

La préparation des catalyseurs : artisanat ou science ? *

par Jean-Paul Fort

(Société Rhône-Progil, Centre de recherches d'Antony)

et Maxime Graulier

(Société Rhône-Progil, Centre de recherches d'Antony)

I. Introduction générale

Des études récentes (1, 2) montrent que le marché des catalyseurs bénéficiera, tant en Europe qu'aux U.S.A., d'un taux d'expansion annuel d'environ 8,5 % d'ici à 1975. D'ores et déjà, son chiffre d'affaires est important : 700 millions de francs pour l'Europe de l'Ouest et deux fois plus pour les États-Unis. En Europe, les catalyseurs de reformage arrivent en tête (20 % du chiffre d'affaires), suivis par les catalyseurs d'oxydation (15 %), de polymérisation (15 %), de craquage (11 %) et d'hydrogénation (7 %).

En dehors d'un marché captif toujours difficile à évaluer, les producteurs et vendeurs de catalyseurs sont nombreux. En ne considérant que les plus importants, citons aux U.S.A. : American Cyanamid, Grace Davison, Harshaw, C.C.I., U.O.P., Girdler — en Europe de l'Ouest, tous les grands groupes chimiques ont une division spécialement chargée de ces produits spéciaux : B.A.S.F., I.C.I., Bayer, A.K.Z.O., (Ketjen) Rhône-Progil (Procatalyse). Il existe également des Sociétés spécialisées, telles que Topsoe et C.C.E. Le tableau 1 résume cette situation.

Cet article, le second d'une série de trois (17) concerne la fabrication des catalyseurs, fabrication vue sous deux angles :

La préparation au laboratoire fait appel aux notions de chimie du solide et vise l'optimisation du grand nombre de qualités demandées au catalyseur en fonction d'un emploi industriel, donc d'un réacteur particulier adapté à une réaction. Nous étudierons quels sont les moyens d'action et leurs conséquences à chaque étape de l'élaboration d'un catalyseur défini; ceci en choisissant quelques exemples particuliers assez bien élucidés.

La fabrication industrielle doit assurer une reproductibilité du catalyseur. L'enchaînement d'opérations unitaires précises (précipitation, broyage, mise en forme,

* Le premier article de cette série, « La catalyse hétérogène », par R. Maurel et M. Graulier, a été publié dans le numéro 1 de l'Actualité Chimique (Avril 1973).

Tableau 1.

A. Marché des catalyseurs en Europe. Chiffres d'affaires en millions de dollars.

Année	Industrie pétrolière	Industrie chimique	Marché captif	Total
1970	46 784	62 688	9 952	119 424
1975 (Estimation)	64 400	98 800	15 900	179 100

B. Marché des catalyseurs en Europe et aux États-Unis. Chiffres d'affaires par procédé.

	Europe		U.S.A. *	
	Millions de dollars	%	Millions de dollars	%
<i>Industrie pétrolière :</i>				
Reformage	28	20,2	30	13,5
Craquage catalytique	14,9	10,7	69,1	31
Hydrotraitement (désulfuration, dénitrification)	7	4,9	10,2	4,6
Hydrocraquage	2	1,4	12,8	5,7
<i>Industrie chimique :</i>				
Oxydation	21,1	15,2	20,8	9,3
Polymérisation et alkylation	22,1	15,8	32	14,3
Hydrogénation	10,1	7,3	12,9	5,8
Hydrogène, ammoniac et méthanol	10	7,1	10,4	4,7
Synthèse organique	9,4	6,6	8,7	3,9
Déshydrogénation	1,1	0,7	3,2	1,4
Autres	2	1,4	13	5,8
Marché captif	12	8,6		

* Marché captif inclus.

traitements hydrothermiques ou thermiques, imprégnation... par exemple) est explicité à l'aide des connaissances acquises.

II. Les catalyseurs : définitions, propriétés

Nous distinguons les catalyseurs massiques et les supportés. Pour nous, les *massiques* sont exclusivement constitués de substances actives. Comme exemples importants, prenons le nickel de Raney, le chromite de zinc pour la synthèse du méthanol, le chromite de cuivre et le molybdate de cobalt pour certaines réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. Dans cette définition, nous considérons aussi comme catalyseurs massiques, les alumines de transition, les silice-alumine ou les zéolithes, dans la mesure où elles constituent des catalyseurs proprement dits, notamment dans les applications à la catalyse Claus et au craquage des pétroles. Ce sont aussi les *supports* les plus importants. Il y a donc risque d'ambiguïté dans cette définition et si nous avons classé ces produits parmi les massiques, c'est surtout parce que leur technique de fabrication ne diffère pas sensiblement de celle des oxydes mixtes catalyseurs tels que les chromites ou les molybdates.

