

Catalyseurs hétérogènes

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 9 avril 2020

Merci à Fénril Montorier, Martin Vérot et Vincent Wieczny pour leur précieuse aide.

Mots-clés : catalyse hétérogène, courbe volcan, catalyseur massique, catalyseur supporté.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Catalyse : définition, *TON*, *TOF*, bases de la catalyse hétérogène [L3]
- Techniques d'analyse de matériaux : DRX, spectroscopie électronique, microscopie [L3]

Bibliographie :

- Scacchi, *Cinétique et catalyse* [Niveau : ★★★]
- *Tech Ingé*, J1250 [Niveau : ★★]

Plan proposé

I - Choix du catalyseur	1
A/ Activité catalytique	1
B/ Durée de vie	1
C/ Autres considérations	2
II - Préparation du catalyseur	3
A/ Catalyseurs massiques	3
B/ Catalyseur supporté	3
III - Caractérisation des catalyseurs	4
A/ Composition chimique et structurale	4
B/ Morphologie et texture	4

Introduction pédagogique

Ce cours se situe juste après un cours introductif de catalyse, décrivant de manière générale la cinétique des trois types de catalyses.

Difficulté : comprendre la différence entre catalyseur massique et catalyseur supporté.

Exemples de TD : analyse d'articles décrivant un catalyseur hétérogène.

Introduction

La catalyse représentait 9,6 milliards d'euros par an dans le monde en 2004. Dans l'industrie, la catalyse hétérogène représente 80% des procédés industriels (données de 2016). La catalyse représente donc un domaine d'importance majeure en chimie et le développement de catalyseurs performants est un véritable enjeu de recherche actuel.

Objectifs – Connaître les critères de choix d'un catalyseur hétérogène.
Connaître les procédés de mise en forme et de caractérisation d'un catalyseur hétérogène.

I - Choix du catalyseur

Le choix du catalyseur fait intervenir des considérations économiques, d'efficacité, environnementales, ... Il est nécessaire de trouver un **compromis** entre ces différentes problématiques pour trouver le catalyseur optimal, d'autant plus que la catalyse constitue le **9^{me} principe de la chimie verte**.

A/ Activité catalytique

Un bon catalyseur possède une **haute activité catalytique** (celle-ci correspondant à la vitesse de la réaction par unité de masse du catalyseur). Ceci se traduit par un *TOF* élevé.

Dans le cas du catalyseur hétérogène, l'activité catalytique est due aux sites actifs. Elle sera d'autant plus grande que les sites sont accessibles et nombreux. Pour cela, il est nécessaire de développer des catalyseurs présentant une **grande surface spécifique**, allant de 50 à 1 000 m²/g. Ceci est rendu possible par l'utilisation de solides **poreux**. Ces solides peuvent être directement le catalyseur, on parle alors de **catalyseur massique**. Il peut aussi s'agir d'un **support** sur lequel le catalyseur est impregné, on parle alors de **catalyseur supporté**.

B/ Durée de vie

Un bon catalyseur possède également une **longue durée de vie**.

Celle-ci est limitée par plusieurs phénomènes :

- il peut se dégrader, s'**effriter** à cause des conditions opératoires (haute température, haute pression) ;
- il peut s'**encrasser** : des particules (souvent de la poussière ou de la "coke") bouchent les pores du catalyseur. Il peut être régénéré en calcinant la crasse, mais cela peut conduire à diminuer l'activité catalytique du catalyseur ;
- il peut être **empoisonné** : des impuretés, le produit, ou le réactif lui-même vient s'adsorber sur les sites actifs, les rendant inaccessibles. Il faut donc choisir un catalyseur ayant une affinité suffisamment forte avec le réactif pour que la réaction ait lieu mais pas trop pour ne pas qu'il l'empoisonne. Il s'agit du **principe de Sabatier**.

Pour concilier ces deux premières sous-parties, on utilise des **courbes volcan**, représentant l'activité catalytique de différents catalyseurs en fonction d'une grandeur décrivant la force de l'adsorption du réactif sur le catalyseur (figure 1).

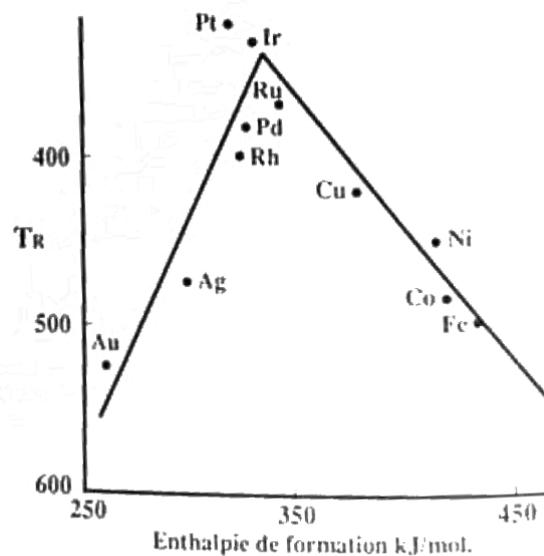


Figure 1 – Courbe volcan pour l'exemple de la décomposition de l'acide formique (Source : Scacchi (p. 488)).

