbés. Ces espèces étant très réactives, leur durée de vie est très brève et leur identification directe, par des méthodes analytiques, très difficile. Il faut d'ailleurs souligner que la mise en évidence d'espèces superficielles ne signifie pas nécessairement leur participation dans la réaction catalytique. Certaines d'entre elles sont de simples spectateurs.

Exemple : en catalyse acide sur zéolithes, la mise en évidence par RMN du ^{13}C de cations allyliques à squelette cyclopentanique au cours de l'oligomérisation du propène sur une zéolithe protonique. Ces cations ne jouent aucun rôle dans l'oligomérisation [5].

Pour préciser la nature des intermédiaires chimisorbés et leur mode de transformation, on se réfère souvent à la **catalyse homogène** pour laquelle les espèces actives catalytiquement sont mieux définies et les intermédiaires réactionnels plus faciles à identifier.

tifier. Les méthodes de la **chimie organique : marquage isotopique**, effets de structure permettent d'obtenir des informations essentielles.

Exemple simple : il s'agit de celui des isomérisations de position et cis trans des butènes. Les informations obtenues en utilisant du butène-2 cis deutérié en position allylique (D_6) ou en position vinylique (D_2) :



à savoir échange (ou non) de deutérium entre le réactif et le catalyseur, effet isotopique et leur position (allylique ou vinylique) ont permis d'établir les mécanismes d'isomérisation sur divers oxydes : alumine, silice-alumine, magnésie etc. [6].

Enfin les méthodes de la **chimie théorique** permettent de préciser le mécanisme de réactions simples de catalyse hétérogène.

1.4 Commentaires

En catalyse hétérogène, les réactions se produisent à la surface du solide catalyseur ; cette surface doit donc être très grande, ce que l'on obtient par création de pores lors de la préparation du catalyseur. Outre les étapes chimiques, le cycle catalytique comprend des étapes de transfert de matière et de chaleur de la phase fluide à la surface et inversement. La limitation éventuelle de la réaction par ces étapes a un effet important et souvent négatif sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

La catalyse hétérogène est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction des molécules de réactif et de produit avec le solide : leur chimisorption sur les sites actifs. La compréhension de la réaction catalytique requiert entre autres :

- de bien connaître la surface du catalyseur et plus particulièrement les caractéristiques du système poreux et des sites actifs ;
- d'identifier les espèces adsorbées intermédiaires ce qui peut se faire directement (méthodes spectroscopiques) ou indirectement (marquage isotopique des réactifs ou de leur surface...);
- d'établir un modèle cinétique de la réaction.

2. Propriétés physiques des catalyseurs

Les propriétés physiques essentielles des catalyseurs généralement poreux utilisés dans les réactions de catalyse hétérogène sont d'une part leur surface spécifique, d'autre part leur porosité.

2.1 Mesure de la surface spécifique S_g

La surface spécifique des catalyseurs est déterminée à partir d'isothermes de physisorption : V adsorbé à l'équilibre en fonction de la pression P d'adsorbat, plus généralement en fonction de P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. De ces isothermes, on tire la valeur de V_m le volume adsorbé nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat sur toute la surface. S_g est lié à V_m par l'équation suivante :

$$S_g = N_0 V_m a_m / (V_M m)$$

avec N_0 le nombre d'Avogadro,

a_m la surface occupée par une molécule adsorbée,
 V_M le volume d'une mole d'adsorbat mesuré dans les mêmes conditions que le volume adsorbé,
 m la masse de solide catalyseur utilisé pour l'adsorption.

L'adsorbat utilisé est généralement l'azote, la température d'adsorption étant 77 K c'est-à-dire sa température d'ébullition sous pression atmosphérique (P_0), et a_m est égal à 0,162 nm².

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Brunauer et al. [7] en cinq groupes caractéristiques [5]. Pour le premier groupe qui correspond à des solides microporeux, la physisorption se limite à une monocouche (isotherme de Langmuir) et V_m est aisément tiré de l'isotherme V en $f(P/P_0)$. Pour les autres isothermes, la physisorption ne se limite pas à la monocouche. La méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET), qui tient compte de l'adsorption multicouche, conduit à l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = (1/cV_m)[1 + (c-1)P/P_0]$$

Le tracé de $P/V(P_0 - P)$ en $f(P/P_0)$ est une droite de pente α égale à $(c-1)/cV_m$ et d'ordonnée à l'origine O_r égale à $1/cV_m$, et V_m est égal à l'inverse de la somme $\alpha + O_r$.

2.2 Caractérisation de la porosité

La porosité des catalyseurs solides est caractérisée par leur volume poreux et par la distribution en taille de leurs pores. Les pores sont classés en trois catégories :

- micropores (rayon $r < 1$ nm) ;
- mésopores ($1 \text{ nm} < r < 25$ nm) ;
- macropores ($r > 25$ nm).

2.2.1 Mesure du volume poreux

Le volume poreux spécifique V_g (en cm³ · g⁻¹) est tiré de la relation :

$$V_g = 1/\rho_a - 1/\rho_s = \varepsilon/\rho_a$$

avec ε la porosité,
 ρ_a la masse volumique apparente et,
 ρ_s la masse volumique de la fraction solide du catalyseur mesurées par pycnométrie à l'hélium et au mercure respectivement.

Le volume poreux peut également être tiré des isothermes d'adsorption.

2.2.2 Détermination de la répartition des pores

La répartition des pores :

$$\frac{dV}{dr} = f(r)$$

est obtenue par traitement des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote, et par la porosimétrie à mercure pour les solides macroporeux.

3. Chimisorption et activité catalytique

3.1 Force d'adsorption et activité catalytique. Principe de Sabatier

La chimisorption des molécules, et en particulier leur chimisorption dissociative diminue la hauteur de la barrière d'activation de la réaction et constitue une étape clé de la catalyse hétérogène. Des corrélations entre activité catalytique et propriétés d'adsorption (force notamment) sont donc attendues.

Le principe de Sabatier [8] permet de rationaliser le maximum parfois obtenu dans les diagrammes représentant l'activité catalytique en fonction d'une grandeur représentant la stabilité des intermédiaires adsorbés (**courbe volcan**). Cette grandeur peut être la chaleur d'adsorption d'un des réactifs, la chaleur de formation de composés massiques similaires aux espèces chimisorbées, une propriété électronique du catalyseur (exemple pourcentage de caractère d des métaux) ou plus simplement encore la position de l'élément catalytique dans la classification périodique. L'exemple classiquement présenté concerne la décomposition de l'acide formique en H_2 et CO_2 catalysée par les métaux. La spectroscopie infrarouge montre que les espèces chimisorbées sont du type formiate. Le mécanisme avancé est très simple comportant la formation de ces espèces chimisorbées suivie de leur décomposition en métal, H_2 et CO_2 . Si on porte l'activité en fonction de la chaleur de formation du formiate, on obtient une courbe volcan (figure 3) que l'on explique de la manière suivante : lorsque la stabilité du formiate est faible (exemple Au), sa concentration à la surface du métal est petite et l'activité catalytique faible. Si au contraire, sa stabilité est trop élevée (exemple W), la décomposition du formiate est lente ; la surface se couvre d'une couche stable de formiate et l'activité catalytique est également faible. Les catalyseurs les plus actifs sont donc ceux pour lesquelles la stabilité du formiate (la force de chimisorption) sera intermédiaire [3] [9].

