

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERAL</b> .....	3
<b>CHAPITRE I</b> .....	4
<b>CLASSIFICATION DES CATALYSEURS</b> .....	4
<b>I.1. GENERALITES</b> .....	4
<b>I.2. NOTION DE CATALYSEURS</b> .....	4
<b>I.3. CLASSIFICATION DES REACTIONS CATALYSEES</b> .....	5
<b>I.3.1. CATALYSE HOMOGENE</b> .....	5
<b>CHAPITRE II</b> .....	9
<b>CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DU CATALYSEUR</b> .....	9
<b>II.1. PROPRIETES DES CATALYSEURS</b> .....	9
<b>II.2. CLASSIFICATION DES MATERIAUX</b> .....	9
<b>II.2.1. SEMI-CONDUCTEUR</b> .....	9
<b>II.2.2. CONDUCTEURS</b> .....	10
<b>II.2.3. ISOLANTS</b> .....	10
<b>II.3. NOTION SUR LE GAP</b> .....	11
<b>II.3.1. GAP DIRECT</b> .....	11
<b>II.3.2. GAP INDIRECT</b> .....	11
<b>II.4. PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS</b> .....	12
<b>II.4.1. PROPRIETES ELECTRIQUES</b> .....	12
<b>II.4.2 DESCRIPTION DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE</b> .....	12
<b>II.5. PROPRIETES PHOTO ELECTROCHIMIQUES</b> .....	14
<b>II.6. PROPRIETES PHYSIQUES</b> .....	16
<b>II.7. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b> .....	17
<b>II.8. LES PHÉNOMÈNES DE SURFACE D'UN CATALYSEUR ET LEURS IMPORTANCES</b> .....	18
<b>II.8.1. IMPORTANCE DE LA SURFACE DE CONTACT D'UN CATALYSEUR</b> .....	18
<b>II.8.2. PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION</b> .....	18
<b>II.8.3. IMPORTANCE DE L'ÉTAT DE SURFACE</b> .....	20
<b>CHAPITRE III</b> .....	22
<b>PRÉPARATION DU CATALYSEUR</b> .....	22
<b>III.1. MÉTHODES DE PRÉPARATIONS</b> .....	22
<b>III.1.1. IMPRÉGNATION SANS INTERACTION</b> .....	23
<b>III.1.2. IMPRÉGNATION AVEC INTERACTION</b> .....	23

---

<b>III.2. PROMOTEURS, POISONS, INDUCTEURS ET INHIBITEURS</b> .....	24
<b>III.3. DÉACTIVATION DES CATALYSEURS</b> .....	25
<b>III.3.1. CAUSES DE LA DÉACTIVATION</b> .....	25
<b>III.3.2. POISONS ET CONTAMINANTS</b> .....	25
<b>CHAPITRE IV</b> .....	29
<b>RÉGÉNÉRATION DES CATALYSEURS</b> .....	29
<b>IV.1. GÉNÉRALITÉS</b> .....	29
<b>IV.2. TRAITEMENT EN VUE D'UNE VALORISATION - LA RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX</b> .....	29
<b>IV.2.1. LES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX</b> .....	29
<b>IV.2.1.2. ANALYSES</b> .....	30
<b>IV.2.1.3. LE PRÉCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DES MGP</b> .....	30
<b>IV.2.2. CATALYSEURS À BASE D'ARSENIC</b> .....	31
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	32

## INTRODUCTION GENERAL

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

À la fin de la réaction, ces substances sont récupérées, on les appelle catalyseurs « substrats, réactif ». Ce phénomène correspondant, la catalyse, a été reconnue au XIXe siècle. Au début du XXe siècle, l'étude des réactions catalytiques a trouvé un nouvel essor. Les études furent d'abord centrées sur la catalyse de contact ou hétérogène.

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

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

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux a savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental, pour cela il est important d'étudiera les propriétés des catalyseur approprié pour une réaction photo catalytique donnée.

## CHAPITRE I

### CLASSIFICATION DES CATALYSEURS

#### I.1. GENERALITES

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

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

#### I.2. NOTION DE CATALYSEURS

Un catalyseur est une substance, solide liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée enfin de réaction chimique.

Un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique.

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

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

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

### I.3. CLASSIFICATION DES REACTIONS CATALYSEES

#### I.3.1. CATALYSE HOMOGENE

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

##### A) CATALYSE ACIDO-BASIQUE

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

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

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



**Catalyse générale du premier type** : où tous les acides présents peuvent intervenir ;

L'équilibre-protéolytique n'est pas l'étape lente du processus :



**Catalyse générale du deuxième type** : qui est donc une catalyse générale de la deuxième étape par les bases conjuguées.

Les mêmes types de réactions sont observés en catalyse basique.

Les catalyseurs acides sont employés dans les réactions mettant en jeu des substrats insaturés (isomérisation, alcoylation, hydratation), des acides carboxyliques et des alcools

(estérification), des esters (hydrolyse), voire des substrats saturés (isomérisation d'alcane en milieu super acide). Dans l'estérification, la première étape est la formation de l'acide conjugué de l'alcool ROH. Cet acide conjugué réagit avec l'acide carboxylique R'COOH pour fournir l'ester. La réaction correspond donc à une catalyse spécifique et sa vitesse variera avec la valeur  $H_0$  du catalyseur acide.

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

*Tableau I.1. Classification de quelques acides et bases selon le principe HSAB de Pearson*

Acides durs	$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , $\text{RCO}^+$
Acides mous	$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Hg}^+$ , $\text{Pd}_2^+$ , $\text{Ti}_3^+$ , $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , $\text{GaCl}^{13}$ , $\text{I}_2$ , métaux, carbènes
Bases molles	$\text{F}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ , ROH, $\text{R}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$
Acides durs	$\text{I}^-$ , $\text{H}^-$ , $\text{R}^-$ , $\text{CN}^-$ , RSH, $\text{R}_2\text{S}$ , CO, $\text{C}_6\text{H}_6$

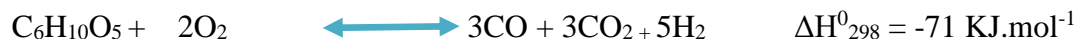
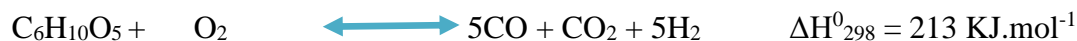
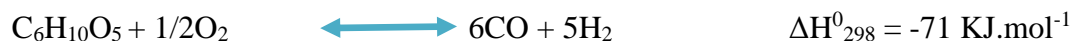
## B) CATALYSE REDOX

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



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

L'oxydation catalytique joue un rôle central dans l'industrie chimique, car au cours de la synthèse de bon nombre de commodités de tous les jours, au moins une étape dans leur cycle de production est une étape d'oxydation. Plus de la moitié des produits obtenus par des procédés catalytiques, en incluant les synthèses de NO,  $\text{SO}_3$  et du soufre (par oxydation de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , respectivement), et pratiquement tous les monomères utilisés pour la production de fibres et plastiques le sont de cette façon. Les réactions hétérogènes et homogènes d'oxydation catalytique sont utilisées dans l'industrie pétrochimique, la chimie de base, la chimie fine et la production pharmaceutique, et le secteur de l'énergie:



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

*Tableau I.2. Comparaison des procédés d'oxydation en catalyse homogène et en catalyse hétérogène*

Paramètres caractéristiques	Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
Molécules de réactif et Produit	«simples», hydrocarbures et oxygénés C1 à C10	« complexes » et variées
Catalyseurs	Métaux et oxydes de métaux de transition (solides)	Métaux ; complexes de métaux de transition (en solution)
Température (°C)	250 à 800	0 à 200
Solvant	sans	Divers
Agents oxydants	air, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O par ordre décroissant d'emploi	hydroperoxydes, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Profondeur d'oxydation	forte (2-14 électrons)	moins forte (2-8 électrons)
Procédé	continu	Discontinu
Challenges	oxydation sélective des alcanes, des produits issus de la biomasse...	« hétérogénéisation » des catalyseurs, solvants et oxydants bénins...

