



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : J1200 V2

Date de publication :
10 février 2012

Introduction à la catalyse - Mécanismes et applications industrielles

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

par **Michel GUISET**

Mots-clés

Mécanismes | Procédés
industriels | Catalyse homogène
| Catalyse hétérogène

Résumé Qu'est-ce que la catalyse ? Quel rôle joue-t-elle dans notre monde ? Décryptage du mécanisme et développement de procédés industriels ont été menés de concert, la catalyse investissant peu à peu puis étendant le champ de l'industrie chimique. Le procédé de catalyse est devenu une science, puisant son pouvoir innovant dans une approche pluridisciplinaire naturelle confortée par l'utilisation d'un arsenal de méthodes et techniques avancées.

Keywords

mechanisms | industrial
processes | homogeneous
catalysis | heterogeneous
catalysis

Abstract This introduction to a series of articles describes the main types of catalysis and their applications and aims to answer two key questions: What is catalysis? How important is its role in our world? Deciphering the mechanisms of catalytic reactions and the development of industrial processes were conducted jointly; catalysis has reached the field of chemical industry. The catalysis process is now a science, drawing its innovative power from a natural multidisciplinary approach reinforced by the use of an arsenal of modern methods and techniques.

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

Introduction à la catalyse

Mécanismes et applications industrielles

par **Michel GUISET**

Professeur des universités

Catalyse en Chimie Organique, Poitiers

Centre for Biological and Chemical Engineering, Lisbonne

1. Histoire de la catalyse	J 1 200 - 2
1.1 Premiers pas de la catalyse industrielle.....	— 2
1.2 Principales étapes du décryptage du mécanisme de la catalyse.....	— 3
2. Caractéristiques générales de la catalyse et des catalyseurs.....	— 4
2.1 Mécanisme des réactions catalytiques	— 4
2.2 Sélection des catalyseurs.....	— 6
3. La catalyse, aujourd'hui et demain	— 7
3.1 Situation actuelle de la catalyse	— 7
3.2 Quel avenir pour la catalyse	— 7
Pour en savoir plus	Doc. J 1 200

Que serait notre monde sans la catalyse ? Que cette question soit examinée sous l'angle de la vie ou sous celui de notre société moderne, les réponses sont identiques. Sans le pouvoir fascinant qu'ont les catalyseurs d'accélérer fortement la vitesse des réactions sans être consommés et par conséquent de rendre suffisamment rapides les réactions biochimiques aux basses températures des organismes vivants, la vie serait impossible. Il en serait de même pour notre société moderne si l'homme n'était pas parvenu à domestiquer ce pouvoir, le mettant au service de l'industrie chimique, lui permettant de fabriquer de très nombreux produits en quantité importante et à coût modéré. D'abord limitée à la production de composés inorganiques de base (acide sulfurique, ammoniac, acide nitrique, etc.), la catalyse a progressivement étendu le champ de l'industrie chimique, jouant un rôle essentiel dans des domaines aussi divers que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la chimie de spécialités, la chimie fine, la polymérisation, la dépollution, etc. De quoi s'interroger à juste titre sur la pertinence du choix fait en 1835 par Berzelius du terme catalyse (tiré du mot grec καταλύειν à connotation négative), pourtant adopté par tous les chimistes et même intégré dans le langage commun.

Comme le montre le bref historique de la catalyse, les premières grandes applications, c'est-à-dire la production par catalyse hétérogène de composés inorganiques de base, ont précédé le décryptage du mécanisme des réactions catalytiques, les solides catalyseurs étant choisis et optimisés de façon totalement empirique. Le temps mis pour établir le mécanisme général de la catalyse (près d'un siècle) peut nous sembler long mais il faut concevoir qu'à l'époque, cette tâche présentait des difficultés conceptuelles réelles et que, de plus, les chercheurs devaient surmonter de nombreux obstacles pratiques : difficulté d'accès (aux) et de purification (des) réactifs, solides catalyseurs de faible surface donc d'activité limitée, appareillages sommaires, etc. Par ailleurs, les scientifiques découvrant une nouvelle réaction catalytique essayaient tou-

jours de la valoriser. Cette association de préoccupations fondamentales et appliquées reste une constante naturelle de la recherche en catalyse.

Les caractéristiques générales de la catalyse sont maintenant bien définies. Une approche pluridisciplinaire associant les méthodes et techniques de la chimie physique, inorganique et organique, de la physique des surfaces et de la physique du solide et du génie chimique a permis d'établir le **mécanisme de nombreuses réactions catalytiques** : espèces intermédiaires, étapes élémentaires du cycle catalytique, caractéristiques des espèces ou sites actifs. La combinaison de cette connaissance scientifique et de techniques combinatoires permet d'accélérer la conception, l'optimisation et la fabrication de catalyseurs d'activité, sélectivité et stabilité optimales.

La science de la catalyse peut maintenant être considérée comme mature, ce qui ne l'empêche pas de continuer à innover, tant au niveau des concepts que des applications. À travers le développement de nouveaux catalyseurs, de nouvelles technologies pour leur préparation et leur mise en œuvre, cette capacité d'innovation devrait permettre de relever les grands défis de l'avenir que constituent la protection de l'environnement, l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, la valorisation de nouvelles sources carbonées (biomasse).

1. Histoire de la catalyse

Se reporter également aux références [1] [2] [3] [4] [5].

Si la première application de la catalyse, c'est-à-dire la production de bière et vin par fermentation remonte à l'antiquité, la catalyse n'a véritablement mérité le qualificatif de science qu'après avoir répondu à la question clé du mode général d'action des catalyseurs. La réponse paraît maintenant évidente et pourtant les nombreuses observations réalisées dans la première moitié du XIX^e siècle sont longtemps restées mystérieuses. On peut citer notamment :

- l'hydrolyse de l'amidon en présence d'acide sulfurique (Kirchhoff, 1814) ;
- le chauffage à blanc de platine par introduction sur ce métal chaud d'un mélange d'air et de gaz issus du charbon (Davy, 1817) ;
- l'inflammation spontanée de l'hydrogène sur de la poussière de platine (Doebereiner, 1823) ;
- la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent (Thénard, 1818), de l'éthanol en présence d'acide sulfurique, de l'eau oxygénée en présence de traces de peroxyde de manganèse, d'or, d'argent sans la moindre modification de ces corps (Mitscherlich, 1834), etc.