L'ordonnée T_R correspond à la température nécessaire pour atteindre une certaine activité catalytique. L'abscisse correspond à l'enthalpie de formation du formiate du métal.

C/ Autres considérations

Il existe d'autres critères, non négligeables, pour le choix du catalyseur. Celui-ci doit présenter un **faible coût**, par limitation de la quantité de métal noble par exemple. Il doit également être **recyclable**, pour limiter les déchets et abaisser les coûts. Il doit de plus être **peu toxique**, afin d'assurer la sécurité des personnes qui le manipulent. Enfin, en industrie, le catalyseur doit pouvoir être actif sous hautes température et pression, et résister au flux des réacteurs ouverts. Il faut donc qu'il soit **résistant thermiquement et mécaniquement**.

II - Préparation du catalyseur

La méthode de préparation du catalyseur a une influence sur sa forme, sa structure poreuse, et donc son activité catalytique. L'optimisation de ce protocole représente donc un enjeu essentiel dans la synthèse de catalyseurs.

A/ Catalyseurs massiques

La méthode la plus courante de préparation des catalyseurs massiques est la précipitation, puisque la majorité des catalyseurs massiques sont des oxydes.

Les étapes de préparation d'un catalyseur oxyde à partir du sel correspondant sont décrites figure 2. Le sel est d'abord converti en hydroxyde ou en carbonate (étape de **précipitation**). L'étape de **séchage** conduit à la formation de l'oxyde.

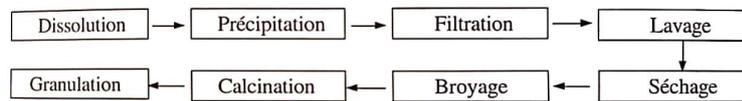


Schéma de la préparation de catalyseurs par précipitation

Figure 2 – Etapes de la préparation des catalyseurs massiques par précipitation (Source : Scacchi (p. 471)).

Le catalyseur est ensuite **mis en forme** lors de l'étape de broyage. Il est soumis à de fortes pressions, ce qui conduit à l'obtention de formes différentes. Il peut aussi être mis en forme par passage dans des "moules" (plateaux perforés) pour homogénéiser la taille des grains. Cette étape de moulage permet de fixer la surface spécifique et la structure poreuse du catalyseur, elle a donc une grande influence sur son activité catalytique. De plus, elle permet d'assurer la résistance mécanique du catalyseur.

La mise en forme est en suite "fixée" par l'étape de **calcination** : le matériau est chauffé à haute température. Elle permet également l'ajustement de la structure.

B/ Catalyseur supporté

Les sites actifs des catalyseurs supportés sont produits par dépôt sur un support poreux déjà mis en forme. Celui-ci est **imprégné** d'une solution de sels métalliques, par immersion ou par pulvérisation. Les précurseurs métalliques se retrouvent donc dans les pores et se lient au support. Le matériau est alors **séché**. Puis, les précurseurs métalliques sont convertis en oxydes par **calcination**, et enfin **réduits**, souvent en présence de dihydrogène.

Le support joue ainsi un rôle fondamental : il permet de disperser les sites actifs. Ils doivent donc remplir un cahier des charges comparables aux catalyseurs massiques :

- résistances thermique et mécanique ;
- grande surface spécifique ;
- grande porosité ;
- faible coût.

Le support doit généralement être inerte chimiquement. Toutefois, de nombreux catalyseurs supportés possèdent des propriétés acido-basiques, permettant d'accroître l'activité catalytique du catalyseur.

III - Caractérisation des catalyseurs

A/ Composition chimique et structurale

On peut tout d'abord déterminer la constitution élémentaire des catalyseurs hétérogènes par spectrométrie de masse élémentaire, ou par spectroscopie ou microscopie électroniques. Ces deux dernières méthodes permettent surtout d'avoir accès à la composition élémentaire à la surface du catalyseur. En outre, la structure cristalline du matériau peut être déterminée par **diffraction des rayons X**.

B/ Morphologie et texture

Une fois connue la composition du catalyseur, il est intéressant de connaître l'état de sa surface. On peut ainsi connaître la surface spécifique et la porosité du matériau en utilisant les **isothermes d'adsorption-désorption** (par la méthode de Langmuir-Hinshelwood ou par la méthode BET). Ces deux méthodes sont développées mathématiquement dans le Scacchi, section 8.5. Usuellement, on procède par adsorption d'azote à 77 K. La forme des isothermes d'adsorption (Scacchi (p. 399)) permet de qualifier le matériau de **microporeux** (pores de diamètre inférieur à 2 nm), **mésoporeux** (pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeux (pores de diamètre supérieur à 50 nm). Enfin, la mesure de la porosité peut être complétée par une mesure de **porosimétrie au mercure**.

Si le catalyseur est sous forme de grains, on peut déterminer leurs tailles par microscopie électronique ou par diffraction des rayons X.

Conclusion

Le catalyseur doit remplir un certain cahier des charges pour être intéressant en synthèse industrielle. L'optimisation de ses propriétés représente une grande partie du temps de développement du catalyseur. L'étape-clé reste toutefois la mise en forme du catalyseur, puisqu'elle permet de répondre en grande partie au cahier des charges imposé.