### C) CATALYSE DE COORDINATION

La catalyse de coordination concerne les processus qui mettent en œuvre des complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer, par coordination, les substrats et réactifs intervenant dans des réactions de synthèse organique. L'activation de ces partenaires en tant que ligands au sein de complexes favorise dans certaines conditions leur interaction et leur transformation en produits. La catalyse de coordination fait donc intervenir la chimie de coordination et, plus précisément, les réactions élémentaires de la chimie de coordination.

#### RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES DE LA CHIMIE DE COORDINATION

L'activation d'un substrat ou d'un réactif s'effectue par son addition sur le centre métallique. Des sites de coordination *vacants* doivent donc être disponibles sur ce centre qui, rappelons-le, possède un caractère acide ou base de Lewis, ou les deux (cf. chimie de coordination). Les

réactions de catalyse de coordination font intervenir de ce fait des complexes précurseurs comportant au plus seize électrons dans leur couche de valence.

Lorsque pratiquement un de ces caractères est présent, il y aura *association* d'une base (alcène, alcyne, alcadiène, monoxyde de carbone, phosphine,... etc.) ou d'un acide (Proton). Dans le cas des bases, le nombre d'électrons présents sur le centre métallique croît de deux unités. La réaction inverse, la *dissociation*, libère un site de coordination. La combinaison d'une dissociation et d'une association d'un couple ligand-substrat conduira à la substitution du ligand par ce substrat.



## CHAPITRE II

### CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DU CATALYSEUR

#### II.1. PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS

En chimie des matériaux un bon catalyseur doit être :

➤ **Active** : capable d'accélérer les réactions désirées, influence donc la vitesse de réaction. Le rôle purement cinétique du catalyseur se traduit par son absence dans l'équation de la réaction, dans l'expression du quotient de réaction et dans celle de la constante d'équilibre.

➤ **Sélective** : un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . C'est pour cette raison qu'il est important de trouver un catalyseur favorisant le produit désiré.

➤ **Stable** : résiste à la désactivation, cas de plusieurs photocatalyseurs (semi-conducteurs), ils sont thermodynamiquement stables et n'ont donc pas consommés par la réaction.

Exemple :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  et d'autres qui sont prouvés selon plusieurs recherches.

#### II.2. CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX

##### II.2.1. SEMI-CONDUCTEUR

Un catalyseur semi-conducteur est un matériau solide dont la conductivité électrique varie exponentiellement avec la température (T), elle est comprise entre celles des isolants et celles des conducteurs. La loi de variation est généralement donnée par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H_c / RT)$$

$\sigma_0$ : Facteur pré exponentiel ( $\text{S m}^{-1}$ ).

$-\Delta H_c$ : Enthalpie de conduction (kJ/mol).

R : le constant des gaz parfait ( $\text{J K}^{-1} / \text{mol}$ ).

T : la température (K).

Les semi-conducteurs sont des conducteurs d'électrons dont la résistivité électrique ( $\rho$ ) est de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  à température ambiante. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et les isolants ( $10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ). En revanche, dans les métaux,  $\rho$  diminue avec l'augmentation de la température et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0 K. Ils sont caractérisés par une bande de valence (BV) saturée et une bande de

conduction (BC) vacante séparées par une bande interdite ( $E_g$ ) qui varie dans un large domaine [0,1 - 3,5 eV].

### II.2.2. CONDUCTEURS

Les conducteurs conduisent aussi bien le courant électrique que la chaleur. Les meilleurs conducteurs sont le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, qui ont par exemples des résistivités de l'ordre de  $10^{-8} \Omega \cdot m$ . Ils sont caractérisés par des atomes ayant des électrons de valence faiblement liés à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher du réseau cristallin et devenir des électrons libres. Par conséquent, leur bande interdite ( $E_g = 0$ ) où les bandes de valence et de conduction chevauchent.

### II.2.3. ISOLANTS

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. Les électrons de valence sont fortement rattachés aux atomes avec des liaisons de covalence très fortes comme le carbone diamant et la bande interdite ( $E_g > 4 \text{ eV}$ ) augmente avec la force de la liaison et peut atteindre  $10^{12} \Omega \cdot m$ , le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques des différents types de matériaux.

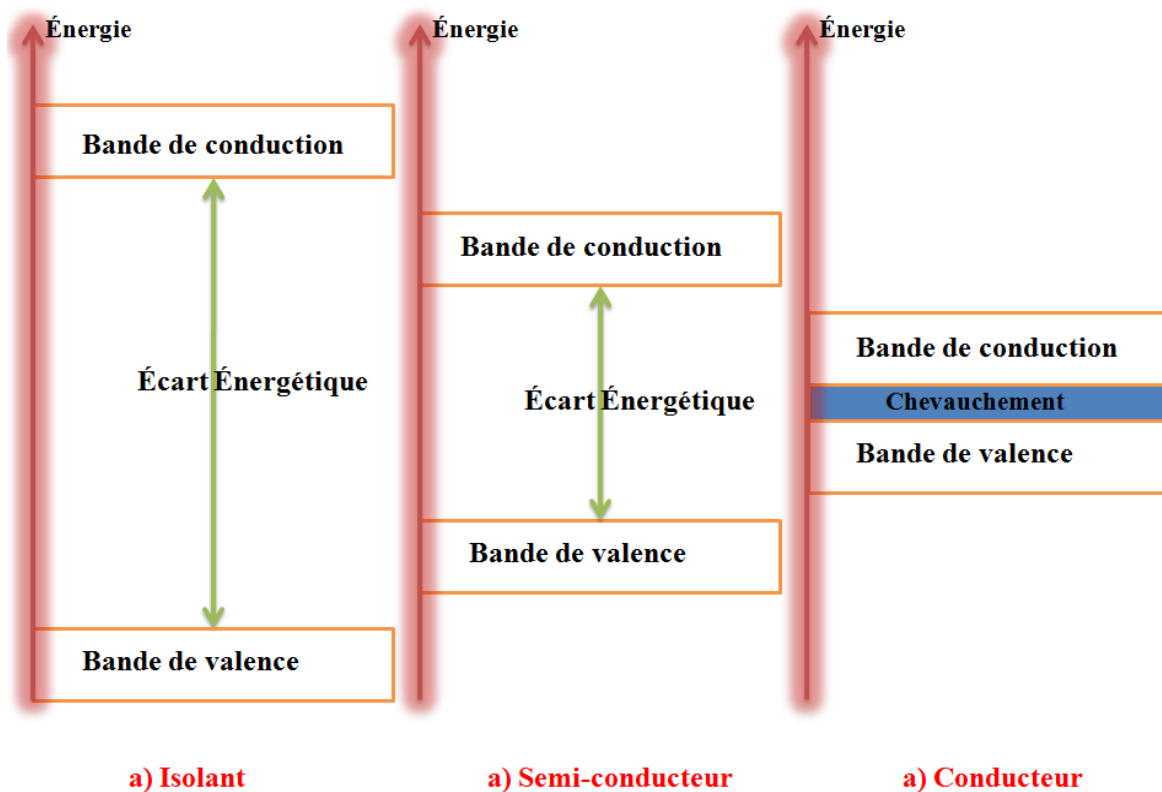


Figure II-1 Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

### II.3. NOTION SUR LE GAP

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent.

Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome.

Pour des très basses températures, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, par ce que l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement.

#### II.3.1. GAP DIRECT

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde  $k$ .

#### II.3.2. GAP INDIRECT

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde  $k$ . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect.