Le mérite de **Berzelius (1835)** fut de réunir ces phénomènes en une seule et même famille dans laquelle « des combinaisons sont détruites, de nouvelles combinaisons prennent naissance, et tout cela s'effectue sans que le corps qui produit les changements soit altéré ». Toutefois, selon Berzelius, ce corps agit sous l'effet d'une force autre que l'affinité chimique, baptisée force catalytique qui modifierait les rapports électriques responsables de toute activité chimique. Cette proposition sera contestée par **Liebig (1839)** « le platine et l'argent exercent simplement une influence accélératrice, car même sans le contact de ces métaux, l'eau oxygénée se décompose à la longue d'elle-même », ce qui le conduisit à attribuer à ces décompositions non ordinaires, une cause ordinaire : ce sont des phénomènes purement chimiques.

1.1 Premiers pas de la catalyse industrielle

Si le mécanisme de la catalyse ne sera décrypté que dans les premières décennies du XX^e siècle, les deux principales caractéristiques d'un catalyseur : **i) il augmente la vitesse des réactions chi-**

miques, et ii) il n'est pas altéré, sont déjà clairement établies et les chercheurs, tout en essayant de comprendre l'action des catalyseurs, ont immédiatement noté l'intérêt industriel qui pouvait être tiré de cette augmentation indéfinie de la vitesse des réactions. Ainsi, **Doebereiner (1823)** conclut la description de l'inflammation de l'hydrogène par le platine en soulignant « ...j'ai déjà tiré parti de cette découverte pour l'établissement d'un nouveau briquet et la construction d'une lampe particulière ».

Les premières grandes applications industrielles se développent peu à peu, principalement en Allemagne et dans le domaine de la chimie minérale (acide sulfurique, chlore, acide nitrique, ammoniac), la recherche du catalyseur optimal étant menée empiriquement. Un exemple typique est celui du **procédé Haber-Bosch (1913)** pour lequel BASF testa au moins 2 000 catalyseurs au cours de 6 000 expériences avant de retenir le catalyseur au fer pour la production industrielle d'ammoniac. Il est important de souligner que ce procédé dont le succès fut exceptionnel ne put être mis en œuvre qu'après avoir non seulement réussi à fabriquer des catalyseurs efficaces et stables mais aussi surmonté deux autres obstacles majeurs :

- développer une production économiquement viable d'hydrogène et d'azote ;
- concevoir et fabriquer des réacteurs capables d'opérer sous haute pression (~ 300 bar) et température élevée (400-700 °C).

Les prix Nobel 1918 et 1931 ont respectivement récompensé Haber et Bosch pour la synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments et pour le développement de méthodes chimiques sous haute pression.

À partir de 1935, la catalyse industrielle connaît des évolutions majeures, débordant de la chimie inorganique vers la transformation de coupes pétrolières, le développement des procédés passant de l'Allemagne aux États-Unis. L'industrie pétrolière française reste à la traîne et ce bien que des avancées majeures aient été initiées par des inventeurs français, **Sabatier** et **Mailhe** et surtout **Houdry** qui développa aux États-Unis un procédé performant de craquage catalytique en lit fixe [5]. La **catalyse homogène** connaît aussi un grand essor avec notamment le développement de **procédés de transformation d'hydrocarbures** opérés en phase liquide à basse température avec des acides protoniques forts comme catalyseurs [6] : H₂SO₄ ou HF concentrés, catalyseurs de Friedel Crafts résultant de l'association d'halogénures métalliques et d'acides protoniques (par exemple, H⁺AlCl₄ formé à partir d'AlCl₃ et d'HCl). L'alkylation aliphatique isobutane-butène en phase

liquide à basse température avec H_2SO_4 ou HF comme catalyseurs a notamment permis la production pendant la première guerre mondiale d'essences d'indice d'octane élevé. $\text{H}^+\text{AlCl}_4^-$ s'est imposé comme catalyseur pour :

- l'isomérisation de n-alcanes légers (1933), sa très forte acidité permettant d'opérer aux basses températures favorables thermodynamiquement ;
- la production de polyisobutènes, l'éthylation du benzène et du toluène, et de nombreuses autres réactions de substitution électrophile d'aromatiques (acylations, etc.).

Par la suite, la catalyse n'a cessé de jouer un rôle essentiel dans le raffinage du pétrole et la pétrochimie. Qui plus est, elle a largement étendu son champ d'applications vers la production de polymères, la chimie organique de spécialités et la chimie fine, la production d'énergie et la protection de l'environnement (§ 3). Ce succès peut au moins pour partie s'expliquer par l'intérêt qu'ont toujours porté les firmes chimiques aux travaux réalisés dans les laboratoires académiques de catalyse. Une autre évolution importante se produit vers les années 1950, les catalyseurs jusqu'alors développés et fabriqués pour des usages captifs, sont peu à peu produits par des compagnies internationales spécialisées [2].

1.2 Principales étapes du décryptage du mécanisme de la catalyse

Paul Sabatier est à l'origine des premiers grands progrès dans la compréhension du mode d'action des catalyseurs, rejetant l'explication physique de la catalyse sur la base de leur **spécificité** expérimentalement démontrée.

Exemple : le cuivre catalyse la déshydrogénation de l'isobutanol, l'alumine, sa déshydratation.

Toutefois, son principal apport est la proposition, tirée de sa série de travaux sur l'hydrogénation catalytique de composés insaturés (prix Nobel 1912), de la **formation d'espèces intermédiaires instables associant réactif et catalyseur dont la décomposition régénère ce dernier** : « J'admets que l'hydrogène agit sur le métal en donnant très rapidement sur sa surface une combinaison. L'hydruure ainsi engendré est facilement et rapidement dissociable et s'il est mis en présence de matières capables d'utiliser de l'hydrogène, il leur cède en régénérant le métal qui recommence indéfiniment le même effet » [5]. Cette explication qui classe les réactions catalytiques dans les réactions complexes et introduit la notion de **cycle catalytique**, a le mérite d'être également valable en catalyse homogène. Le concept de carbocation R_3C^+ , proposé par **von Baeyer et Villiger** (1902) [7] conduira 20 ans plus tard **Meerwein** à celui d'**intermédiaire cationique** [8], que de nombreux chercheurs et particulièrement **Whitmore** [9] généraliseront aux réactions d'hydrocarbures par catalyse acide homogène ou hétérogène [6].

Seule faiblesse du modèle de Sabatier qu'il n'hésitait pas à reconnaître, la nature des espèces intermédiaires instables restait hypothétique. Sabatier affina son modèle en posant comme principe que la vitesse des réactions catalytiques dépendait de la stabilité des espèces intermédiaires, sa valeur optimale étant obtenue pour des valeurs moyennes de stabilité [10]. L'existence de **courbes volcan**, souvent associées aux noms de Sabatier et de Balandin [3] [11] [12], telles que celle de la figure 1 confirme la validité de ce principe.