Les catalyseurs *supportés* comportent des substances catalytiquement actives (métaux, oxydes, sels) diluées par un support (alumine, silice, charbon actif, silice-alumine, etc...), conférant à l'ensemble les propriétés texturales et mécaniques recherchées. Le support peut être préalablement mis en forme (on l'imprégnera ou l'enrobera). L'ensemble support-substances actives peut aussi être coaggloméré en fin de fabrication.

Un catalyseur dont le support apporte seulement une part de l'activité (caractère bifonctionnel des catalyseurs de reformage par exemple) sera classé ici.

Il n'est pas question, dans les limites de cet article, de traiter tous les cas possibles. L'important est de dégager les principales opérations unitaires et d'expliquer à l'aide de quelques exemples leur rôle et les conséquences qu'elles ont sur les propriétés du catalyseur fini.

Dans un premier chapitre, nous traitons des catalyseurs supportés dont le support préexiste.

Dans la deuxième partie, nous avons choisi les catalyseurs supportés coagglomérés en raison de leur importance industrielle et de leur complexité plutôt que les massiques ou les supports dont les techniques de préparation sont analogues.

Propriétés recherchées pour un catalyseur industriel

Activité

C'est la recherche d'un réacteur de faible volume, de la productivité maximale, de la température de fonctionnement la plus basse.

Sélectivité

Tout en déterminant une vitesse élevée de la réaction recherchée (activité), le catalyseur doit maintenir à un niveau de vitesse très faible les réactions parasites (par exemple combustion, pyrolyse et en général réactions parallèles ou successives à la réaction à favoriser).

Les propriétés de *texture* (surface spécifique et porosité) sont des paramètres importants de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs.

Stabilité

Le niveau d'activité et de sélectivité du catalyseur neuf doit se maintenir aussi longtemps que possible. Ceci implique une bonne résistance aux « poisons », une structure et une texture stables en conditions normales de marche. Le catalyseur doit aussi avoir une certaine résistance aux « accidents » (périodes de démarrages et d'arrêts, modifications intempestives des conditions opératoires normales). En plus de l'influence sur l'activité et la sélectivité, un manque de stabilité structurale peut avoir des conséquences fâcheuses sur les propriétés mécaniques du catalyseur.

Résistance mécanique

Dans un lit catalytique, le catalyseur ne doit pas s'écraser sous son propre poids, ni se briser au cours des opérations de manutention. On évalue cette propriété par le test de mesure de la *résistance à l'écrasement grain à grain*, qui consiste à faire la moyenne des forces nécessaires pour écraser une vingtaine de granulés pris individuellement et choisis au hasard dans un lot. D'autre part, le catalyseur doit avoir une bonne résistance à *l'attrition* (érosion, abrasion). Cette propriété est utile pour les catalyseurs en lit fixe (attrition au cours des manipulations avant mise en place, érosion par des gaz passant à grande vitesse, mouvements limités des grains sous l'influence de vibrations ou d'à-coups de pression ou de débits en cours d'utilisation). Elle est capitale pour les catalyseurs en lits mobiles (lits fluidisés, lits régénérés en continu par extraction et recyclage après traitement d'une fraction de la charge). Les tests normalisés de mesure de la résistance à l'attrition consistent en une agitation intense du catalyseur pendant un temps déterminé et à la mesure du pourcentage de « fines » produites.

Une mauvaise résistance mécanique entraîne toujours la formation de fines et en conséquence un colmatage partiel des lits fixes et une augmentation des pertes de

Opérations unitaires	Moyens d'action	Conséquences
Dissolution <i>n</i> sels		
Précipitation ou coprécipitation ou cogélification		
Traitement hydrothermique Mûrissement		
Lavage	pH, concentration, température, nature des ions, durée	Texture Structure Homogénéité
Sels (dissous ou non)		
Malaxage	pH, température, sel (échange)	Texture (porosité), pureté
Malaxage	Teneur en sels, mode d'introduction (solide, liquide), pH, température, rhéologie	Homogénéité, texture
Préséchage	Température, humidité	Mise en forme ultérieure homogène et reproductible
Mise en forme	Pastillage, extrusion (vis, piston...), concassage, atomisation, gélification, dragéification	Propriétés mécaniques Texture (porosité), morphologie, granulométrie
Traitement hydrothermique Mûrissement	(Voir ci-dessus)	
Séchage	Voir calcination	
Imprégnation	Nature, concentration de la solution pH, tiers solvant	Dispersion des substances actives (macro et microscopique)
Calcination	Température, humidité, atmosphère, pression, durée	Texture Structure Stabilité Dispersion des métaux, sels et oxydes actifs
Activation spéciale		Mise en régime rapide

Figure 1. Schéma général de fabrication.

charge. En lit mobile, elle entraîne une variation de la granulométrie et une perte de matière.