## II.4. PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS

### II.4.1. PROPRIETES ELECTRIQUES

#### PHÉNOMÈNE DE CONTACT

Lorsque la phase du SC est mise en contact avec une solution contenant un couple redox, Il se produit des échanges électroniques de telle sorte que le système atteint un état d'équilibre thermodynamique. Ce qui conduit à l'apparition d'une région nommée « Région de Charge Spatiale : RCS ». Les potentiels électrochimiques de l'électron dans les deux phases peuvent être définis par les niveaux de Fermi. Par suite de l'échange électronique et de l'égalisation des niveaux de Fermi entre les phases en contact, Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée apparait du cote de l'électrolyte ou règne un champ électrique sur une longueur  $W$  donnée par :

$$W = \left( \frac{2B\epsilon\epsilon_0}{eN_D} \right)^{1/2}$$

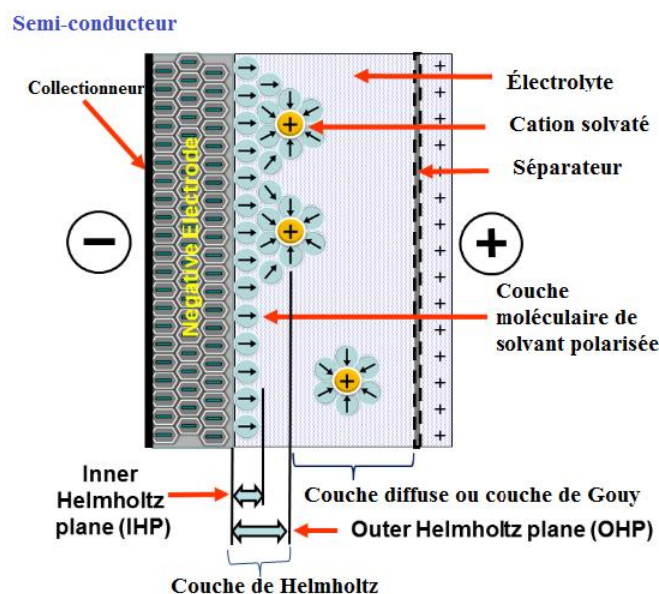
Le champ électrique de jonction ( $E \sim 10^{10}$  V/m) est défini par rapport au potentiel de jonction

$$B (\sim 1 \text{ V}) \text{ sur une longueur } W (\sim 0.1 \text{ nm}): E = \frac{B}{W}$$

### II.4.2 DESCRIPTION DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

#### II.4.2.1. CÔTÉ ÉLECTROLYTE

La charge électrique se répartit entre deux régions du côté de l'électrolyte. La région de Helmholtz et la région de Gouy-Chapman (*Figure II-2*).



*Figure II-2: Description de la double couche.*

*I.H.P. : couche interne d'Helmholtz. O.H.P. : couche externe d'Helmholtz*

### A. RÉGION DE HELMHOLTZ OU COUCHE DE HELMHOLTZ

Elle est immédiatement adjacente au semi-conducteur. Elle contient essentiellement des molécules de solvant plus ou moins orientées. La couche de Helmholtz est formée de deux plans :

- le plan interne de la couche de Helmholtz situé au voisinage de la surface du semi-conducteur.

En l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique constituée d'une couche dipolaire de molécules de solvant.

- le plan externe de la couche de Helmholtz correspond à la distance de moindre approche des ions et est situé du côté de l'électrolyte. Il est constitué par l'accumulation d'ions dans la solution.

La couche de Helmholtz peut être considérée comme un condensateur plan dont l'épaisseur  $L_H$  est comprise entre 5 à 10 Å. Si  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la couche de Helmholtz et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. La capacité intégrale peut être calculée par :

$$C_H = \frac{\epsilon \epsilon_0}{L_H} \text{ (Environ 5 à 10 } \mu\text{F/cm}^2\text{)}$$

### B. RÉGION DE GOUY-CHAPMAN

Il existe une couche due à l'adsorption de cations ou d'anions pour un semi-conducteur de type  $n$  ou  $p$  respectivement. Lorsque la charge accumulée dans le plan externe de Helmholtz n'est pas suffisante pour compenser la contre-charge accumulée dans le semi-conducteur. C'est le cas d'un électrolyte dilué, il apparaît dans la solution une couche diffuse analogue à une charge d'espace appelée couche de Gouy-Chapman. Elle est constituée d'un excès d'ions d'un signe donné. Dans la pratique. On admet que lorsque la concentration est de l'ordre de 0,1 mole/L, la couche de Gouy-Chapman devient suffisamment compacte pour se confondre avec le plan externe de la couche de Helmholtz.

Le model de Stern représente la différence de potentiel entre le semi-conducteur et la solution et comprend deux termes :  $\Phi_{SC} - \Phi_{GC}$ . Il préconise l'existence d'une couche compacte à l'interface adjacente à une couche diffuse.

La capacité différentielle globale  $C_s$  résulte de la mise en série de deux capacités : l'une correspond à la couche compacte du semi-conducteur ( $C_{SC}$ ) et l'autre à la couche diffuse ( $C_{GC}$ ):

$$(1/C_{SC}) = (1/C_H).(1/C_{GC})$$

## II.5. PROPRIETES PHOTO ELECTROCHIMIQUES

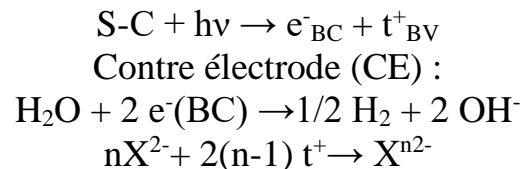
L'étude photo électrochimique nous permet:

1. D'étudier les courbes intensités potentielles ( $I = f(E)$ )
2. Reconnaître le type de matériau semi-conducteur (p ou n) et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate  $E_{bp}$ . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I -V) sous la lumière et dans le noir.  $E_{bp}$  est caractéristique du matériau et correspond au début de manifestation du photo courant  $I_{ph}$  proportionnel au flux lumineux et peut être exprimé par :

$$I_P = C_S (V_b - V)$$

Après la mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi  $E_F$  au sein du S-C et son équivalent dans la solution (potentiel électrochimique) s'égalisent. Un champ électrique de jonction  $\Delta U$  résulte d'un transfert de charges entre le SC et le couple redox sous forme d'un pliage des bandes. Sous illumination, les réactions photo-électrochimiques entre les paires photo-générées sont séparées par le champ  $\Delta U$  dans la région RCS du S-C conduisant aux réactions redox suivantes:

Électrode (E) :



La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage ou regne le champ électrique sur une longueur  $W$ :

$$W = \left( \frac{2\beta\epsilon\epsilon_0}{n^*e} \right)^{1/2}$$

Les électrons sont excités par des photons d'énergie adéquate ( $h\nu > E_g$ ). L'irradiation d'un S-C de type  $n$  (resp. type  $p$ ) entraîne l'apparition d'un photo-courant anodique (resp. cathodique) avec un pliage de bandes dirigé vers le haut (resp. vers le bas). Au niveau de la contre électrode, les électrons excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur pour réduire l'eau en hydrogène. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/ électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices (capteur de trous), ceci pour éviter le phénomène de photo-corrosion et d'augmenter aussi la durée de vie du matériau.

Le capteur de trous permet de favoriser la séparation des charges. Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type *p*:

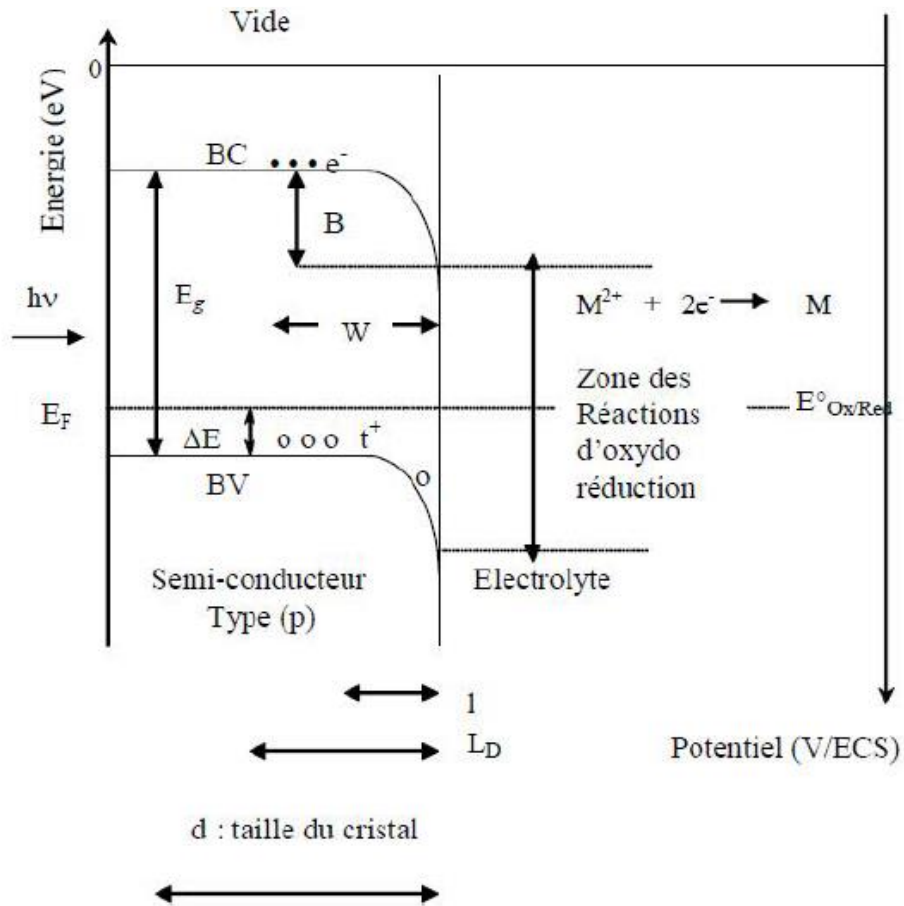


Figure II-3. Diagramme énergétique d'une jonction semi-conductrice (type *p*) électrolyte.