Dès 1906, **Ostwald** [5] soulignait que c'est à partir du moment où « on a compris que la catalyse se rattache à un problème de cinétique chimique » que devient possible le développement scientifique. Ce fut effectivement le cas : la détermination des ordres de réaction et des énergies d'activation permettra de conforter la proposition de cycle et d'expliquer l'effet accélérateur du catalyseur. Remarque non anodine, le rôle moteur joué dans l'explication de la catalyse par les études cinétiques a conduit pendant longtemps

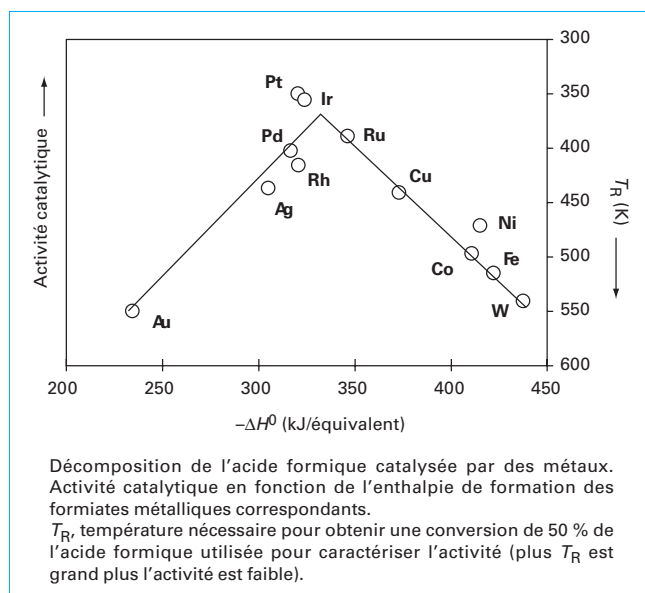


Figure 1 – Exemple de courbe volcan

les chercheurs et les enseignants à ne considérer la catalyse que comme un sous-ensemble de la cinétique auquel le nombre et l'importance des procédés catalytiques mis en œuvre par l'industrie donnaient toutefois un intérêt particulier [5] [13].

Les études et applications concernant principalement la **catalyse hétérogène**, l'attention s'est naturellement portée sur le **phénomène d'adsorption**, nom choisi par **Kayser** (1881) pour décrire la condensation des gaz sur la surface de solides [5]. Précisons que suivant la nature et l'intensité des forces de liaison, on distingue l'**adsorption physique ou physisorption** (énergie d'interaction proche de l'énergie de condensation) et l'**adsorption chimique ou chimisorption** (énergie voisine de celles des réactions). Cette chimisorption qui a toutes les caractéristiques d'une véritable réaction chimique (spécificité, formation d'espèces intermédiaires superficielles) fut très vite considérée comme partie essentielle de la catalyse hétérogène. Dès 1931, **Taylor** [14] postule que la **chimisorption d'au moins un des réactifs est une condition nécessaire de l'activité catalytique**, ce qui ne fut jamais contredit. La notion de **site ou centre actif** superficiel découle naturellement de ce postulat.

La recherche en catalyse hétérogène s'est peu à peu déplacée de la cinétique réactionnelle vers la caractérisation des solides catalyseurs et de leur surface avec pour objectif de préparer de façon moins empirique des catalyseurs plus efficaces. Les sites actifs étant superficiels, il apparaît comme évident qu'il y a intérêt à augmenter la surface du solide accessible aux réactifs, en le divisant ou en augmentant sa porosité. La mesure de l'aire spécifique des solides catalyseurs par la méthode BET récemment développée (1935-1940) basée sur la physisorption d'un gaz inerte permet de quantifier l'effet obtenu. Par ailleurs, les travaux de l'école russe (Roginskii, Volkenstein, Balandin) ouvrent la voie vers la compréhension de l'activité catalytique. **Roginskii** [15] divise les solides actifs en deux grandes classes :

- les **conducteurs** du courant électrique : métaux et semi-conducteurs, qui chimisorbent énergiquement les mêmes gaz simples : H_2 , O_2 , CO , etc., et sont actifs dans les réactions d'oxydoréduction. Leur action catalytique est liée à un rôle de réservoir d'électrons qu'ils peuvent, à leur surface, fournir ou retirer aux réactifs ;
- les **isolants** qui catalysent des réactions attribuables à des acides en catalyse homogène : alkylation, déshydratation, hydratation. L'action catalytique est reliée aux propriétés acido-basiques de leur surface.

Soulignons que ces deux types de matériaux sont souvent associés dans les procédés industriels, le support isolant du composant actif favorisant sa dispersion ou/et participant avec celui-ci à la catalyse de la réaction désirée. Le schéma réactionnel impliquant alors des étapes successives d'oxydoréduction et des étapes acides, la catalyse est dite bifonctionnelle ; c'est notamment le cas en reformage catalytique, procédé permettant la production sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ chlorée d'une base essence de haut indice d'octane. Des classifications plus fines des catalyseurs par type de réaction ou par familles de matériaux : métaux, oxydes de métaux de transition, sulfures, oxydes acido-basiques, etc. sont très fréquemment utilisées.

Restait à développer les techniques de caractérisation des solides, surfaces et sites actifs qui permettraient d'avancer dans la compréhension de l'activité catalytique. Les premiers congrès internationaux de catalyse : Philadelphie (1956) et Paris (1960) vont favoriser ce développement. C'est l'époque de la création de grands laboratoires tels que l'Institut de recherches sur la catalyse de Lyon (1960) orientés vers l'étude du matériau catalytique et le développement de méthodes et techniques physiques et physico-chimiques de caractérisation des surfaces, la réaction, choisie simple, n'étant plus considérée que comme outil de caractérisation [5]. Une orientation vers le génie de la réaction catalytique voit simultanément le jour sous l'impulsion des industriels du raffinage du pétrole sensibilisés à l'effet joué par les phénomènes de transport de chaleur et matière dans les réactions de catalyse hétérogène [16].

2. Caractéristiques générales de la catalyse et des catalyseurs

Se reporter également à la références [17].

2.1 Mécanisme des réactions catalytiques

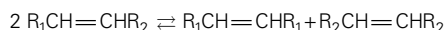
2.1.1 Cycle catalytique

L'effet accélérateur du catalyseur implique sa participation à la réaction. Par ailleurs, le catalyseur étant inaltéré (proposition commentée en 2.1.5) n'apparaît pas dans la description stœchiométrique de la réaction : ce n'est ni un réactif, ni un produit. Ces deux observations suggèrent un chemin réactionnel nouveau dans lequel le catalyseur Ca (plus précisément sa partie active S) intervient nécessairement dans au moins trois étapes élémentaires successives :

- la première qui implique sa combinaison avec le réactif (ou l'un des réactifs) pour former une espèce intermédiaire instable ;
- la seconde, la transformation de cette espèce en une autre espèce intermédiaire ;
- la troisième, la régénération du catalyseur Ca avec formation du (des) produit(s).