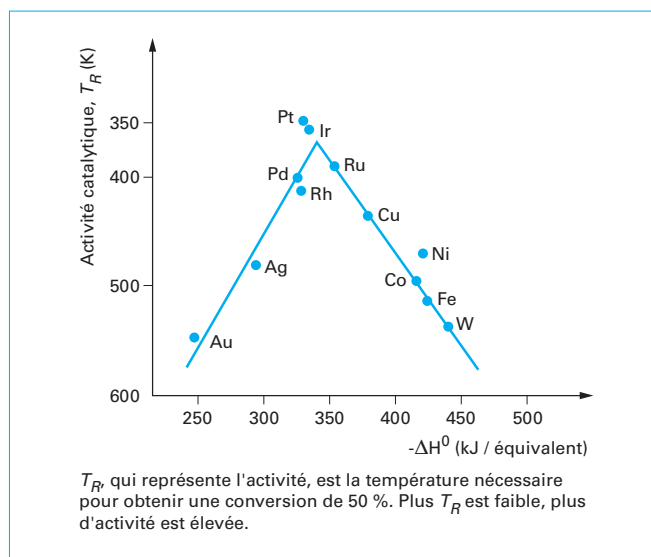


Figure 3 – Activité catalytique des métaux pour la décomposition de l'acide formique en fonction de la chaleur de formation du formiate métallique ($-\Delta H^0$)

Des courbes de type volcan ne sont pas trouvées pour toutes les réactions et tous les catalyseurs ; cela peut être dû à une gamme trop limitée de stabilité des espèces chimisorbées ne permettant d'observer que le versant montant (stabilités trop faibles) ou descendant (stabilités trop élevées) de la courbe volcan, aux imprécisions dans la mesure des activités des catalyseurs neufs dues à leur désactivation, etc.

3.2 Classification des catalyseurs

Une première classification des catalyseurs a été proposée par Roginskii qui divise les solides actifs en deux grandes catégories [1] :

- les **conducteurs** du courant électrique : métaux, semi-conducteurs qui sont actifs dans les réactions d'**oxydoréduction**. Leur action catalytique peut être liée à un rôle de réservoir d'électrons qu'ils peuvent fournir ou retirer aux réactifs ;
- les **isolants** qui catalysent des réactions généralement attribuables aux acides ou aux bases en catalyse homogène : isomérisation, déshydratation, craquage, etc. L'action catalytique est liée aux **propriétés acido-basiques** de leur surface.

Cette classification est trop générale pour guider le choix de catalyseurs optimaux pour une réaction donnée, les activités dépendant beaucoup du catalyseur choisi en raison notamment (§ 3.1) des stabilités très différentes des intermédiaires chimisorbés sur les catalyseurs d'une même catégorie. Par ailleurs, la qualité des catalyseurs ne se résume pas à leur activité ; leur sélectivité, leur stabilité doivent également être considérées. Enfin, les deux catégories de solides (conducteurs et isolants) sont très fréquemment associées dans les catalyseurs industriels : ainsi des composés très coûteux tels que les métaux nobles sont généralement dispersés sur des solides isolants, le caractère **bifonctionnel** du catalyseur obtenu pouvant être essentiel à la catalyse de la réaction considérée (exemple : hydro-isomérisation, hydrocraquage d'hydrocarbures).

Une classification plus détaillée des catalyseurs par le type de réaction qu'ils catalysent peut être établie.

Exemple : catalyseurs d'hydrogénation, catalyseurs d'activation des liaisons carbone-carbone, catalyseurs d'hydrotraitement, catalyseurs d'oxydation sélective ou d'oxydation totale, catalyseurs de post-combustion et de décontamination des effluents gazeux (gaz d'échappement automobile, fumées industrielles etc.).

Un autre classement consiste à grouper les catalyseurs par famille de solides ayant des propriétés physico-chimiques communes : métaux, oxydes de métaux de transition, sulfures, solides acides ou basiques.

3.2.1 Exemple 1. Métaux

Les métaux de transition ont une structure électronique de bande d avec des trous d'électrons. Leur activité catalytique est liée à leur structure électronique à savoir, nombre de trous dans la bande d, caractère métallique de la liaison entre atomes du métal. Pour une série de métaux de transition, l'activité catalytique chute brusquement lorsque la bande d se remplit d'électrons. Parallèlement à la perte d'activité catalytique il y a absence de chimisorption de H_2 . C'est ainsi que dans les séries 3d, 4d, 5d, les métaux à couche d pleine Cu, Ag, Au ne chimisorbent pas H_2 et sont inactifs en hydrogénation.

L'activité catalytique des métaux dépend donc du **facteur électronique**. Elle dépend aussi d'un **facteur géométrique** qui traduit le concept : pour être chimisorbée par plusieurs atomes, la molécule doit rencontrer sur la surface métallique un ensemble d'atomes métalliques ayant un arrangement géométrique particulier. Les

différentes faces cristallines d'un cristal métallique montrent souvent des activités catalytiques différentes.

Les séries des métaux de transition (tableau 1) dont les couches d se remplissent d'électrons avec le nombre atomique du métal forment avec l'hydrogène des liaisons covalentes $M-H$ de moins en moins fortes. Les métaux du début de chaque série formeront des liaisons $M-H$ fortes et en accord avec le principe de Sabatier, ces métaux sont peu ou pas actifs dans les réactions d'hydrogénation. Les métaux en fin de série à couche d presque pleine d'électrons (exemple : Ni, Pd, Pt) forment des liaisons $M-H$ moins fortes et sont d'excellents catalyseurs.

Tableau 1 – Classification périodique des métaux de transition

3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Pour un métal de transition donné, l'ordre des énergies de liaison est $N_2 < H_2 < CO < C_2H_4 < C_2H_2 < O_2$.

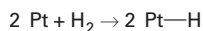
3.2.2 Exemple 2. Solides acides

La surface des oxydes métalliques contient des groupes $M-OH$ qui sont ionisés en $M-O^-H^+$ ce qui génère une acidité protonique H^+ , ou en M^+OH^- générant une basicité. La surface des oxydes présente parfois des ions métalliques à couche d'électrons incomplète qui adsorbent les bases par liaison de coordination dative. Ces ions sont des sites acides de Lewis. Les oxydes acides les plus utilisés sont dans l'ordre d'acidité décroissante de leurs sites protoniques : les silices, les alumines, les silices-alumines, les zéolithes. Soulignons que l'acidité des silices et des alumines peut être fortement augmentée par fluoration ou chloration. Ainsi les alumines fortement chlorées sont des acides très forts capables de catalyser à basse température (100 °C en dessous des zéolithes les plus acides) l'isomérisation des alcanes légers. Il existe d'autres solides fortement acides : la zircone sulfatée SO_4^{2-}/ZrO_2 , l'oxyde de tungstène supporté sur zircone WO_3/ZrO_2 , les hétéropolyacides $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$.

3.3 Dénombrement des sites actifs [3] [10]

La concentration en sites superficiels potentiellement actifs d'un catalyseur est une information particulièrement importante. Elle permet notamment de déterminer la **fréquence de rotation**, c'est-à-dire l'activité des centres actifs. Les principales méthodes employées pour dénombrer les sites actifs sont présentées ci-après sur l'exemple des catalyseurs métalliques.