B : band bending ou pliage de bandes.

$\Delta E$  : Énergie d'activation.

$l$  : longueur de pénétration de la lumière  $l = 1/\alpha$ , fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

W : domaine d'existence du champ électrique.

$L_D$  : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

Les photons monochromatiques traversent une longueur égale à  $1/\alpha$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\alpha$  étant le coefficient d'absorption optique et dépend de  $\lambda$ .

Les électrons générés dans la longueur de diffusion  $L_D$  ont une grande probabilité de diffuser vers RCS où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction.

Les paires ( $e^-/t^+$ ) se recombinent au-delà de la longueur de diffusion ( $L_D$ ) ; la recombinaison s'accompagne d'un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de photon) ou par un effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin).

Pour éviter la recombinaison des paires ( $e^-/t^+$ ), il faut que la longueur  $W$  de RCS soit plus grande que la longueur de pénétration ( $l$ ) de la lumière.

$$L_D = \left( \frac{KT\epsilon\epsilon_0}{2e^2N_D} \right)$$

## II.6. PROPRIETES PHYSIQUES

Chacun sait que les semi-conducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure au gap. Les semi-conducteurs sont donc d'abord des isolants, avec un gap entre les derniers états remplis et les premiers états vides (si l'on néglige les états d'impuretés).

Mais, de même que pour leurs propriétés électriques, les propriétés optiques des semi-conducteurs usuels, reposent sur l'existence d'états électroniques. C'est ce qui fait cet ensemble de matériaux si riche et qui a donné lieu à tant d'études originales. Ainsi, les excitations élémentaires du cristal seront au premier ordre, des paires électron-trou.

A la longueur d'onde de la lumière excitatrice ( $\lambda_{exc}$ ) du semi-conducteur, est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semi-conducteur qui suit la relation suivante:

$$\lambda_{exc} \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)}$$

Les matériaux semi-conducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite ( $< 3$  eV) absorbent des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite ( $> 3$  eV) absorbent dans l'ultraviolet. L'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$$

$I_0$  représente l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur,  $I(x)$  sa valeur à la profondeur ( $x$ ) de la surface et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique en fonction de  $\lambda$ .

Le coefficient  $\alpha$  suit une variation en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) selon la relation de Pankov :

$$(\alpha h\nu)^n = c(h\nu - E_g)$$

C'est une constante et  $n$  caractérise la nature de l'absorption optique,  $n=1/2$  et  $n=2$ , respectivement pour une transition directe et indirecte.



Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction ; ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde ( $k$ ) sur le diagramme  $E(k)$  (Figure. II-6)

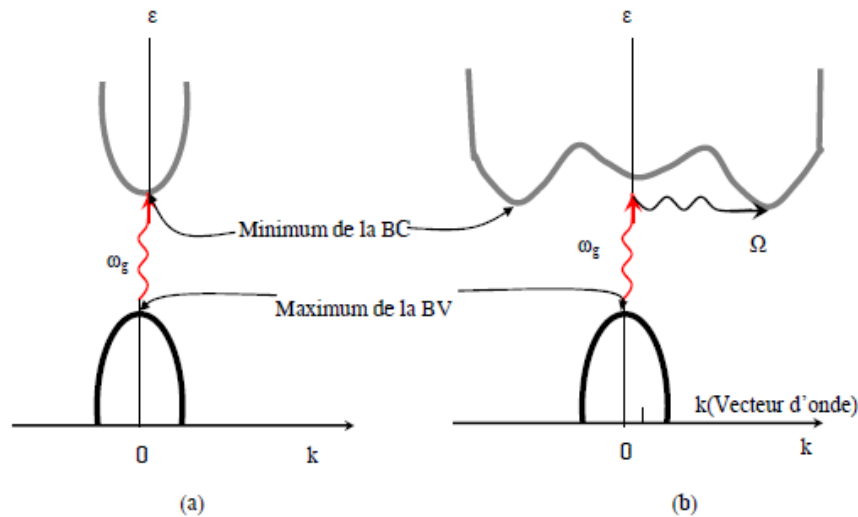


Figure II-4. Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte.

## II.7. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Il existe de nombreuses techniques de **caractérisation des matériaux** solide qui reposent sur différents principes physiques de base, on cite parmi ces méthodes :

- Analyse par Thermogravimétrie (ATG).
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Analyse Infra rouge (FTIR).
- Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB).
- Analyse par Microscopie Électronique à Balayage équipée d'un système d'analyse chimique (EDS).
- Réflectance diffuse.
- Conductivité électrique.
- Pouvoir thermoélectrique.
- Infra Rouge (IR).
- Ultra Violet (UV-vis).
- Résonance Magnétique nucléaire (RMN).
- Spectroscopie de Masse (MS).
- Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Modèle de Brunauer, Emmett et Teller.

## II.8. LES PHÉNOMÈNES DE SURFACE D'UN CATALYSEUR ET LEURS IMPORTANCES

### II.8.1. IMPORTANCE DE LA SURFACE DE CONTACT D'UN CATALYSEUR

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, le réactif et le catalyseur ne sont pas dans la même phase physique.

Leur rencontre ne peut donc se faire qu'à l'interface entre les deux phases. La probabilité de rencontre est alors d'autant plus grande que la surface de contact entre les deux phases est grande.

Un premier cas est celui d'un catalyseur solide et de réactifs en phase liquide ou gazeuse. Le paramètre important est la surface du solide, qui doit être aussi grande que possible. Pour une masse de solide donnée, sa surface est d'autant plus grande que le solide est divisé, c'est-à-dire sous forme de petits grains.

Prenons l'exemple d'un solide de masse volumique  $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Une masse  $m = 1 \text{ g}$  de ce solide occupe un volume  $V = 1 \text{ cm}^3$ , par exemple un cube de 1 cm de côté. Sa surface correspond alors à 6 faces de  $1 \text{ cm}^2$ , soit  $S_1 = 6 \text{ cm}^2$ . Supposons maintenant que cette même masse soit divisée en grains cubiques de  $1 \mu\text{m}$  de côté.

Chaque grain ayant un volume de  $V_2 = 1 \mu\text{m}^3$ , la masse  $m$  de volume  $V$  comporte donc  $V/V_2 = 10^{12}$  grains. La surface d'un grain étant  $6 \mu\text{m}^2$ , la surface totale du solide est  $S_2 = 6 \cdot 10^{12} \mu\text{m}^2 = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ . La surface étant  $10^4$  fois plus grande, on peut s'attendre à une augmentation de la vitesse d'un facteur  $10^4$ .

Un second cas est celui de la catalyse hétérogène liquide-liquide. Les réactifs sont par exemple dissous dans un solvant organique, tandis que le catalyseur est dissous dans l'eau. Si le solvant organique et l'eau ne sont pas miscibles, la réaction ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre les deux liquides. On a alors encore intérêt à augmenter cette surface de contact, en réalisant une émulsion : la phase aqueuse est divisée en petites gouttelettes en suspension dans le solvant organique.