Ce chemin réactionnel s'écrit donc sous la forme d'un cycle tel que celui montré dans la figure 2a sur l'exemple d'une réaction très simple, l'isomérisation de A en B.

Un **cycle réel**, un peu plus compliqué (figure 2b) décrit le mécanisme de métathèse des alcènes (réaction dans laquelle des groupes alkyles sont échangés entre deux molécules) dont la découverte a valu le prix Nobel 2005 à Y. Chauvin de l'Institut Français du Pétrole. La réaction choisie est la métathèse d'alcènes linéaires sur un complexe de W à ligand carbénique :



Les étapes chimiques des cycles catalytiques existent aussi bien pour la catalyse hétérogène que pour la catalyse homogène. Toutefois, en **catalyse hétérogène**, le processus catalytique est compliqué par l'ajout, à ces étapes chimiques, d'étapes de transport des molécules de réactifs de la phase fluide à la surface du solide catalyseur puis aux sites actifs (figure 2c, étapes 1-3) et des molécules de produits des sites actifs vers la phase fluide (figure 2c, étapes 5-7). Contrairement aux réactions de catalyse homogène, les réactions de catalyse hétérogène peuvent donc être limitées par des étapes de transport de matière, dans la phase fluide entourant les grains de catalyseurs (diffusion extragranulaire) ou dans les pores (diffusion intragranulaire). Des limitations au transfert de la chaleur produite sur les sites actifs vers la phase fluide (cas a : réactions exothermiques) ou de la phase fluide vers les sites actifs (cas b : réactions endothermiques) sont également possibles, la température T_s à laquelle se produit réellement la réaction catalytique étant alors plus élevée (cas a) ou plus faible (cas b) que celle (T_f) de la phase fluide. La phase catalytique ou son support étant généralement isolants, les différences de température peuvent être importantes, conduisant à des valeurs de vitesse apparente très différentes de celles qui existeraient si T_s était égale à T_f . Une attention particulière doit donc être portée au choix de conditions opératoires permettant d'opérer en régime chimique, c'est-à-dire en absence de limitations au transport de matière et de chaleur et d'obtenir ainsi une valeur de vitesse représentative du seul effet catalytique.

2.1.2 Le nouveau chemin réactionnel est plus facile que celui de la réaction thermique

Cette plus grande facilité s'explique par une énergie d'activation apparente E_a plus faible (figure 3) [16] : en général, environ 2 fois. Les valeurs des facteurs préexponentiels étant voisines pour les réactions thermique et catalytique, la différence des énergies d'activation se traduit dans le domaine courant des températures de réaction (de l'ambiante à 400-500 °C) par des différences de vitesses pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Ainsi, pour la déshydratation du tertibutanol, un catalyseur HBr provoque une diminution de E_a de 69 à 32 kJ · mol⁻¹, ce qui à température ambiante correspond à une multiplication de la vitesse par 10⁶.

Cet effet accélérateur diminue évidemment (équation d'Arrhenius) avec l'augmentation de la température de réaction. Toutefois, il reste en général suffisamment marqué pour que le processus thermique soit négligeable devant le processus catalytique. L'**activité** d'un catalyseur peut donc être chiffrée par la vitesse de réaction rapportée à la masse de catalyseur.

2.1.3 Le catalyseur (Ca) ne peut modifier l'équilibre thermodynamique de la réaction

Ca n'intervient pas dans le bilan de la réaction. Conséquence, démontrée sur l'exemple de la réaction simple $A \rightleftharpoons B$, les bilans des réactions thermique et catalytique s'écrivant respectivement $A \rightleftharpoons B$ et $A + Ca \rightleftharpoons B + Ca$, les constantes d'équilibre sont égales :

$$K_{th} = (C_B/C_A)_{eq} = K_{Ca} = (C_B C_{Ca}/C_A C_{Ca})_{eq}$$

Dans des conditions opératoires définies, un catalyseur ne peut donc rendre possible une réaction thermodynamiquement irréalisable. De plus, comme l'équilibre thermodynamique implique la stricte égalité des vitesses des processus direct et inverse, le catalyseur d'une réaction directe est aussi catalyseur de la réaction inverse. L'examen de la figure 3 montre d'ailleurs que le catalyseur provoque la diminution des énergies d'activation des réactions directe et inverse.