La concentration superficielle en sites métalliques est souvent déterminée par **chimisorption** spécifique d'un gaz. La chimisorption dissociative de H_2 est le plus souvent utilisée :

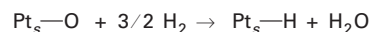


À partir du nombre de molécules de H_2 chimisorbées par gramme de métal, on calcule la concentration d'atomes métalliques de surface et la dispersion D , définie comme la fraction d'atomes métal-

liques présents en surface. L'utilisation de CO est plus délicate car plusieurs modes de chimisorption peuvent coexister.

Exemple : dans le cas du nickel métallique, les formes $Ni-CO$, Ni_2CO et $Ni(CO)_2$ existent.

La chimisorption d'oxygène est également utilisée, notamment dans la méthode de **titration hydrogène-oxygène**. Cette méthode, sensible et simple, fait intervenir des étapes de chimisorption d'hydrogène, d'oxygène, de titration de l'oxygène adsorbé en surface par l'hydrogène :



ou de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène.

La **microscopie électronique** permet d'obtenir le diamètre moyen des particules métalliques superficielles et d'en déduire la concentration superficielle en sites métalliques et la dispersion D . D est liée à la taille moyenne des particules d par la relation suivante :

$$D = 6 v_m / (a_m d)$$

avec v_m et a_m respectivement le volume et la surface occupés par un atome de métal.

4. Propriétés catalytiques et leur caractérisation

4.1 Méthodes de caractérisation

La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité.

Pour les fabricants et les utilisateurs de catalyseurs, l'objectif est d'évaluer leur qualité par des tests **représentatifs** du procédé industriel. La **mise en œuvre** de ces tests doit être **facile** et **rapide**. Un compromis doit donc être trouvé entre ces conditions nécessairement antagonistes, ce compromis étant d'autant plus difficile que les transformations sont complexes et les conditions opératoires sévères ; c'est notamment le cas pour les procédés du raffinage pétrolier. Ainsi, le test standard développé pour évaluer les catalyseurs de craquage (ASTM D3907-03 [13]) approche assez bien les conditions opératoires du procédé (charge, température, etc.), mais pour des raisons de simplicité, il est mis en œuvre dans un réacteur différent du réacteur industriel (réacteur à lit fixe au lieu du réacteur à lit fluide entraîné). Pour d'autres procédés tels que les hydrotraitements, le reforming, etc., le réacteur et les conditions opératoires (pression d'hydrogène élevée, conversion élevée, etc.) du test d'évaluation sont identiques à ceux du procédé industriel, mais on cherche à remplacer la charge complexe par des réactifs modèles.

Au laboratoire, l'approche est quelque peu différente. Il s'agit souvent de corréler propriétés physico-chimiques et propriétés catalytiques et d'établir ainsi un guide pour la synthèse de nouveaux matériaux catalytiques efficaces, sélectifs et stables. Les catalyseurs à caractériser sont généralement en poudre et disponibles en faible quantité, ce qui impose l'utilisation de microréacteurs. De nombreux types de réacteurs peuvent être utilisés : réacteurs fermés (exemple : autoclave), réacteurs continus à lit fixe ou à lit fluidisé, réacteurs chromatographiques pulsés, etc., pour mesurer l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs. Le réacteur à lit fixe **isotherme**, peu coûteux et de mise en œuvre facile est très fréquemment choisi ; ce réacteur peut être utilisé à faible conversion (**réacteur différentiel**) ou sur une très large gamme de conversion (**réacteur intégral**).

4.2 Mesure de l'activité en réacteur isotherme à lit fixe

Le choix des conditions opératoires, la dilution du catalyseur, etc., permettent d'obtenir une isothermicité correcte de ce réacteur : pas de gradient de température axial et radial. Si les conditions hydrodynamiques et les tailles respectives des grains de catalyseur (diamètre d_p), du diamètre D et de la longueur du lit (L) sont correctement choisies ($L/d_p > 30$, $D/d_p > 10$), le mélange réactionnel peut être considéré en **écoulement piston** ; c'est-à-dire qu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement, ne dépendant que d'un seul paramètre d'espace mesuré axialement dans le sens de l'écoulement [2] [3].

L'équation caractéristique du réacteur piston se tire du bilan matière effectué sur une tranche de lit fixe contenant une masse dm de catalyseur (figure 4 a). Soit par exemple, la transformation d'un réactif A. En régime permanent, le bilan pour ce réactif s'écrit :

$$F_A = F_A + dF_A + r_A dm \quad (1)$$

$$\text{soit :} \quad -dF_A = r_A dm$$

avec F_A le débit molaire de A généralement exprimé en $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,

r_A la vitesse de transformation de A ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

Si le taux de conversion de A ($X_A = (F_{A0} - F_A)/F_{A0}$) est nul à l'entrée du réacteur, on obtient :

$$F_{A0} dX_A = r_A dm \quad (2)$$

qui par intégration de l'entrée à la sortie du réacteur donne :

$$\frac{m}{F_{A0}} = \int_0^{X_{AS}} \frac{dX_A}{r_A} = \tau' \quad (3)$$

avec τ' proportionnel au temps de contact réactif-catalyseur.

Si le taux de conversion en sortie X_{AS} est faible (inférieur à 10 %), la concentration de A donc la vitesse r_A peuvent être considérées comme quasi constantes dans tout le réacteur et l'équation (3) s'écrit :

$$\tau' = \frac{m}{F_{A0}} = \frac{X_{AS}}{r_A} \quad (4)$$

soit :

$$r_A = \frac{X_{AS}}{\tau'} = \frac{F_{A0} X_{AS}}{m} \quad (5)$$

La vitesse de réaction (ou l'activité du catalyseur) peut donc être obtenue très simplement avec ce **réacteur différentiel**.

Dans les expressions (3) et (4), on remplace fréquemment le débit molaire de A par son débit massique. Le rapport de ce débit massique horaire et de la masse de catalyseur est appelé PPH (**vitesse spatiale horaire**) et son inverse souvent appelé temps de contact τ (exprimé en h, en réalité en $\text{h} \cdot \text{kg catalyseur} \cdot \text{kg}^{-1} \text{réactif}$). Pour les réacteurs intégral [équation (6)] et différentiel [équation (7)], on a :

$$\tau = M_A \int_0^{X_{AS}} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6)$$

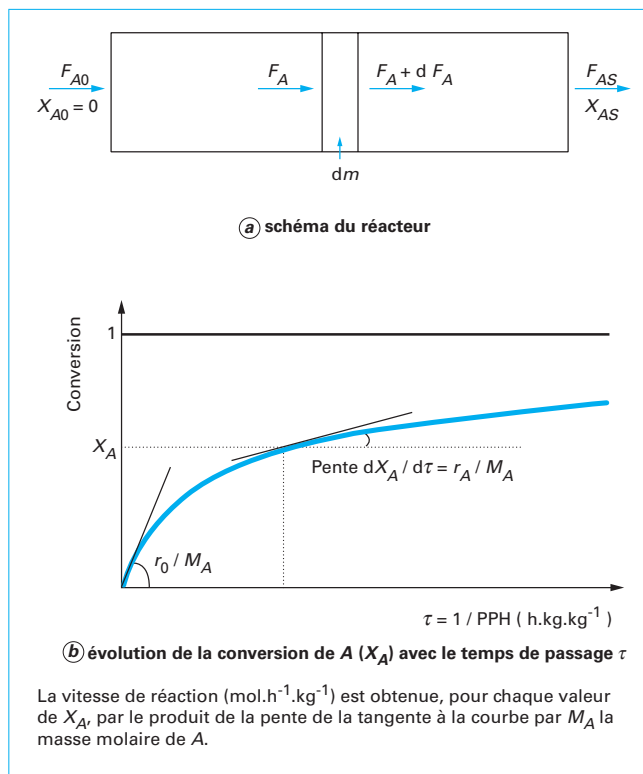


Figure 4 – Réacteur en écoulement piston

ou :

$$\tau = M_A \frac{X_{AS}}{r_A} \quad (7)$$

La **vitesse spatiale horaire** peut aussi être exprimée par le rapport du débit volumique et du volume de lit catalytique (VVH).