### II.8.2. PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

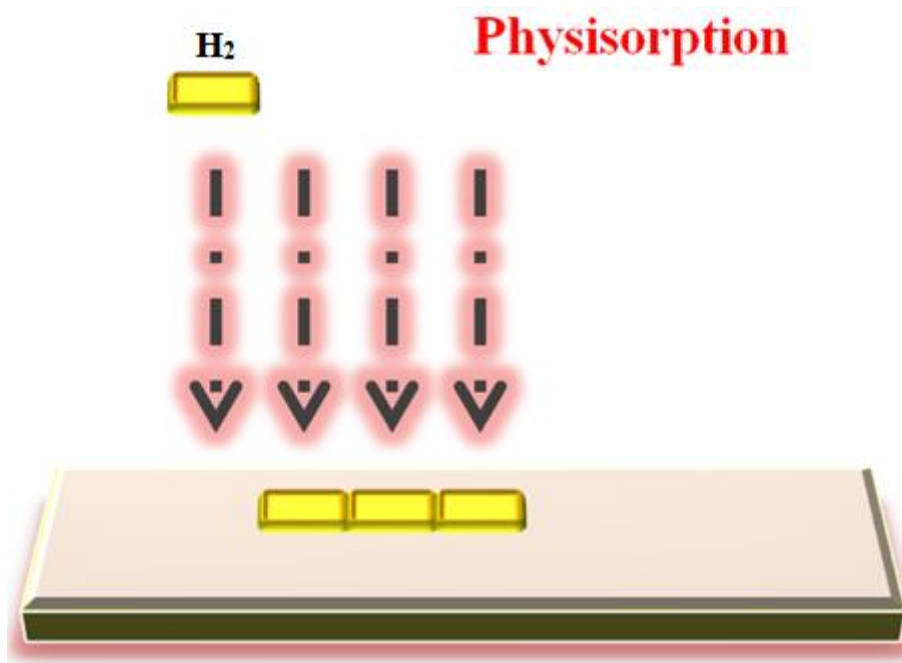
Prenons le cas de la réaction d'hydrogénation d'un alcène (l'éthène) en alcane (l'éthane) par le dihydrogène :



Cette réaction est catalysée par certains métaux, en particulier le nickel, mais aussi le palladium et le platine, et met en jeu l'adsorption du dihydrogène sur le métal, c'est-à-dire son positionnement sur la surface du métal.

Le processus se fait en trois temps.

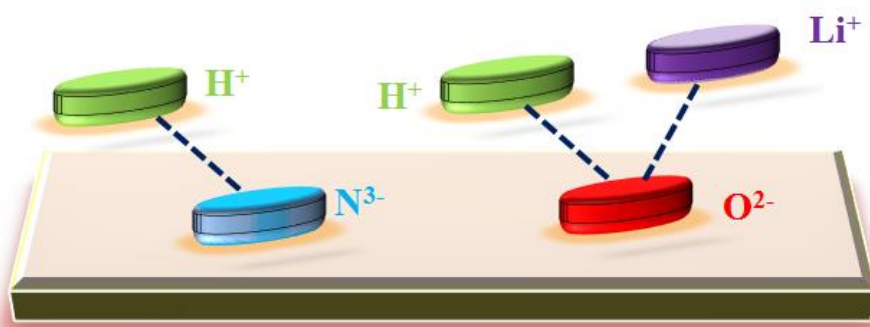
Dans un premier temps, le dihydrogène est mis en présence du métal. Sous l'action des forces intermoléculaires attractives de Van der Waals, le dihydrogène s'approche de la surface du métal ; c'est le phénomène de physisorption.



*Figure II-5. Phénomène de physisorption*

Bien entendu, plus la surface du solide est grande, plus la quantité de  $H_2$  physisorbé est importante. Dans un second temps, il se produit une réaction chimique entre le dihydrogène physisorbé et les atomes de nickel de la surface. En effet, ceux-ci n'ayant pas autant de voisins que les atomes au cœur du solide, ils sont très réactifs. La liaison H-H est dissociée, et des liaisons Ni-H se forment ; on parle de chimisorption des atomes d'hydrogène sur le métal. La nature de ces liaisons, mettant en jeu un métal de transition, est plus complexe que celle d'une simple liaison covalente. L'énergie mise en jeu lors de la chimisorption est plus importante que lors de la physisorption.

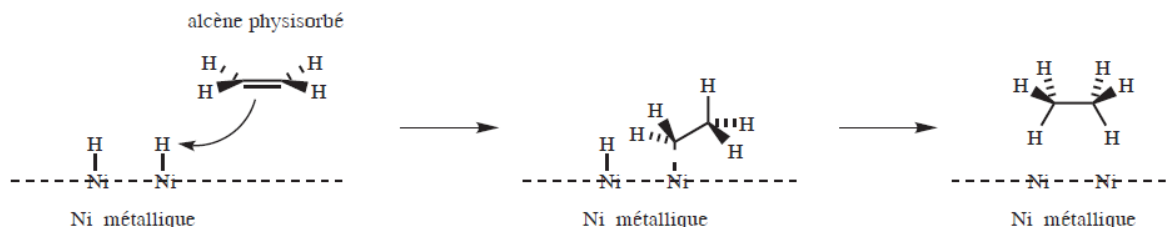
## Chemisorption



*Figure II-6. Phénomène de chemisorption*

La liaison H-H est partiellement, voire totalement, dissociée, et les atomes d'hydrogène sont réactifs vis-à-vis de la liaison  $\pi$  de l'alcène. Celui-ci arrive sur la surface du catalyseur sur lequel il est physisorbé.

Dans un premier temps, un premier atome d'hydrogène s'additionne sur la double liaison, conduisant à un composé chimisorbé sur la surface. On a enfin addition du second hydrogène.



Pour finir, l'éthane formé, qui est physisorbé, se désorbe et quitte la surface du métal.

### II.8.3. IMPORTANCE DE L'ÉTAT DE SURFACE

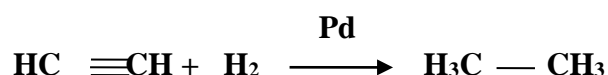
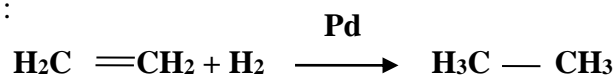
Étant donné que tout se passe au niveau de la surface du catalyseur, les caractéristiques de celle-ci sont cruciales pour la réalisation de la réaction.

D'une part, toutes les parties de la surface ne sont pas aussi réactives, et il peut être important de préparer une surface très plane ou au contraire très rugueuse. Usuellement, la réactivité augmente avec les imperfections : soudures entre micrograins (les joints de grains), dénivellations (les marches), etc.

D'autre part, la présence d'impuretés peut réduire la réactivité. Par exemple des espèces qui s'adsorbent très fortement, donc de façon irréversible, recouvrent tout ou partie de la surface,

empêchant l'arrivée des réactifs. Le catalyseur est alors empoisonné, et doit être soit régénéré, soit purement et simplement jeté.

Ceci peut être mis à profit pour contrôler la chimiosélectivité du catalyseur, c'est-à-dire sa réactivité vis-à-vis de différentes fonctions chimiques. Ainsi, sur le palladium déposé sur du carbone pulvérulent (en poudre fine), les alcènes (double liaison carbone-carbone) et les alcynes (triple liaison carbone-carbone) sont hydrogénés en alcane (simple liaison carbone-carbone) ; par exemple :



En revanche, sur du palladium préalablement empoisonné par de l'éthanoate de plomb et de la quinoléine, connu sous le nom de palladium de Lindlar, seules les triples liaisons carbone-carbone sont hydrogénées. En effet, la surface est moins réactive et ne réagit que sur des fonctions chimiques très réactives, ce qui est le cas de la fonction alcyne, mais pas de la fonction alcène. On a alors hydrogénation partielle :