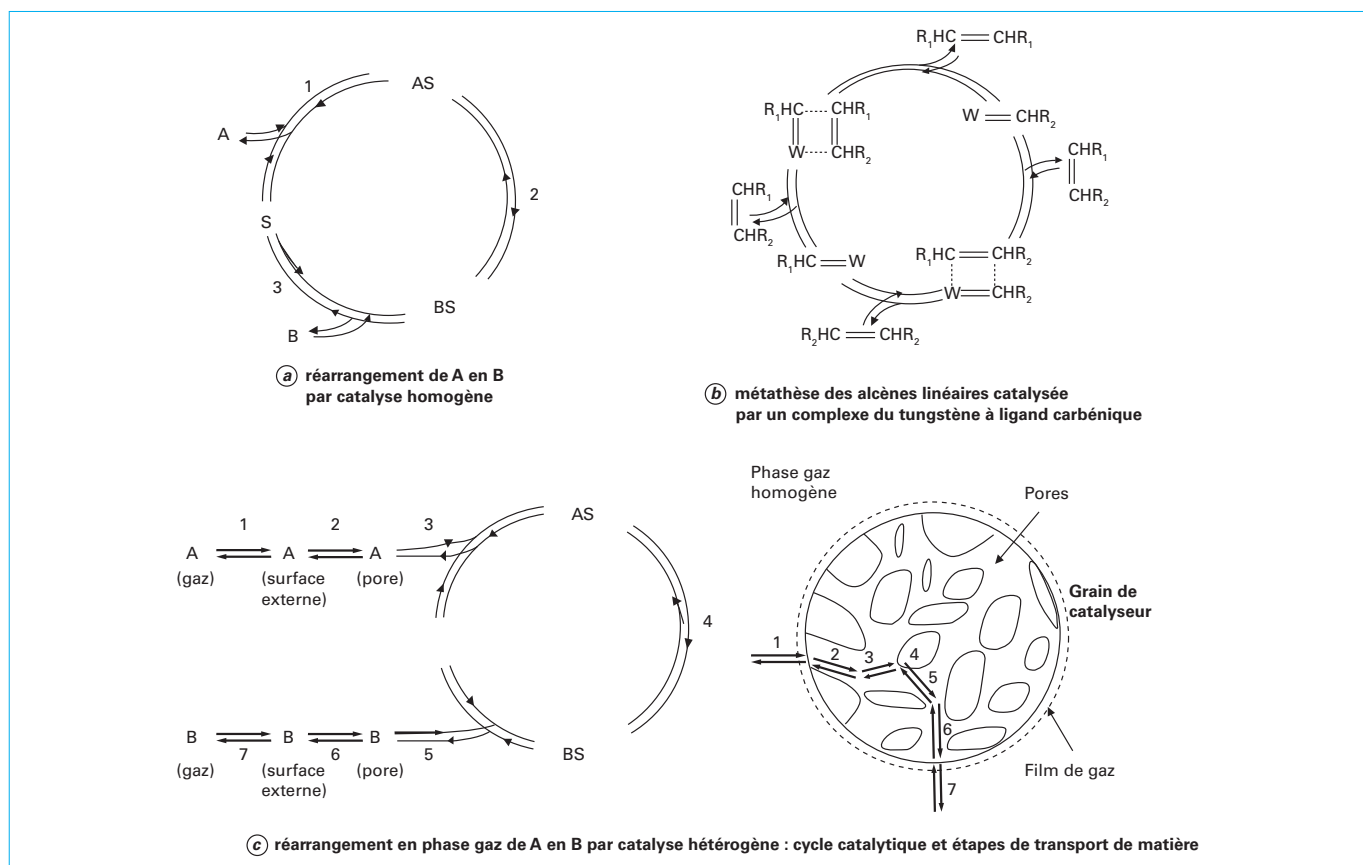


Figure 2 – Mécanisme des réactions catalytiques

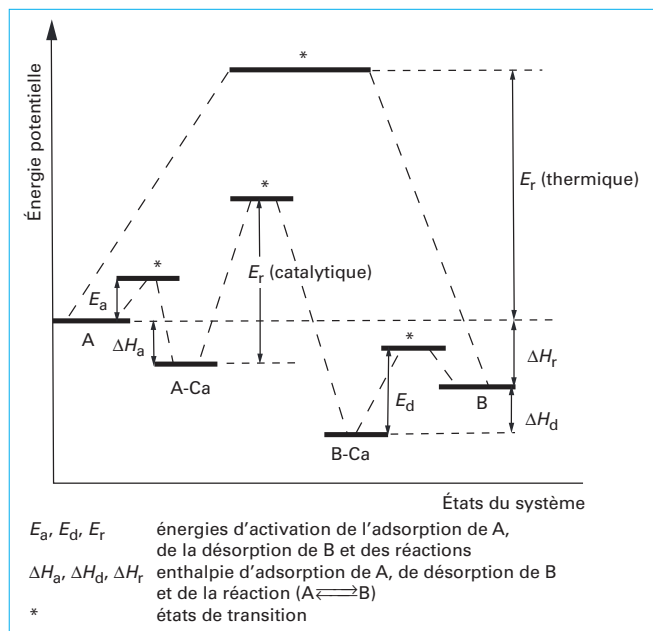


Figure 3 – Énergies potentielles des états du système pour des réactions purement thermique et catalytique [16]

2.1.4 Outre son effet accélérateur, le catalyseur a un effet orienteur

Dans les conditions opératoires choisies, plusieurs transformations du (des) réactif(s) peuvent être thermodynamiquement possibles, leur nombre augmentant généralement avec la taille et la complexité chimique des réactifs. Le catalyseur est choisi pour accélérer la transformation souhaitée sans favoriser les autres. L'effet accélérateur étant souvent très marqué (§ 2.1.2), la transformation désirée devient très largement prépondérante.

Ainsi sur un catalyseur acide tel que l'alumine, l'éthanol se déshydrate sélectivement en éthylène alors qu'au contact du cuivre, il se déshydrogène sélectivement en éthanal.

Cet exemple montre que la **sélectivité** des catalyseurs dépend de la nature des sites actifs. Ce n'est toutefois pas le seul facteur ; la sélectivité peut aussi être déterminée par :

- la forme des sites actifs ;

ainsi, en catalyse enzymatique, enzyme et molécule de substrat doivent être géométriquement complémentaires pour que la réaction se produise : catalyse clé-serrure.

- leur environnement ;

l'exemple le plus important étant celui de la catalyse sur zéolithes, les micropores de ces solides microporeux pouvant exclure l'accès aux sites actifs de molécules de réactifs trop encombrées, la désorption de molécules de produits, ou la formation au voisinage de ces sites d'état de transition ou d'intermédiaires réactionnels (sélectivité de forme).

– leur distribution géométrique à la surface (effet d'ensemble en catalyse métallique).

2.1.5 La durée de vie d'un catalyseur n'est jamais infinie

En effet, tout au long de sa vie (en cours de réaction, lors des périodes d'activation, etc.), le catalyseur subit des altérations chimiques, physiques, etc. perdant plus ou moins rapidement son activité : en quelques secondes en craquage catalytique par suite du dépôt sur le catalyseur de produits très lourds (coke), après plusieurs années en synthèse de l'ammoniac. Très souvent, la désactivation n'affecte pas seulement l'activité des catalyseurs mais aussi leur sélectivité. La désactivation implique rarement le remplacement des catalyseurs ; des traitements de régénération : *ex situ* dans le cas de désactivation très lente, *in situ* dans le cas contraire, sont régulièrement pratiqués pour réactiver le catalyseur [18].

2.2 Sélection des catalyseurs

2.2.1 Catalyse hétérogène ou catalyse homogène

Les avantages et inconvénients respectifs de ces deux types de catalyse conduisent à préférer l'un ou l'autre pour des usages différents :

- synthèse de produits organiques complexes (Chimie Fine), y compris synthèse asymétrique pour la catalyse homogène ;
- production de composés chimiques de base, raffinage du pétrole et pétrochimie, dépollution, etc. pour la catalyse hétérogène.