Dans la pratique, on trace fréquemment la courbe donnant X_A en $f(\tau)$ pour des conditions de température et de pression définies (figure 4 b). Les tangentes à cette courbe permettent d'obtenir la vitesse de réaction pour chaque valeur de la conversion. La partie initiale de la courbe généralement linéaire représente le fonctionnement du réacteur en régime différentiel ; la tangente à l'origine donne la **vitesse dite initiale**.

Si l'évolution de la vitesse avec les concentrations des réactifs (ordres de réaction, etc.), donc avec le taux de conversion X_A , est connue, on peut intégrer l'équation (6), exprimer X_A en fonction du temps de contact τ et déduire des résultats expérimentaux la valeur de la constante de vitesse de la réaction. Au laboratoire, l'activité des catalyseurs est souvent caractérisée par cette constante de vitesse et son évolution avec la température.

Par exemple, soit la réaction en phase gaz $A \rightleftharpoons B$ mise en œuvre à température et pression constante (P_t) dans un réacteur à lit fixe. A est introduit pur dans le réacteur ($P_t = P_{A0}$) avec un débit molaire F_{A0} . La réaction se faisant sans changement du nombre de moles, le débit global $F = F_A + F_B$ est constant dans tout le réacteur et égal à F_{A0} . Pour obtenir l'expression de X_A en $f(\tau)$, il faut remplacer r_A dans l'équation (6) par une fonction de X_A , ce qui impose de connaître les ordres de réaction. Supposons ceux-ci égaux à l'unité. L'équation de vitesse s'écrit :

$$r_A = k_1 P_A - k_2 P_B \quad (8)$$

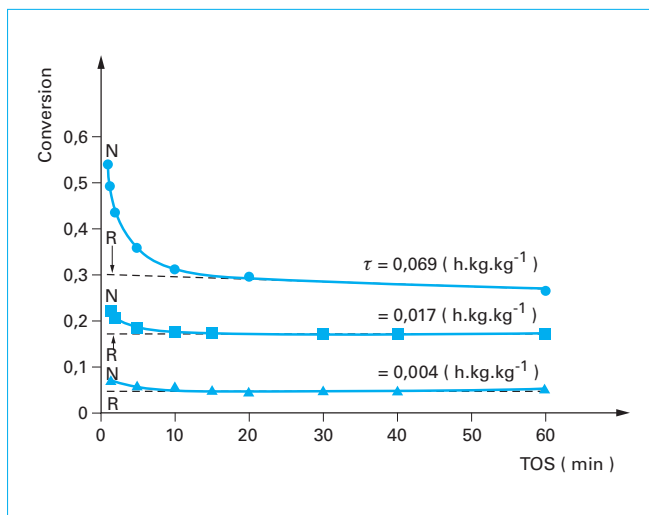


Figure 5 – Évolution de la conversion avec le temps de travail TOS. Valeurs de la conversion choisies pour obtenir l'activité du catalyseur neuf (N) et l'activité en régime (R)

où $P_A = P_t(1 - X_A)$ et $P_B = P_t X_A$

soit :

$$r_A = P_t[k_1(1 - X_A) - k_2 X_A] \quad (9)$$

Si on soustrait de l'équation (9) la vitesse d'équilibre thermodynamique ($r_A)_e = 0$, on obtient :

$$r_A = P_t[k_1 + k_2](X_{Ae} - X_A) \quad (10)$$

où $k_1 + k_2$ peut être remplacé par :

$$k_1(K + 1)/K$$

avec K la constante d'équilibre thermodynamique.

L'introduction de r_A dans l'expression (6) et son intégration conduit à :

$$\ln X_{Ae}/(X_{Ae} - X_A) = \frac{k_1}{M_A} \left[\frac{1 + K}{K} \right] \tau \quad (11)$$

La pente de la droite $\ln X_{Ae}/(X_{Ae} - X_A)$ en $f(\tau)$ permet donc d'obtenir la valeur de k_1 (et celle de k_2).

L'expression de X en $f(\tau)$ est généralement plus compliquée ; en effet, les réactions sont souvent bimoléculaires, l'un des réactifs étant utilisé en excès ; elles peuvent se faire avec variation du nombre de moles ce qui complique l'expression des pressions d'actifs P_i (réactifs, produits) en fonction de X ; les ordres de réaction changent avec les pressions partielles (§ 5.2) ce qui conduit à des expressions plus compliquées de r_A en $f(P_i)$.

Une remarque importante concerne l'effet du temps de travail sur l'activité (§ 4.4). Dans le cas général, une désactivation rapide du catalyseur est observée initialement suivie d'une désactivation beaucoup plus lente et quasi linéaire (figure 5). L'activité d'un catalyseur peut donc dépendre beaucoup du temps de travail choisi pour sa détermination. Très fréquemment, l'activité est estimée à partir des valeurs de conversion obtenues par extrapolation à temps zéro de la partie linéaire de la courbe (figure 5) ; cette activité dite **activité en régime** ne correspond pas à l'activité du catalyseur neuf : elle ne prend pas en compte l'activité des sites actifs les plus sensibles à la désactivation. Par ailleurs, le temps zéro est souvent pris comme le temps auquel est démarrée l'injection du mélange

réactionnel dans le réacteur ; une meilleure approximation du temps zéro est de choisir le début du régime permanent du réacteur, c'est-à-dire le temps à partir duquel la somme des pressions des actifs dans le réacteur peut être considérée comme constante. L'activité mesurée à ce temps zéro est une bonne approximation de l'**activité du catalyseur neuf**.

4.3 Sélectivité [11]

Il est très rare que la transformation de réactifs ne conduise qu'au(x) seul(s) produit(s) désiré(s) (D). Des produits indésirables (I) sont formés :

— par transformation directe des réactifs (**réactions compétitives ou parallèles**) :



— et/ou par transformation des produits désirés (**réactions successives**) :



Les deux types de réaction peuvent coexister (**réactions mixtes**).

Outre qu'elles diminuent le rendement en produits désirés, ces réactions indésirables imposent la mise en œuvre de procédés de séparation très coûteux, économiquement et écologiquement. C'est pourquoi la sélectivité devient souvent le premier critère de choix d'un catalyseur.

La sélectivité d'une transformation (ou d'un catalyseur utilisé pour celle-ci) est chiffrée simplement : par S_1 le rendement en produit désiré par rapport au réactif transformé ou encore par S_2 , le rapport des rendements en produit désiré et en produit secondaire.

Exemple : pour une conversion de A de 60 % dont 57 % en D et 3 % en I , la sélectivité S_1 sera de $57/60 = 0,95$ ou 95 % c'est-à-dire que 95 % de A transformé l'a été en produit désiré.

La sélectivité S_2 sera égale à $57/3 = 19$ montrant que A s'est transformé 19 fois plus en produit désiré qu'en produit secondaire.