## CHAPITRE III

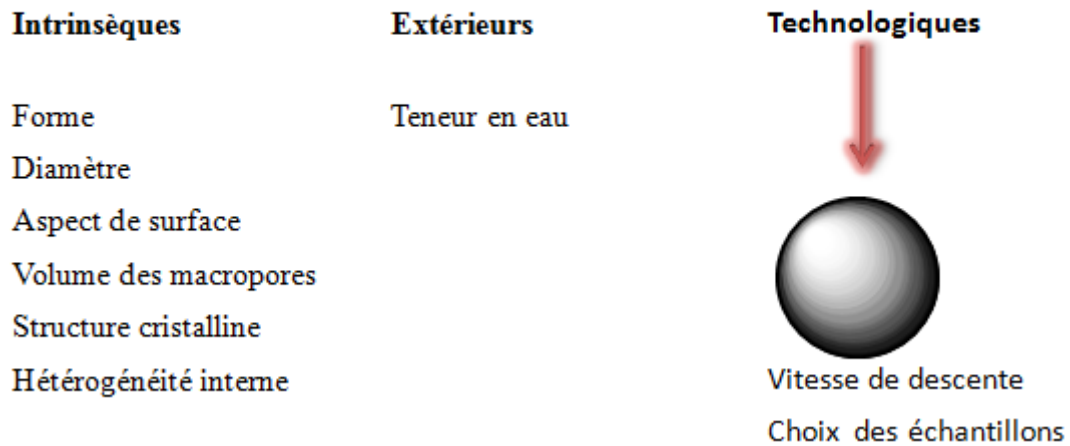
### PRÉPARATION DU CATALYSEUR

#### III.1. MÉTHODES DE PRÉPARATIONS

Dans la préparation des catalyseurs industriels supportés deux méthodes cohabitent l'imprégnation "à sec" et l'imprégnation "en excès" de sels métalliques en solution aqueuse. Deux comportements extrêmes peuvent exister : suivant que l'on mesure, ou non, un appauvrissement de la concentration du précurseur de l'élément actif dans la solution après le contact avec le support, il s'agira d'une imprégnation avec, ou sans, interaction. Un certain nombre de propriétés du support sont alors sollicitées et en particulier son acido-basicité de surface. Le cas des supports oxyde sera plus particulièrement envisagé.

L'origine des effets dans la masse du support oxyde, chaque ion est entouré par des contre-ions pour la neutralité électrique. A la surface, ce n'est pas le cas et la plupart de ces ions perdent au moins un de leurs voisins : ces insaturations sont généralement compensées par la chimisorption dissociative des molécules d'eau formant des ions hydroxyles en surface. Aux pH bas la surface est positive, aux pH élevés elle est négative (figure III.1).

#### L'écrasement grain a grain (EGG) dépend de nombreux facteurs



*Figure III-1. Facteurs intervenant sur la valeur du test d'écrasement grain à grain.*

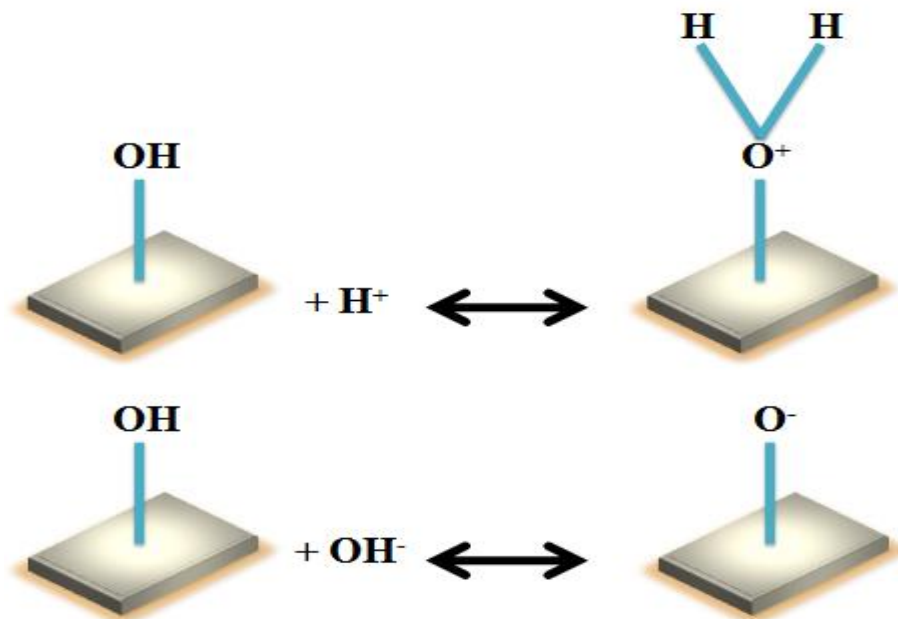


Figure III-2. Comportement de la surface d'un oxyde en milieu aqueux.

Le pH auquel la surface est statistiquement neutre s'appelle le point isoélectrique. Différentes méthodes de dépôt d'un métal sur un support sont envisageables. Le choix sera effectué selon que l'on privilégie la quantité de métal déposé, sa répartition dans le support ou la dispersion du dépôt (figure III.2).

### III.1.1. IMPRÉGNATION SANS INTERACTION

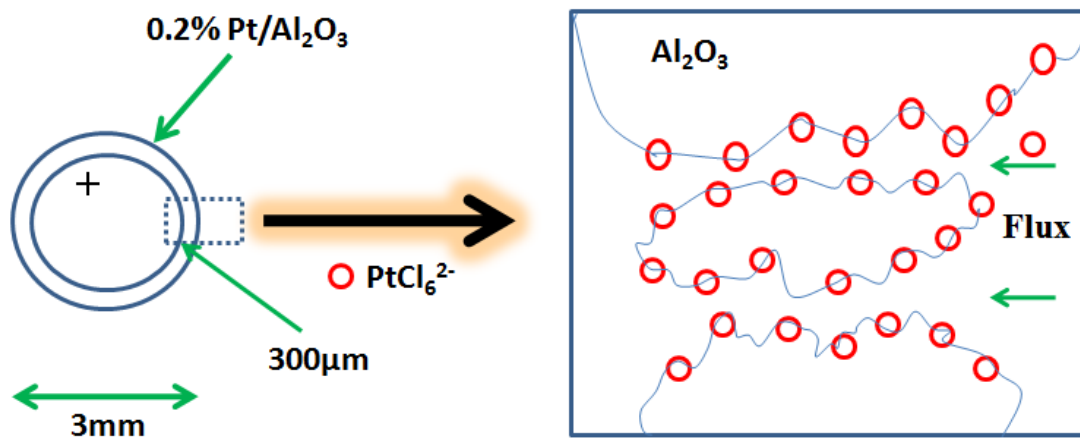
Lorsqu'une imprégnation est opérée avec une solution de pH voisin du point isoélectrique du support, il n'y a pas interaction entre le métal et le support. La quantité de métal est proportionnelle à la concentration de la solution et au volume de pores du support, la répartition est toujours homogène et la dispersion mal contrôlée. Nous pouvons à titre d'exemple citer la préparation de certains catalyseurs d'hydrotraitements (C<sub>0</sub>M<sub>0</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou d'hydrogénation (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### III.1.2. IMPRÉGNATION AVEC INTERACTION

Le sel n'est plus soluble Lorsque le pH d'une solution est différent du PIE, il change au contact du support et peut provoquer, dans certains cas, des précipitations conduisant à de très mauvaises dispersions et, dans le pire des cas, à boucher la porosité. La quantité de métal n'est pas critique, la répartition est mal contrôlée (en général périphérique) et la dispersion, également mal contrôlée, est faible.

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

Autour de la particule d'oxyde plongée dans une solution de pH donné, une couche d'ions compensateurs de signe opposé est présente pour préserver la neutralité électrique (figure III.3). La quantité de métal est déterminée par le nombre de sites du support ( $H^+$  ou  $OH^-$ ). La répartition est déterminée par la présence, ou non, d'un ion compétiteur. La dispersion est initialement atomique. Dans le cas de la préparation des catalyseurs de postcombustion automobile, le platine doit être déposé sur les billes d'alumine dans une couronne de 300 microns puisque les phénomènes diffusionnels ne permettent pas l'accès des réactifs à l'intérieur du catalyseur. Ceci est réalisé par une imprégnation à sec et un échange anionique car l'interaction entre l'ion  $PtCl_6^{2-}$  et la surface de l'alumine est si forte que chaque anion est adsorbé à la surface dès que le liquide pénètre la porosité de la bille (faible concentration de platine et alumine à grande surface) (figure III.3).