La catalyse homogène présente en effet l'avantage essentiel de combiner des activités et sélectivités élevées et des conditions opératoires douces mais pose des difficultés pour une mise en œuvre en continu et pour la séparation de la phase réactionnelle du catalyseur que ne connaît pas la catalyse hétérogène. Cela explique que la catalyse hétérogène soit préférée pour les traitements ou productions de grande ampleur, la catalyse homogène étant préférentiellement réservée aux productions en quantité limitée de composés de haute valeur ajoutée. L'idée bien naturelle de concilier les avantages respectifs des deux modes de catalyse a rapidement germé conduisant à des avancées significatives dans les domaines de la catalyse biphasique et de l'hétérogénéisation des phases actives utilisées en catalyse homogène, enzymatique [BIO 590], acide [6] ou de coordination [19] [20] [21]. Notons enfin que les proximités entre catalyse homogène et chimie organique d'une part, catalyse hétérogène, chimie physique et génie chimique d'autre part, l'évolution des besoins du marché, etc. ont parfois conduit à des choix industriels inappropriés qu'il n'est pas toujours facile de corriger. Ainsi, en dépit des efforts importants réalisés pour développer l'apport de la catalyse hétérogène en chimie fine que justifiait la pression environnementale, les progrès, bien que réels restent encore très insuffisants [22] [23].

2.2.2 Critères de sélection des catalyseurs

Le choix des catalyseurs est d'abord conditionné par leur aptitude à activer sélectivement et durablement la réaction souhaitée. Leur application industrielle exige en outre qu'ils soient originaux,

économiques, régénérables, mécaniquement et thermiquement stables, de morphologie appropriée et que leur préparation soit reproductible [16] [24].

2.2.2.1 Activité, sélectivité, stabilité

Définir l'**activité** par le nombre de cycles catalytiques parcourus par unité de temps rapporté au site ou à l'espèce actifs (c'est-à-dire la **fréquence de rotation**, *turnover frequency TOF*) est fortement recommandé [25].

Ce TOF est en effet essentiel pour comprendre, comparer et optimiser l'activité des catalyseurs. Toutefois, en catalyse hétérogène, sa détermination s'avère difficile, les sites actifs étant rarement identiques et leur concentration difficile à déterminer précisément. C'est pourquoi l'activité reste généralement chiffrée par la vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse du catalyseur (en $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ au laboratoire, en $\text{t} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$ dans une unité industrielle), parfois à l'unité de surface accessible. Plus l'activité est grande plus le réacteur est petit ou les conditions opératoires douces, ce qui limite souvent les réactions indésirables et la désactivation du catalyseur. La **sélectivité** pour le produit désiré est non moins essentielle car elle permet de limiter la consommation inutile de réactifs, diminue le coût des étapes de séparation et purification ainsi que celui du traitement des rejets polluants. La **stabilité** du catalyseur conditionne fortement l'économie du procédé. Cette stabilité peut être définie par le **nombre de rotations** par site actif (*turnover number TON*) observées avant la mort du catalyseur. Ce nombre est utilisé pour confirmer l'existence d'une catalyse (il doit alors être nécessairement supérieur à l'unité) [25]. Les difficultés soulignées pour la détermination du TOF se retrouvant ici, la stabilité des catalyseurs est souvent caractérisée par leur vitesse de désactivation. Soulignons que les valeurs de sélectivité et stabilité dépendant non seulement du catalyseur mais aussi des conditions opératoires, de l'avancement de la réaction, etc., les catalyseurs doivent être comparés dans des conditions identiques judicieusement choisies. Par ailleurs, les catalyseurs solides étant périodiquement régénérés, leur stabilité doit être estimée sur une série de cycles de réaction-régénération.

2.2.2.2 Conception et optimisation des catalyseurs

L'utilisation d'un large panel de méthodes : traçage isotopique, spectroscopies *in situ* des processus superficiels ou massiques, méthodes avancées de calcul basées sur les techniques ab-initio de la chimie quantique, etc. a considérablement fait progresser la connaissance des mécanismes intimes des réactions catalytiques : interactions des réactifs avec la surface, modifications des propriétés électroniques et structurales du matériau catalytique et même étapes élémentaires de la réaction. Si ces informations permettent de prédire les propriétés catalytiques, donc de concevoir un catalyseur, les caractéristiques de celui-ci ne sont pas optimales.

Pour cette optimisation, les méthodologies combinatoires qui ciblent sur un large domaine l'effet des paramètres essentiels : composition et autres caractéristiques des solides considérés, conditions opératoires, sur les propriétés catalytiques sont bien appropriées [26]. Une analyse complémentaire exhaustive des banques de données n'est toutefois pas inutile. Les techniques combinatoires nécessitent un nombre important d'essais qui ne peuvent être réalisés dans un temps raisonnable que par une expérimentation à haut débit (*high-throughput experimentation*). Le développement de ces techniques permet d'accélérer considérablement la mise au point de nouveaux catalyseurs.

3. La catalyse, aujourd'hui et demain

3.1 Situation actuelle de la catalyse

Le développement de l'industrie chimique est étroitement lié à celui de la catalyse industrielle, avec à ce jour plus de 90 % des composés chimiques produits par voie catalytique ; la valeur annuelle de ces produits est estimée entre 2 et 4 000 milliards de dollars. Les ventes de catalyseur augmentent régulièrement, passant probablement de 12 à 16 milliards de dollars de 2003 à 2012. La catalyse industrielle est particulièrement active dans les pays développés, contribuant directement ou indirectement à environ le quart de leur produit national brut [2].

Dans un article récent, Armor [1] met en relief les forces motrices à l'origine des avancées successives de la catalyse industrielle :

- volonté de disposer de sources inépuisables et facilement accessibles de réactifs (par exemple, pour la production de NH_3), de carburants de qualités pour les transports ;
- intérêt économique du développement de nouveaux produits : monomères et polymères, produits pharmaceutiques, phytosanitaires, peintures, arômes, parfois synthétisés par catalyse asymétrique ;
- réponse à la mise en place de normes environnementales de plus en plus sévères : hydrodésulfuration, contrôle des émissions automobiles, destruction de composés organiques volatils, etc. ;
- substitution des sources carbonées fossiles par des sources renouvelables (biomasse) ;
- approches technologiques nouvelles : électrocatalyse, photocatalyse, etc.

Le rôle moteur essentiel joué par les **zéolithes à sélectivité de forme** découvertes et développées par Mobil est particulièrement souligné. Cette découverte a initié une activité de recherche industrielle et académique intense, conduisant à de nombreuses avancées tant – fondamentales (avec notamment la synthèse de nombreuses nouvelles structures zéolithiques et de zéotypes, par exemples les aluminophosphates) – qu'appliquées. En un demi-siècle, de nombreux procédés catalytiques de haute sélectivité ont été développés, ces tamis moléculaires microporeux devenant les catalyseurs les plus employés en raffinage du pétrole et pétrochimie : ainsi au moins un procédé utilisant un catalyseur zéolithique contribue à la transformation de chacune des coupes pétrolières (figure 4 [27]). Si la majorité des procédés développés concernent ces domaines, les catalyseurs zéolithiques ont également effectué une percée en chimie de spécialités, chimie fine, catalyse environnementale, etc.