S_1 et S_2 sont liées par la relation :

$$1/S_2 = 1/S_1 - 1$$

Pour améliorer la sélectivité d'un catalyseur, il est essentiel de connaître l'origine des produits indésirables, en particulier de savoir s'ils sont cinétiquement **primaires** ou **secondaires**, c'est-à-dire s'ils résultent ou non de la transformation directe du réactif. Cette information se déduit de la pente des tangentes à l'origine des courbes de rendement en produit (ou conversion partielle du réactif en produit) en fonction du temps de contact (exemple figure 6). Si la courbe part avec une tangente nulle, cela signifie que le produit est cinétiquement secondaire, si la tangente est positive, le produit est cinétiquement primaire. Les courbes de rendement en fonction de la conversion peuvent aussi être utilisées, mais la précision est souvent plus faible.

■ Une remarque essentielle est que la **sélectivité dépend généralement du taux de conversion**. Cela est particulièrement évident lorsque le schéma réactionnel est successif (exemple figure 6 a) :

— à faible conversion, la sélectivité S_1 est voisine de 100 % (la sélectivité S_2 infinie) ;

— à taux de conversion élevé, S_1 devient plus grande pour les produits indésirables que pour les produits désirés.

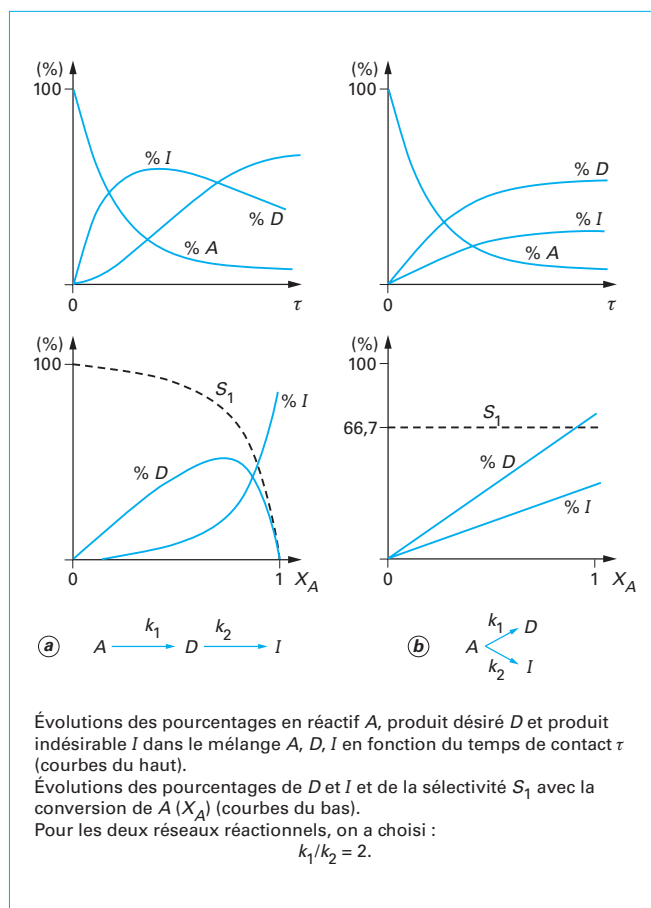


Figure 6 – Réactions irréversibles consécutives a et parallèles b

Dans le cas très particulier où le schéma réactionnel est constitué de réactions parallèles irréversibles d'ordre identique, la sélectivité ne dépend pas du taux de conversion. Ainsi pour l'exemple de la figure 6 b, la sélectivité S_1 en produit désiré est toujours égale à 66,7 % (2/3), la sélectivité S_2 à 2. Mais la plupart des schémas réactionnels parallèles comportent des réactions réversibles et/ou d'ordre différent et la sélectivité dépend alors du taux de conversion. Il est donc essentiel de comparer les sélectivités des catalyseurs pour des taux de réaction identiques. Il faut d'ailleurs noter que cette comparaison devrait être réalisée pour diverses valeurs de taux de conversion, des réactions indésirables non observées à faible ou moyenne conversion pouvant apparaître aux taux de conversion élevés auxquels opèrent généralement les réacteurs industriels. Une solution plus élégante consiste à établir le schéma réactionnel complet et à estimer les valeurs des constantes de vitesse de toutes les réactions. La sélectivité d'un catalyseur peut alors être quantifiée par le rapport des constantes de vitesse des réactions désirées et indésirables. Cette méthode ne peut toutefois être utilisée que pour des schémas réactionnels simples.

4.4 Stabilité. Durée de vie d'un catalyseur

La désactivation des catalyseurs provient principalement :

- de leur dégradation thermique (exemple, frittage) ;

- de leur empoisonnement (exemple des sites métalliques par les composés soufrés, des sites acides par les bases, etc.) ;
- de leur encrassement par dépôt de « coke ».

Cette dernière cause de désactivation est souvent la plus importante. Le coke est généralement constitué de molécules très polyaromatiques donc pauvres en hydrogène (rapport atomique H/C < 0,4) ; toutefois la dénomination de coke est fréquemment étendue à tous les composés organiques piégés sur le catalyseur. Le coke résulte de la transformation catalytique des réactifs, parfois de leur transformation thermique ou simplement de la condensation sur le catalyseur des composés les plus lourds de la charge. La désactivation des catalyseurs par le coke s'explique par l'**empoisonnement** (ou la couverture) des sites actifs ou par **blocage** de l'accès aux sites actifs des pores, l'effet désactivant du coke étant alors très marqué. L'élimination du coke par combustion permet la **régénération** des catalyseurs désactivés et leur réutilisation. Toutefois la combustion étant réalisée à température élevée (exemple, 680 à 750 °C pour le coke de craquage catalytique), une perte d'activité des catalyseurs est souvent observée.

Dans l'industrie, la stabilité d'un catalyseur est souvent définie simplement par le temps d'utilisation entre deux régénérations. Des **fonctions de désactivation** peuvent aussi être introduites, la plus simple représentant l'effet du temps sur l'activité :

$$\varphi = A_t/A_0$$

rapport des activités au temps t et au temps zéro en $f(t)$, par exemple $\varphi = \exp^{-at}$.

La détermination des activités étant difficile, le rapport A_t/A_0 est souvent remplacé par le rapport des conversions X_t/X_0 ; cette approche de la stabilité d'un catalyseur est très imparfaite, car, pour un même catalyseur, le rapport X_t/X_0 dépend beaucoup du domaine de conversion considéré. En effet, la relation activité-conversion dépend du niveau de conversion ; ainsi la formation de coke et la désactivation correspondante peut être secondaire, donc plus marquée à forte qu'à faible conversion, etc.

Par ailleurs, la variable temps n'est pas représentative car l'importance des phénomènes responsables de la désactivation évolue **avec le temps de travail**. Ainsi la désactivation de la formation de coke est généralement très rapide. C'est pourquoi la fonction de désactivation n'est plus exprimée en $f(t)$, mais en $f(\% C)$, la teneur en coke, et que deux fonctions de désactivation sont définies, l'une pour la réaction principale, l'autre pour la formation de coke [11].

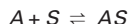
5. Équations cinétiques des réactions de catalyse hétérogène

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 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 quelques) mécanisme(s) de réaction.