**Échange anionique :  $p_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8$  ,  $H_2PtCl_6$  pH = 2.5**

*Figure III-3. Exemple de porosité un catalyseur à base d' $Al_2O_3$  imprégné par le Pt*

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

### III.2. PROMOTEURS, POISONS, INDUCTEURS ET INHIBITEURS

On appelle promoteur une espèce chimique qui, seule, n'a aucun effet sur la réaction, mais qui renforce l'action du catalyseur. Par exemple, la synthèse de l'ammoniac  $NH_3$  à partir de  $N_2$  et  $H_2$  est catalysée par le fer métallique. L'alumine  $Al_2O_3$  est un promoteur de la réaction : sa présence disperse les particules de fer, augmentant la surface de catalyseur disponible.



À l'inverse, un poison diminue l'activité d'un catalyseur. Par exemple, le monoxyde de carbone CO est un poison du fer qui catalyse la réaction précédente : il se fixe sur le fer de façon irréversible, bloquant l'accès du catalyseur aux autres molécules.

Un catalyseur ne doit pas être confondu avec un inducteur, espèce chimique nécessaire à une réaction, mais qui est consommé lors du mécanisme ; c'est le cas d'un peroxyde qui initie les réactions radicalaires en chaîne.

De la même façon, il existe des inhibiteurs, espèces qui induisent le ralentissement ou l'arrêt d'une réaction en chaîne ; on parle alors parfois de catalyse négative.

### **III.3. DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS**

#### **III.3.1. CAUSES DE LA DÉSACTIVATION**

La désactivation de catalyseurs coûterait à l'industrie pétrolière environ 3 milliards de \$/an. Ceci comprend le coût du catalyseur neuf de remplacement, du manque à gagner du aux arrêts d'atelier et de la mise au "rebut" du catalyseur usé.

Le catalyseur restant, en principe, inchangé au cours du procédé, on retrouve généralement dans les CSU les produits constitutifs du catalyseur neuf mais chargés d'impuretés provenant des charges traitées elles-mêmes.

Les catalyseurs lors de leur mise en œuvre doivent conserver une activité et une sélectivité importante durant un temps suffisamment long pour être économiquement rentables.

Ils doivent, par conséquent, être protégés des contaminants qui affectent leurs performances, tels que les métaux lourds, le soufre ou l'azote. Il en est de même du coke, généré lors des procédés de craquage et dont les dépôts réduisent la surface active.

#### **III.3.2. POISONS ET CONTAMINANTS**

##### **III.3.2.1. MÉTAUX LOURDS**

La contamination par les métaux lourds est devenue un problème majeur, principalement en Industrie pétrolière où les raffineurs utilisent des bruts qui en contiennent en quantités de plus en plus importantes.

Les métaux lourds ne réduisent pas l'activité catalytique de façon appréciable, mais ils peuvent agir comme des catalyseurs de déshydrogénation lorsqu'ils sont adsorbés sur la zéolithe, générant ainsi de l'hydrogène, du méthane et du coke.

Le nickel est le plus gênant puisqu'il présente une activité déshydrogénante qui est quatre fois plus forte que le vanadium.

Le fer est bien moins actif mais peut provoquer des températures de gaz très élevées dans le réacteur en catalysant l'oxydation de CO en CO<sub>2</sub>.

Le plomb et l'arsenic sont des poisons permanents des catalyseurs. Ces poisons sont dus à la contamination de la charge et peuvent excéder les capacités de purification du prétraiteur. Pour les catalyseurs bimétalliques, la quantité de plomb doit être inférieure à 0,01 ppm, celle d'arsenic à 0,02 ppm. Les catalyseurs empoisonnés par le plomb et l'arsenic doivent être remplacés.

Deux méthodes permettent de remédier aux problèmes causés par les métaux lourds : l'utilisation des composés de l'antimoine ou de l'étain comme additifs ou ingrédients du catalyseur ou de la charge. Ces composés piègent les métaux lourds et évitent qu'ils se comportent comme des catalyseurs de déshydrogénation.

L'utilisation de zéolithes activées par des terres rares qui présentent une grande tolérance à la contamination par les métaux lourds. Ces catalyseurs peuvent adsorber de 5 000 à 10 000 ppm de nickel et de vanadium sans que leurs performances en soient affectées. Un catalyseur zéolithe conventionnel ne peut tolérer que 600 à 1500 ppm sans subir de diminution de sa sélectivité et du taux de conversion.

### **III.3.2.2. SOUFRE**

L'empoisonnement par le soufre se rencontre principalement en raffinage pétrolier et résulte d'un défaut dans le système de prétraitement des charges du reformeur. Les catalyseurs ne contenant que du platine peuvent tolérer quelques ppm de soufre dans le mélange contrairement aux catalyseurs bimétalliques qui sont empoisonnés par une quantité de soufre inférieure à 1 ppm.

L'activité catalytique peut être restaurée en éliminant le soufre de la charge et en opérant ensuite de manière normale.

En purgeant le catalyseur avec de l'hydrogène à environ 500° C, on convertit le soufre en sulfure d'hydrogène qui est évacué avec les gaz de combustion.

Les modifications du catalyseur ou l'emploi d'additifs tels que l'aluminium ou le magnésium ajoutés au catalyseur ou directement dans le régénérateur réagissent avec SO<sub>2</sub> pour former le sulfate correspondant.

### III.3.2.3. AZOTE

L'empoisonnement à l'azote est aussi dû à un défaut du prétraitement de la charge et, pour le bon fonctionnement de la plupart des catalyseurs, sa concentration doit être inférieure à 1 ppm. Une fois la source d'azote éliminée, la continuation du processus de la charge restaure l'activité catalytique.

L'azote constitue un poison temporaire qui neutralise les sites acides, et se retrouve dans le régénérateur sous forme de NOx. Le catalyseur n'est pas endommagé de façon permanente mais des taux d'azote trop élevés dans le mélange de départ peuvent conduire à une proportion de NOx inacceptable dans les gaz de combustion. Il est alors nécessaire de procéder à une dénitrification partielle de la charge.

### III.3.2.4. COKE

Le coke peut être considéré comme un poison temporaire dans la mesure où, s'il obstrue les sites actifs, il peut être éliminé par simple combustion.

La déposition de coke qui provoque la diminution de l'activité catalytique, ayant lieu in-situ, peut être enrayée par une simple augmentation de la température du réacteur. Pour les catalyseurs bimétalliques, le niveau de carbone peut atteindre 20 % avant la fin du cycle et le catalyseur doit alors être régénéré.

Cette opération de combustion du coke dans le régénérateur fournit l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques de craquage. Les catalyseurs les plus actifs ont, en effet, besoin de températures de régénération élevées et, de plus, génèrent de grands volumes de CO. En l'absence d'un brûleur, le CO est rejeté et il pollue l'atmosphère, et la chaleur de la combustion potentielle est perdue.

La solution à ce problème réside dans la combustion de CO en CO<sub>2</sub> dans le régénérateur en utilisant des activateurs d'oxydation contenant du platine. Celui-ci est ajouté dans une proportion de 1 à 10 ppm du poids du catalyseur et peut être incorporé au catalyseur ou ajouté au régénérateur sur une matrice de silice/alumine. La chaleur de combustion de CO en CO<sub>2</sub> est plus de deux fois supérieure à celle de C en CO, de ce fait, les besoins thermiques pour la réaction de craquage peuvent être réduits de façon appréciable.

### III.3.2.5. CHLORE

Des niveaux élevés de chlore dans les charges pétrolières peuvent être partiellement diminués par addition d'eau ou d'alcool à celle-ci.