Au cours des 20 dernières années, la plupart des sociétés chimiques ont diminué la taille de leurs équipes de recherche. Si les majors du raffinage ont conservé de grands départements de catalyse, les sociétés pétrochimiques et chimiques délèguent leur recherche de nouveaux catalyseurs et technologies aux groupes universitaires, instituts et fabricants de catalyseurs, ces derniers maintenant des centres de recherche en catalyse. Autre évolution, l'activité en catalyse initiée en Europe aux XVIII^e et XIX^e siècles puis devenue prépondérante aux États-Unis avec l'avènement du pétrole, a depuis une quarantaine d'années connu une croissance importante en Asie, d'abord au Japon et en Corée du Sud puis plus récemment en Chine [1].

La recherche fondamentale a également connu des évolutions marquantes. Si dans les débuts de la catalyse, l'accent était porté sur la détermination des mécanismes des réactions à partir de leur analyse cinétique, avec le développement des techniques de caractérisation de plus en plus sophistiquées, il s'est déplacé vers le catalyseur, la tendance étant plus marquée pour la catalyse hétérogène. De nombreux travaux publiés portent donc sur la prépara-

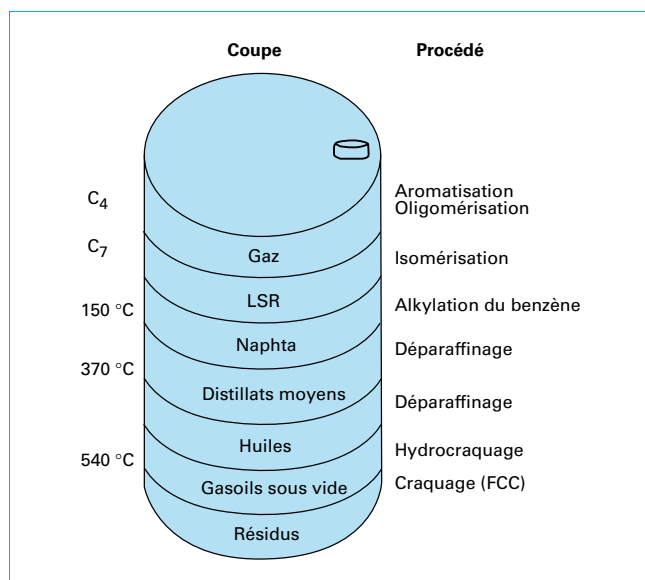


Figure 4 – Procédés de raffinage utilisant des catalyseurs zéolithiques [27]

tion de catalyseurs soit nouveaux, soit par des voies nouvelles et leur caractérisation par les multiples techniques physiques ou physico-chimiques actuellement disponibles et par des réactions modèles souvent simples. Le recours à la modélisation théorique est de plus en plus fréquent. Des avancées importantes ont été obtenues dans la compréhension du mode d'action des catalyseurs, permettant d'optimiser leurs caractéristiques au niveau des étapes de préparation, de traitements post synthèse et d'activation. De nombreux matériaux présentant un intérêt catalytique ayant été synthétisés, limitons-nous à l'exemple des zéolithes cité plus haut. De nouvelles structures ont été découvertes et de nombreuses méthodes développées pour favoriser l'accès des molécules de réactif aux centres actifs de ces solides microporeux [28] :

- synthèse de nanocristallites ;
- création de mésopores :
 - par incorporation dans le gel de synthèse de sphères ou nanotubes de carbone éliminables par combustion,
 - par désilication ou délamination post-synthèses, etc. ou inversement ;
- synthèse de zéolithes dans des matériaux mésoporeux.

3.2 Quel avenir pour la catalyse

L'attention de plus en plus marquée au risque de dérèglement climatique et aux problèmes sanitaires liés aux rejets polluants rend très probable une augmentation de sévérité des normes environnementales. Dans ce contexte, on peut s'attendre à un développement important de la catalyse environnementale. Des catalyseurs plus performants seront nécessaires pour limiter les émissions de composés soufrés, de NO_x , COV , etc. et pour améliorer l'efficacité énergétique des procédés. L'effort déjà amorcé pour substituer les procédés de conversion non catalytiques par des procédés catalytiques plus acceptables pour l'environnement devra être accentué. En outre, de nouveaux catalyseurs devront être développés pour catalyser la conversion de la biomasse en carburants ou produits chimiques, la photodécomposition de l'eau, etc. Relever ces défis nécessite l'utilisation accrue des outils de chimie théorique, modélisation et expérimentation à haut débit pour concevoir et développer les catalyseurs appropriés [1].

Introduction à la catalyse

Mécanismes et applications industrielles

par **Michel GUISET**

Professeur des universités
Catalyse en Chimie Organique, Poitiers,
Centre for Biological and Chemical Engineering, Lisbonne