5.1 Vitesse des étapes élémentaires

5.1.1 Vitesses de chimisorption et de désorption

Soit la chimisorption **associative** de A pur, étudiée en absence de réaction :



La vitesse de l'étape directe (adsorption) est proportionnelle à la pression de A (P) et à la fraction de surface libre ($1 - \theta$), la vitesse de l'étape inverse (désorption) à la fraction de surface occupée par A ($\theta = \theta_A$) et la vitesse nette d'adsorption s'écrit :

$$r_a = k_a P(1 - \theta) - k_d \theta \quad (12)$$

où $k_a = k_{a0} \exp[-E_a/RT]$ et $k_d = k_{d0} \exp[-E_d/RT]$

avec E_a et E_d les énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption,

k_{a0} et k_{d0} proportionnels à la concentration des sites actifs.

Pour une surface énergétiquement homogène (sites identiques), les énergies d'activation et l'enthalpie d'adsorption $-\Delta H_a = E_d - E_a$ sont indépendantes de la couverture de surface θ . À l'équilibre d'adsorption, r_a est nulle, ce qui conduit à l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta_{eq} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (13)$$

avec K la constante de l'équilibre d'adsorption de A (ou constante d'adsorption) :

$$K = \frac{k_a}{k_d} = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} \exp\left[\frac{-\Delta H_a}{RT}\right]$$

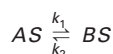
S'il y a adsorption compétitive de deux composés, A et B occupant respectivement une fraction de surface θ_A et θ_B , la fraction de surface couverte par A s'écrit :

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B) \quad (14)$$

La surface est souvent **hétérogène** (sites énergétiquement différents) et E_a , E_d et $-\Delta H_a$ varient donc avec la couverture de surface. Les sites les plus actifs sont les premiers occupés et l'énergie d'activation correspondante est la plus faible : E_a augmente donc avec la couverture de surface θ et $-\Delta H_a$ diminue. Des hypothèses simples ont été faites sur l'évolution de ΔH_a avec θ donc sur la distribution énergétique de sites : ainsi l'isotherme de **Temkin** assume une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption ($-\Delta H_a$) avec θ , l'isotherme de **Freundlich** une diminution logarithmique.

5.1.2 Vitesse de la réaction de surface

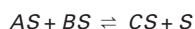
Dans le cas d'une réaction monomoléculaire $A \rightleftharpoons B$, la réaction s'écrit :



sa vitesse étant égale à :

$$r_s = k_s \theta_A - k'_s \theta_B$$

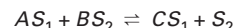
Pour une réaction **bimoléculaire** telle que $A + B \rightleftharpoons C$, la réaction superficielle peut faire intervenir les deux espèces chimisorbées (**mécanisme de Langmuir-Hinshelwood**). Ces deux espèces peuvent être chimisorbées sur des sites identiques :



avec :

$$r_s = k_s \theta_A \theta_B - k'_s \theta_C (1 - \Sigma \theta_i)$$

Les deux espèces peuvent aussi être chimisorbées sur des sites différents 1 et 2 :



avec :

$$r_s = k_s \theta_{A1} \theta_{B2} - k'_s \theta_{C1} (1 - \Sigma \theta_{i2})$$

Remarquons que dans les deux cas, la réaction superficielle ne peut se produire que si les sites d'adsorption sont adjacents ; les constantes de vitesse contiennent donc non plus la concentration totale en sites, mais la concentration en paires de sites adjacents.

La réaction superficielle peut aussi ne faire intervenir qu'une des espèces A ou B chimisorbées, l'autre venant de la phase gaz :



avec :

$$r_s = k_s \theta_A P_B - k'_s \theta_C$$

5.2 Équation de la vitesse de la réaction

À l'état stationnaire, la vitesse de la réaction r est égale à la vitesse de chacune des étapes élémentaires. Par exemple pour la réaction :



$$r = r_a = r_s = r_d$$

Les fractions de surface couverte par les diverses espèces θ peuvent être exprimées en fonction des pressions partielles d'actifs P_i à partir de cette égalité. L'équation de vitesse résultante $r = f(P_i)$ est complexe, faisant intervenir toutes les constantes de vitesse et d'équilibre.

Le problème se simplifie si, comme c'est fréquemment le cas, la vitesse de réaction est contrôlée par une des étapes élémentaires (**étape cinétiquement limitante**). Cela signifie que les constantes de vitesse de cette étape réversible sont beaucoup plus petites que celles des autres étapes, la conséquence étant que les autres étapes peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées.

5.2.1 Exemple 1. Réaction monomoléculaire $A \rightleftharpoons B$

5.2.1.1 Réaction de surface cinétiquement limitante

$$r = r_a = r_s = r_d = k_s \theta_A - k'_s \theta_B$$

Les étapes d'adsorption et désorption étant pratiquement équilibrées, les fractions de surface occupées par A et par B s'écrivent :

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B)$$

et :

$$\theta_B = K_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B)$$

$$r = \frac{k_s K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} - \frac{k'_s K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (15)$$

Le premier terme correspond à la vitesse de la réaction directe, le second à celle de la réaction inverse. Si le produit B est très fortement adsorbé (K_B très grand), le dénominateur devient égal à $K_B P_B$

dès que le taux de conversion de A devient notable et la réaction directe est d'ordre 1 en A , mais aussi d'ordre -1 en B (réaction auto-inhibée). Notons que cette inhibition par les produits n'est essentiellement rencontrée que pour des réactions faisant intervenir plus d'une molécule de réactif et/ou de produit (exemple : inhibition de la déshydratation des alcools par l'eau produite).

Pour les études cinétiques, on opère souvent à faible conversion du réactif ce qui permet de négliger les pressions de produit dans les équations cinétiques (vitesse initiale r_0). L'équation (15) devient :

$$r_0 = k_s K_A P_{A0} / (1 + K_A P_{A0}) \quad (16)$$

La validité de l'équation (16), donc du mécanisme de réaction, se vérifie aisément à partir des résultats expérimentaux par le tracé de la droite $1/r_0$ en $1/P_{A0}$.

Par ailleurs, aux faibles valeurs de P_{A0} et/ou de K_A (c'est-à-dire à T élevée), le dénominateur se réduit à l'unité ; la réaction sera d'ordre 1 :

$$r_0 = k_s K_A P_{A0}$$

et l'énergie d'activation apparente égale à la somme de l'énergie d'activation de la réaction superficielle et de la chaleur d'adsorption de A :

$$E_s - \Delta H_a$$

Aux valeurs élevées de P_{A0} (et/ou de K_A), l'ordre tend vers zéro, $r_0 = k_s$, l'énergie d'activation devenant égale à E_s .

5.2.1.2 Adsorption de A limitante

En procédant de la même manière qu'au paragraphe 5.2.1.1, on obtient l'expression suivante de la vitesse initiale :

$$r_0 = k_s P_{A0} \quad (17)$$

L'ordre est ici égal à 1 quelle que soit la valeur de la pression et l'énergie d'activation est celle de la chimisorption de A (E_a).