Tableau III.1. CATALYSEURS (Poisons et Inhibiteurs)

Réactions	Catalyseurs actifs	Poisons et inhibiteurs	Mode d'action
Synthèse de l'ammoniac	Fe	- S, Se, Te, P, composés arséniés, halogènes. - O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NO.  - CO <sub>2</sub> .  -CO.  - Hydrocarbures insaturés.	- Poison : chimisorption forte. - Poison léger : oxydation du fer en surface; réduction envisageable. - Inhibiteur : réaction avec les promoteurs alcalins. - Poison et inhibiteur : chimisorption forte ou réduction lente en CH <sub>3</sub> . - Inhibiteur : chimisorption forte, réduction lente.
Hydrogénation	Ni, Pt, Pd, Cu	-S, Se, Te, P, composés arséniés, halogènes. - Composés Hg et Pb. - O <sub>2</sub> .  - CO.	- Poison : chimisorption forte. - Poison : formation d'alliage. - Poison : formation d'un film d'oxyde en surface. - Ni forme des carbonyles volatiles
Craquage catalytique	Alumino-silicate	- Amines, H <sub>2</sub> O  - Coking	- Inhibiteur : blocage des centres actifs. -Poison : blocage des centres actifs.
Oxydation NH <sub>3</sub>	Pt-Rh	- Composés, R, As Sb; Pb, Zn, Cd, Bi. -Rouille - Oxydes alcalins	- Poison : formation d'alliage. -Entraîne une décomposition NH <sub>3</sub> - Poison : réagit au Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxydation SO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composés arséniés	Inhibiteur : formation de poison

### III.3.2.6. DÉSACTIVATION PAR MODIFICATION DE STRUCTURE

Si la modification de structure du catalyseur se situe au niveau du support, la désactivation est quasi irréversible. C'est le cas de l'alumine lors du passage de la forme gamma à la forme alpha.

Dans le cas des métaux précieux à haute valeur ajoutée tels que Ag, Au, Pt, Pd, Rh et Ru ou des métaux qu'il est désormais interdit de mettre à la décharge, cas de Cr<sup>VI</sup>, ceux-ci sont dirigés vers des unités de transformation et de récupération.

Lorsque les filières seront opérationnelles le catalyseur pourra être dirigé vers la valorisation matière du support si les métaux ne sont pas économiquement récupérables (c'est le cas actuellement des catalyseurs au Ni et au Cu).

## CHAPITRE IV

### RÉGÉNÉRATION DES CATALYSEURS

#### IV.1. GÉNÉRALITÉS

La régénération consiste aujourd'hui essentiellement à procéder aux opérations d'élimination du soufre et au décokage des catalyseurs d'hydrodésulfuration.

#### IV.2. TRAITEMENT EN VUE D'UNE VALORISATION - LA RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX

##### IV.2.1. LES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX

Au cours du cycle catalyseur-métaux précieux le métal concerné demeure la propriété de l'utilisateur.

Cette situation est avantageuse pour le client dans la mesure où les fluctuations susceptibles d'affecter le cours des métaux sont sans incidence sur l'économie du procédé ou sont employées ces catalyseurs. Au plan de l'environnement, le recyclage des métaux précieux ne résout pas forcément le problème de la valorisation du support.

A chaque mise en œuvre correspond une perte en métal. Cependant les opérations sont conduites pour réduire ces pertes au minimum, généralement entre 2 et 3 %, très exceptionnellement 5 %.

De la même façon, le traitement du catalyseur s'accompagne de pertes mineures qui dépendent des conditions d'emploi et de la nature du métal lui-même.

Ces pertes incompressibles imposent en conséquence l'achat de quantités additionnelles de métal précieux.

On estime que sur la base d'une utilisation régulière de catalyseur sous forme pulvérulente, il faut compter un apport de 40 % des besoins annuels pour le maintien du cycle.

##### IV.2.1.1. HOMOGÉNÉISATION ET ÉCHANTILLONNAGE

Les catalyseurs usés parviennent dans l'entreprise qui va les traiter, sous la forme de produits à différentes teneurs en métaux.

La première opération va consister à homogénéiser les différents produits reçus de telle sorte que des lots homogènes permettent une analyse précise des teneurs en métaux contenues.

Cette opération est réalisée par brulage des lots quand le support est constitué de charbon actif dans un environnement contrôlé. Les cendres récupérées sont tamisées et les particules les moins fines sont broyées. L'ensemble est ensuite intimement mélangé.

Ce n'est qu'à partir de ces cendres homogènes que l'analyse peut être conduite.

#### **IV.2.1.2. ANALYSES**

Les méthodes d'analyse font appel aux techniques les plus avancées comme l'absorption atomique, la fluorescence aux rayons X et la spectroscopie d'émission.

Ces analyses sont également quantitatives et permettent de définir avec précision le crédit métal précieux dont disposent les utilisateurs.

#### **IV.2.1.3. LE PRÉCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DES MGP**

##### **a. GÉNÉRALITÉS**

Les cendres aux teneurs les plus élevées en métal précieux, de concentration supérieure à 10 %, subissent un traitement chimique.

Dans le cas où les cendres sont de concentrations inférieures à 10 %, elles subissent un traitement métallurgique. Celui-ci a lieu dans un four suivi par un traitement chimique et par la séparation ultérieure des métaux précieux.

Une dernière étape consiste à procéder à l'ultime affinage du métal qui se présente sous forme de poudre ou d'éponge à des teneurs comprises entre 99,95 et 99,99 %.

##### **b. LE TRAITEMENT CHIMIQUE**

Si les détails des précédés ne sont pas divulgués, les méthodes générales de traitement des catalyseurs comportent plusieurs étapes :

Il s'agit soit:

- d'extraire le métal de son support par attaque acide, le support devenant un résidu insoluble peut facilement être séparé. L'acide peut être de l'eau régale, HCl, ou des mélanges de divers acides.
- ou de dissoudre le support dans la soude, un acide non oxydant ou d'autres solvants et ensuite filtrer le métal qui ne s'est pas dissout,
- ou de faire fondre le catalyseur afin que le métal fondu puisse être séparé du reste. Un flux de CaO peut être utilisé comme support et un accepteur de métal tel que Fe pour les MGP. Les métaux sont dissous dans l'acide et purifiés par des méthodes chimiques.

- ou de convertir les MGP en composés volatils par traitement au chlore ou au fluor et de les vaporiser dans un courant gazeux. Les composés halogènes peuvent être condensés sur une surface froide ou absorbés dans l'eau ou une solution de soude.

Le choix du procédé dépend du nombre et de la nature des métaux qui doivent être valorisés, de leurs concentrations, de la nature des supports, de la quantité totale de catalyseur et de beaucoup d'autres facteurs. Quand plus de deux métaux sont présents, une série de séparations chimiques complexes est utilisée.

#### **IV.2.2. CATALYSEURS À BASE D'ARSENIC**

##### **VALORISATION DE L'ARSENIC EN $As_2O_3$**

Seules trois ou quatre usines de ce type existent dans le monde, l'une des plus importantes est actuellement implantée en France, pour la récupération de l'arsenic contenu dans les stériles des mines d'or de Salsigne.

La SEPS (Société d'Exploitation de la Pyrometallurgie de Salsigne), créée à cet effet, est en particulier équipée d'un four de fusion "Water Jacket" permettant de traiter les déchets arsénieux pour les transformer en sulfure d'arsenic puis en anhydride arsénieux ( $As_2O_3$ ) de qualité commerciale.

Le rendement de transformation en  $As_2O_3$  atteindrait 98 %, l'arsenic restant passe dans la matte métallurgique (en général Cu ou Pb) à 0,1 %, et dans des scories inertes à 0,05 % d'As utilisables pour le sablage.

Il s'agit donc d'un procédé de revalorisation totale produisant zéro déchet arsénié.

## RÉFÉRENCES

1. Le raffinage du pétrole "procédés de transformation" Editions Technip, Paris, **1998**  
Pierre le Prince.
2. Techniques de l'ingénieur " Catalyse hétérogène" Daniel CORNET J 1 250.
3. Handbook of heterogeneous catalysis volume 3 Editions Technip, Paris, **1987**.G. Ertl,  
H. Knozinger, J.Weitkamp.
4. Les catalyseurs solides usés de l'Industrie chimique et du raffinage petrolier Agence de  
l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie 1998.
5. Catalysis by Metal Complexes Volume 29 paul j. Editors: Brian James, University of British  
Columbia,Dyson 2005.
6. Les zéolithes,un nanomonde au service de la catalyse. Michel guisnet et fernando  
ramôa ribeiro editeur edp sciences 2006.
7. Développement de catalyseurs pour l'incinération catalytique Editeur: Bibliothèque  
nationale du Canada Carmen-Mihaela TIBLRNA 1997.
8. Préparation de catalyseurs supportés Sciences Géologiques. Bulletin,tome 46, n°1-4,  
1993.
9. Régénération des catalyseurs pétroliers récupération des métaux valorisables Georges  
Berrebi. L'actualité chimique 1983.