Sources bibliographiques

- [1] ARMOR (J.N.). – *A History of Industrial Catalysis*. Catalysis Today 163, p. 3 (2011).
- [2] DINGERDISSEN (U.), MARTIN (A.), HEREIN (D.) et WERNICKE (H.J.). – *The Development of Industrial Heterogeneous Catalysis*. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 1.3, p. 37-56 (2008).
- [3] DAVIS (B.H.). – *Development of the Science of Catalysis*. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 1.2, p. 16-37 (2008).
- [4] HEINEMAN (H.). – *Development of Industrial Catalysis*. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 1.3, p. 35-48 (1997).
- [5] BLONDEL-MEGRELIS (M.). – *Histoire de la Catalyse Dans La Catalyse en France : une Aventure*, 13 ICC International Congress on Catalysis, Société Française de Chimie, p. 4-32 (2004).
- [6] MARCILLY (C.). – *Catalyse Acido-basique. Application au Raffinage et à la Pétrochimie*. Éditions Technip, Paris, volumes 1 et 2, p. 821 (2003).
- [7] BAEYER (A.V.) et VILLIGER (V.). – *Dibenzalacetone und triphenylmethan : Ein beitrag zur Farbtheorie*. Chem. Ber., 35, p. 1189 (1902).
- [8] MEERWEIN (H.) et VON EMSTER (K.). – *Über die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen chlorhydrat*. Chem. Ber., 55, p. 2500 (1922).
- [9] WHITMORE (F.C.). – *The common basis of intramolecular rearrangements*. J. Amer. Chem. Soc., 54, p. 3274 (1932).
- [10] SABATIER (P.). – *Hydrogenations et déshydrogénations par catalyse*. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 44, p. 2001 (1911).
- [11] BALANDIN (A.A.). – *The nature of active centers and the kinetics of catalytic dehydrogenation*. Adv. Catal., 10, p. 120 (1958).
- [12] GATES (B.C.), KATZER (J.R.) et SCHUIT (G.C.A.). – *Reforming*. In Chemistry of Catalytic Processes, Mc Graw Hill Company, Chapter 3, p. 184-324 (1979).
- [13] GERMAIN (J.E.). – *Catalyse Hétérogène*. Dunod, Paris, p. 225 (1959).
- [14] TAYLOR (H.S.). – *The activation energy of adsorption processes*. J. Amer. Chem. Soc., 53, p. 578 (1931).
- [15] ROGINSKII (S.Z.). – C. R. Ac. Sci. URSS 67, p. 97 (1949).
- [16] LE PAGE (J.F.). – *Catalyse de Contact*. Éditions Technip, Paris, p. 622 (1978).
- [17] GUISET (M.), LAFORGE (S.) et COUTON (D.). – *Réactions et réacteurs chimiques*. Technosup, Ellipses, Paris, p. 271 (2007).
- [18] GUISET (M.) et RIBEIRO (F.R.). – *Deactivation and Regeneration of zeolite catalysts*. Imperial College Press, London, p. 340 (2011).
- [19] AVERSENG (F.), VENNAT (M.) et CHE (M.). – *Grafting and Anchoring of Transition Metal Complexes to Inorganic Oxides*. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 2.4.5, p. 522-535 (2008).
- [20] COPERET (C.) BASSET (J.M.). – *Strategies to immobilize well-defined olefin metathesis catalysts : supported homogeneous catalysis vs. surface organometallic chemistry*. Advanced Synthesis and Catalysis, 349, p. 78 (2007).
- [21] DE VOS (D.), HERMANS (I.), SELS (B.) et JACOBS (P.). – *Hybrid Oxidation Catalysts from Immobilized Complexes on Inorganic Microporous Supports*. In Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalysts, DEROUANE (Ed.), Chapter 10, Wiley, Chichester, 243, p. 209-240 (2006).
- [22] SHELDON (R.) et VAN BEKKUM (H.). – *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, p. 611 (2001).
- [23] GUISET (M.), PINARD (L.), GUIDOTTI (M.) et ZACCHERIA. – *Molecular sieve catalysts as substitutes of metal chlorides in Chemical Industry : some selected examples*. Pure Appl. Chem., 84, p. 509 (2012).
- [24] LE PAGE (J.F.). – *Developing Industrial Catalysts*. Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 2.0, p. 49-53 (1997).
- [25] DUMESIC (J. A.), HUBER (G.W.) et BOUDART (M.). – *Principles of the Heterogeneous Catalysis*. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 1.1, p. 1-15 (2008).
- [26] HOLENA (M.) et BAERNS (M.). – *Computer-Aided Design of Solid Catalysts*. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, Chapter 2.2.2, p. 66-81 (2008).
- [27] GUISET (M.) et RIBEIRO (F.R.). – *Les zéolithes. un nanomonde au service de la catalyse*. EDP Sciences, Les Ulis, p. 258 (2006).
- [28] MASCHMEYER (T.) et VAN DE WATER (L.). – *An overview of zeolite and mesoporous solids chemistry : design, synthesis and catalytic properties*. In Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalysts, DEROUANE (Ed.), p. 243, Chapter 1, Wiley, Chichester, p. 1-38, (2006).
- [29] LAMBERT (J.F.), BORDES-RICHARD (E.). – *Quoi de neuf en catalyse, coordinateurs*. Fiches Catalyse. Actualité Chimique : n° spécial mai-juin 2002.

À lire également dans nos bases

- SENNINGER (T.). – *Catalyse de polymérisation*. [J 1 260] Catalyse et Procédés Catalytiques (1998).
- COMMEREU (D.). – *Catalyse de coordination. Parties 1 et 2*. [J 1 220], [J 1 221] Catalyse et Procédés Catalytiques (2003).
- GUISET (M.) et NACCACHE (C.). – *Catalyse hétérogène. Mode d'action des catalyseurs*. [J 1 250] Catalyse et Procédés Catalytiques (2004).
- NACCACHE (C.). – *Catalyse hétérogène dans les procédés industriels*. [J 1 255] Catalyse et Procédés Catalytiques (2005).
- GUISET (M.). – *Catalyse acido-basique*. [J 1 210] Catalyse et Procédés Catalytiques (2005).
- LATTES (A.) et RICO-LATTES (I.). – *Catalyse aux interfaces liquide-liquide*. [J 1 230] Catalyse et Procédés Catalytiques (2006).
- COMBES (D.) et MONSAN (P.). – *Biocatalyse ou catalyse enzymatique*. [BIO 590] Catalyse et Procédés Catalytiques (2009).
- GUILLARD (C.), KARTHEUSER (B.) et LACOMBE (S.). – *La photocatalyse : Dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*. [J 1 270] Catalyse et Procédés Catalytiques (2011).

Évènements

15th International Congress on Catalysis (ICC), Munich, 1^{er}-6 juillet 2012
<http://www.events.dechema.de/icc2012>

18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Toulouse, 9-13 juillet 2012.
<http://www.ishc18.com>

11th European Congress on Catalysis, Europacat, Lyon, 1^{er}-6 septembre 2013
<http://www.europacatlyon2013.fr>

Annuaire

Organismes – Fédérations – Associations

(liste non exhaustive)

Division Catalyse de la Société Chimique de France (SFC)
<http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/catalyse.html>

Groupe d'étude en Catalyse (GECat)
<http://www.gecat.fr/>

European Federation of Catalysis Societies (EFCATS)
<http://www.efcats.org/>

Documentation – Formation – Séminaires

(liste non exhaustive)

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, B : Enzymatic, 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.

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.

Laboratoires

(liste non exhaustive)

IC2MP Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
<http://www.ic2mp.labo.univ-poitiers.fr/>

ICGM Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux de Montpellier
<http://www.icgm.fr/>

IRCELYON Institut de recherches sur la Catalyse de Lyon
<http://www.ircelyon.univ-lyon1.fr/>

LCS Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (Caen)
<http://www-lcs.ensicaen.fr>

LMSPC Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédé pour la Catalyse (Strasbourg)
<http://www-lmspc.u-strasbg.fr/>

LRS Laboratoire de Réactivité de Surface (Paris)
<http://www.labos.upmc.fr/lrs/>

UCCS Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Lille)
<http://www.uccs.univ-lille1.fr/>

IFP Énergies Nouvelles (Lyon)
<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/>

Rhodia (Aubervilliers)
http://www.rhodia-ec.fr/site_ec_fr/home_fr.asp

Total (Feluy)
<http://www.be.total.com/content/fr/recherche/Total>

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

**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