5.2.2 Exemple 2. Réaction bimoléculaire $A + B \rightleftharpoons C$

On se limitera ici au cas d'une réaction superficielle limitante. Quatre mécanismes sont possibles selon que la réaction superficielle fait intervenir A et B chimisorbées sur les mêmes sites (a), ou sur des sites différents (b) ou que seul A (c) ou B (d) sont chimisorbées, l'autre réactif venant de la phase fluide. Des équations cinétiques différentes sont trouvées pour chacun des mécanismes (voir ci-dessous pour les vitesses initiales r_0) :

$$a) r_0 = \frac{k_s K_A K_B P_{A0} P_{B0}}{(1 + K_A P_{A0} + K_B P_{B0})^2}$$

$$b) r_0 = \frac{k_s K_A K_B P_{A0} P_{B0}}{(1 + K_A P_{A0})(1 + K_B P_{B0})}$$

$$c) r_0 = \frac{k_s K_A P_{A0} P_{B0}}{1 + K_A P_{A0}}$$

$$d) r_0 = \frac{k_s K_B P_{A0} P_{B0}}{1 + K_B P_{B0}}$$

La comparaison de ces expressions mises sous forme linéaire : r_0 en $f(P_{A0})$ à P_{B0} constant (ou inversement) permet de choisir le mécanisme qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux.

6. Préparation et mise en œuvre des catalyseurs

6.1 Choix du catalyseur

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 [2].

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 passer 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., [12].

6.2 Élaboration des catalyseurs

Il existe souvent une diversité de méthodes et de matières premières pour la préparation des produits complexes que sont les catalyseurs industriels. Fort heureusement, des étapes identiques dites **opérations unitaires** se retrouvent dans les méthodes utilisées [2]. L'ordre des opérations unitaires dépend du type de catalyseur préparé :

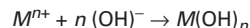
- **catalyseurs massiques** (exemple : chromite de cuivre utilisé en hydrogénation des huiles végétales) et **supports** (aluminas, silices, silice-aluminas, zéolithes) ;

- **catalyseurs imprégnés sur supports préformés** ; le premier rôle du support est de disperser la phase active (exemple : catalyseurs d'hydrogénation) ; toutefois dans certains procédés (exemple reforming), les sites acides du support jouent un rôle catalytique et les réactions se produisent par catalyse bifonctionnelle.

La préparation des catalyseurs est illustrée ci-après par des exemples choisis dans les deux catégories de catalyseurs.

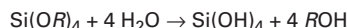
6.2.1 Oxydes métalliques massiques

Les oxydes métalliques sont obtenus par décomposition thermique de l'hydroxyde correspondant (opération unitaire de **calcination**). L'hydroxyde $M(OH)_n$ résulte de la **précipitation** d'une solution du sel métallique $M_n X_m$ par une solution basique :



Au cours de la **précipitation** se forment des particules colloïdales qui seront chargées positivement à pH faible et négativement à pH élevé. La vitesse de condensation qui dépend du pH contrôle la

dimension des grains de l'hydroxyde. La préparation d'oxydes mixtes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 procède de la même méthodologie. Néanmoins, il faut s'assurer que la précipitation des deux hydroxydes se produit simultanément. La technique sol-gel est bien adaptée à la préparation d'hydroxydes simples ou mixtes. Elle consiste à hydrolyser, dans des conditions appropriées, une solution d'un alcoxyde métallique :



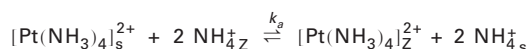
Il y a alors formation d'une solution colloïdale limpide par condensation tridimensionnelle de l'acide orthosilicique. Par agglomération des micelles, cette solution colloïdale limpide se transforme en gel. Le **séchage** du gel dans des conditions ordinaires (formation d'un **xérogel**) rapproche les particules constitutives diminuant par conséquent le volume poreux interstitiel. Un séchage à température supérieure à la température critique de l'eau (formation d'un **aérogel**) permet de conserver une porosité plus importante.

La **calcination** à l'air est généralement réalisée à une température supérieure à celles de la réaction catalytique et de la régénération. Cette calcination permet d'obtenir la structure souhaitée : ex. passage successif avec la température de calcination de l'alumine η (cubique) à l'alumine θ (monoclinique) et à l'alumine α (hexagonale). La calcination permet en outre l'ajustement de la texture (surface, volume poreux) par frittage.

La **mise en forme** du catalyseur peut être réalisée en même temps que le séchage par les techniques de coagulation en goutte (*oil drop*) ou par atomisation (*spray-drying*) ou après traitement thermique plus ou moins poussé (pastillage, extrusion).

6.2.2 Métaux supportés

L'objectif est d'obtenir une concentration élevée en sites actifs sur la surface donc une dispersion très grande du métal. La première étape est l'**imprégnation** du support par une solution d'un précurseur de l'espèce active. L'imprégnation peut se faire sans interaction ou avec interaction (ex. échange d'ions), l'interaction conduisant à une meilleure dispersion du précurseur [2]. Suivant le précurseur et le support, les réactions d'échange sont du type acide-base, acide-sel, base-sel ou sel-sel. Les trois dernières réactions, qui sont équilibrées, conduisent à une meilleure distribution du précurseur dans les grains de catalyseurs. Ainsi l'introduction du platine dans les zéolithes (Z) se fait généralement par échange de leur forme ammoniée par des cations complexes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



La concentration des cations complexes dans la solution (s) n'étant pas nulle, le platine migre peu à peu vers le centre du grain. Cette migration peut être accélérée par l'addition d'ions ammonium dans la solution qui fait régresser l'équilibre (effet de compétition).

L'échange de la zéolithe est suivi de la décomposition des cations complexes par **calcination**. Le choix des conditions de calcination (débit d'air, programme de température) est particulièrement important, de mauvaises conditions de calcination conduisant à la formation d'espèces labiles du Pt et, par conséquent, à son agglomération. La calcination est suivie d'une réduction ; les conditions opératoires de cette **activation** influent assez peu sur la dispersion du platine.

6.3 Réacteurs catalytiques industriels [2] [3]

6.3.1 Choix du type d'écoulement

Les réacteurs industriels utilisés pour les transformations par catalyse hétérogène sont généralement continus. Deux cas idéaux de réacteurs continus ont été définis [4] : **réacteur à écoulement piston** et **réacteur parfaitement agité** ; dans le premier décrit au paragraphe 4.2 sur l'exemple d'un réacteur isotherme à lit fixe, le mélange réactionnel progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes ; en régime permanent, le temps de traversée du réacteur (c'est-à-dire le temps de contact τ réactif/catalyseur) est le même pour chacune des ces tranches. Dans le second, l'agitation est si efficace que les molécules de réactif introduites se retrouvent immédiatement à un endroit quelconque du réacteur, y compris à sa sortie ; certaines molécules sortent donc immédiatement $\tau = 0$, d'autres restent indéfiniment dans le réacteur $\tau = \infty$. Par ailleurs, la concentration des réactifs chute brutalement de sa valeur d'entrée à celle de sortie. Ce réacteur est donc moins efficace que le réacteur piston ; il est également moins sélectif. C'est pourquoi la plupart des réacteurs industriels essaie d'approcher le comportement d'un réacteur à écoulement piston. Notons toutefois l'intérêt des réacteurs parfaitement agités continus pour favoriser les transferts de chaleur et de matière et utiliser des catalyseurs pulvérulents.

Le **réacteur à lit fixe** est le réacteur catalytique le plus utilisé. Dans sa forme la plus simple, il est constitué d'un tube rempli de grains de catalyseurs disposés en lit fixe à travers lequel les réactifs gazeux ou liquides s'écoulent. Différents types de grain peuvent être utilisés : pastilles, extrudés, billes, etc. Les diamètres moyens vont de 2 à 10 mm, le diamètre minimal étant limité pour éviter des pertes de charge trop importantes, le diamètre maximal pour éviter les limitations au transfert de matière et de chaleur. Pour la purification catalytique des gaz (d'échappement automobile ou de cheminées), les problèmes de pertes de charges ont conduit à l'introduction de catalyseurs de type monolithes avec des canaux parallèles.

Si le catalyseur se désactive par cokage, on peut le soutirer en continu du lit de catalyseur pour le régénérer et le réinjecter en entrée. Si la désactivation n'est pas trop rapide des **réacteurs à lit mobile** lent sont utilisés (exemple : reforming régénératif). Si la désactivation est très rapide (exemple : craquage catalytique), un **réacteur à lit entraîné** est alors choisi ; le catalyseur sous forme de fines particules sphériques ($\approx 60 \mu\text{m}$ de diamètre) est entraîné par le mélange réactionnel et circule du réacteur au régénérateur et vice versa.

6.3.2 Thermicité de la réaction et choix du réacteur

Les réacteurs à lit fixe peuvent être **adiabatiques** ou non adiabatiques. La température ayant un effet exponentiel sur la vitesse de réaction, les réacteurs adiabatiques ne seront utilisés que pour des réactions faiblement endothermiques ou exothermiques. Ces réacteurs sont constitués d'un lit fixe uniforme de catalyseur entouré d'une jaquette extérieure isolante. Ils sont souvent utilisés en série, des échangeurs étant placés entre chaque réacteur pour chauffer ou refroidir le mélange réactionnel jusqu'à la température optimale de fonctionnement.

Pour les réactions très exothermiques ou très endothermiques (surtout si l'énergie d'activation est élevée), des échangeurs sont disposés directement dans le lit fixe. L'arrangement le plus usuel est le **réacteur multitubulaire à lit fixe** ; les tubes remplis de catalyseur sont réchauffés ou refroidis par le fluide caloporteur qui circule autour de ces tubes. Pour des réactions exothermiques, des **systèmes autothermiques** comprenant un réacteur à lit fixe couplé à un échangeur à contre-courant peuvent être réalisés.

Catalyse hétérogène

Mode d'action des catalyseurs

par **Michel GUISET**

Professeur à l'Université de Poitiers
Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (UMR CNRS 6503)

et **Claude NACCACHE**

Directeur Émérite CNRS
Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne

Données économiques

Tableau A – Consommation mondiale de catalyseurs

Secteur	Milliards €	(%)
Raffinage pétrolier	2,3	24
Pétrochimie – Gaz Synthèse	1,6	16,7
Chimie – Polymères	3,1	32,3
Dépollution	2,6	27
Total	9,6	100

Tableau B – La catalyse hétérogène en raffinage et pétrochimie, adaptée de [14]

Procédé	Catalyseur	Coût moyen (€/kg)	Consommation annuelle (en t)		Tendance
			Monde	Europe	
FCC	Zéolithes	1,5	500 000	80 000	++
Reforming	Pt/Al ₂ O ₃	20,0	6 000	1 000	++
Hydrocraquage	NiMoS, NiWS sur silice alumine ou zéolithes	12,0	8 000	800	+++
Hydrotraitement	CoMoS, NiMoS/alumine	7,0	100 000	25 000	+++
Aromatiques	Zéolithes	30,0	40 000	16 000	+++
Hydrogénation	Pd, Pt, Ni	15,0	100 000	50 000	+
Déshydrogénation	Pt/oxyde Fe/chromite Cu	30,0	8 000	3 600	++

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1] GERMAIN (J.E.). – *Catalyse Hétérogène*. 225 p., 1959, Dunod.
- [2] LE PAGE (J.E.). – *Catalyse de Contact*. 622 p., 1978, Technip.
- [3] ERTL (G.), KNOZINGER (H.) et WEITKAMP (J.). – *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 5 vol., 2479 p., 1977, Wiley VCH.
- [4] SMITH (J.M.). – *Chemical Engineering Kinetics*. 612 p., 1970, McGraw Hill Book Company.
- [5] HAW (J.F.), RICHARDSON (B.R.), OSHIRO (I.S.), LAZO (N.D.) et SPEED (J.A.). – *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, p. 2052-58.
- [6] GUISET (M.). – *Acc. Chem. Res.* 23, 1990, p. 329-338.
- [7] BRUNAUER (S.), DEMING (L.S.), DEMING (W.S.) et TELLER (E.). – *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1940, p. 1723.
- [8] SABATIER (P.). – *Ind. Eng. Chem.* 18, 1926, p. 1005.
- [9] GATES (B.C.), KATZER (J.R.) et SCHUIT (G.C.A.). – *Chemistry of Catalytic Processes*. 464 p., 1979, McGraw Hill Book Company.

CATALYSE HÉTÉROGÈNE

- [10] IMELIK (B.) et VEDRINE (J.C.). – *Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs*. 892 p., 1988, Technip.
- [11] FROMENT (G.F.). – *Catalyst Deactivation* 1997, Stud. Surf. Sci. Catal. 111, 1997, p. 53-68.
- [12] GUISNET (M.) et MIGNARD (S.). – L'Actualité Chimique, février 2000, p. 14-22.
- [13] D3907-03 Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test.
- [14] MARTINO (G.) et BOITIAUX (J.P.). – Actualité Chimique, Société Française de Chimie, mai-juin 2002, pp. 7-11.

Périodiques

Actualité Chimique, Fiches Catalyse, N° spécial mai-juin 2002, Société Française de Chimie.

Applied Catalysis – A : General, B : Environmental, Elsevier.

Catalysis Communications, Elsevier.

Catalysis Letters, Kluwer.

Catalysis Today, Elsevier.

Industrial Engineering Chemistry Research, American Chemical Society.

Journal of Catalysis, Academic Press.

Journal of Molecular Catalysis – A : Chemical, Elsevier.

Kinetics and Catalysis, Kluwer.

Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier.

Oil and Gas Journal, Technip.

Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Kluwer.

Topics in Catalysis, Kluwer.

Actes de Colloques – Mises au point

Advances in Catalysis, Academic Press.

Catalysis Science Series, Imperial College Press.

Catalysis Reviews Science and Engineering, M. Dekker, Inc.

Chemical Industries, M. Dekker, Inc.

Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier.

13^{ème} Congrès International sur la Catalyse – Paris 11-16 juillet 2004
<http://www.13ICC.jussieu.fr>

Fabricants de catalyseurs

(Oil & Gas Journal, Oct. 6, 2003, p. 1-15)

Advances Refining Technologies LLC

AKZO Nobel Catalysts BV

AXENS

BASF

Catalysts and Chemicals Industries Co. Ltd

Chevron Lummus Global LLC

Criterion Catalyst Co. LP

Davison Catalysts, W.R. Grace and Co.

Degussa A.G.

Engelhard Corp.

Exxon Research Engineering Co.

Haldor Topsoc AS

Indian Petrochemicals

Instituto Mexicano del Petroleo

Johnson Matthey Catalysts

Kataleuna GMBH

Sud Chemie Inc.

UOP

Zeolyst International

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre, leurs compléments et mises à jour,** et bénéficiez des **services inclus.**



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- ☐ Automatique - Robotique
- ☐ Biomédical - Pharma
- ☐ Construction et travaux publics
- ☐ Électronique - Photonique
- ☐ Énergies
- ☐ Environnement - Sécurité
- ☐ Génie industriel
- ☐ Ingénierie des transports
- ☐ Innovation
- ☐ Matériaux
- ☐ Mécanique
- ☐ Mesures - Analyses
- ☐ Procédés chimie - Bio - Agro
- ☐ Sciences fondamentales
- ☐ Technologies de l'information

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com