Morphologie

Le catalyseur doit pouvoir être produit sous une forme et avec une granulométrie adaptée au procédé. La forme sphérique est recherchée pour les procédés en lits mobiles (bonne résistance à l'attrition). Pour les lits fixes, à taille moyenne de particules égales, les anneaux et les billes occasionnent des pertes de charge moindres que les pastilles et les extrudés qui eux-mêmes sont préférés aux concassés. La granulométrie du catalyseur, en plus de son influence sur les pertes de charge, joue aussi un grand rôle sur la vitesse de diffusion des réactifs et des produits.

Régénéralité

Le catalyseur idéal qui se retrouverait intact après une utilisation prolongée, est encore à l'heure actuelle une pure vue de l'esprit. Tous les catalyseurs *vieillissent*, c'est-à-dire qu'ils perdent peu à peu leurs performances initiales. Nous voyons trois causes essentielles à ce phénomène :

Un *empoisonnement* : dépôt de carbone en surface, fixation d'inhibiteurs de la réaction (par exemple impuretés contenues dans la charge : composés sulfurés, métaux lourds des charges pétrolières).

Des modifications texturales et structurales du catalyseur (recristallisation lente de la phase active, réactions entre la phase active et le support).

Une perte de matière active par volatilisation.

Certains de ces phénomènes sont au moins partiellement réversibles et par un traitement approprié de *régénéralité* (brûlage du carbone, balayage à l'aide de gaz convenables pour désorber les impuretés fixées, traitements de pyrolyse, injection de réactifs), le catalyseur doit pouvoir retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales. Il est souhaitable que ces traitements de régénéralité puissent être renouvelés plusieurs fois au cours de la vie du catalyseur.

Propriétés thermiques

On recherche surtout une bonne conductivité thermique, de façon à favoriser les échanges de chaleur.

Reproductibilité de la fabrication

Ce problème est l'un des plus importants pour le fabricant. On verra au cours des exemples traités ci-dessous que les techniques de préparation sont souvent délicates et que de très faibles variations des conditions de préparation peuvent entraîner des modifications considérables des propriétés des produits.

Prix

Surtout pour les catalyseurs d'usage courant, la concurrence est vive entre les fabricants. On recherchera donc des procédés de fabrication les moins complexes possible et utilisant le minimum de matières premières chères. En fait, dans le coût de fabrication d'un produit par un procédé catalytique, on distingue deux notions de rentabilité : rapport prix de la charge de catalyseur à l'investissement et coût du catalyseur à la tonne produite. On constate, le plus souvent, que le prix du catalyseur n'intervient que pour une faible part, de l'ordre de quelques pourcents.

Le catalyseur fini réalisera un *compromis* entre ces impératifs. Les connaissances générales sur la catalyse permettent tout au plus une orientation concernant le type de catalyseur adéquat pour une application donnée. Elles ne peuvent servir à prédéterminer l'ensemble des caractéristiques que nous venons d'évoquer. C'est assez

dire combien la préparation à l'échelle du laboratoire et *a fortiori* à l'échelle industrielle, posera de problèmes. Le choix d'un mode opératoire précis, le contrôle, à chaque étape de la fabrication, des paramètres définissant le catalyseur, ses propriétés physicochimiques et ses propriétés catalytiques, sont d'une importance capitale.

Essayons de matérialiser ce que peut être l'enchaînement des opérations unitaires dans une chaîne fictive aussi complexe que possible (fig. 1).

L'imagination aidant, tous les enchaînements d'opérations unitaires sont possibles. Des tableaux à double entrée pourraient permettre de combiner de bien des manières possibles les maillons d'une hypothétique chaîne de fabrication. C'est d'ailleurs la seule originalité de bien des brevets. Nous n'entrerons pas dans cette façon de voir et retenons quelques cas typiques relativement simples, en tout cas bien élucidés, pour ne pas tomber dans le travers de la « cuisine » qui — chaque gastronome le sait bien — n'a pas pour vertu la reproductibilité ici recherchée.

Pour chaque exemple traité dans les chapitres suivants, nous essaierons d'expliciter les moyens d'action et leurs conséquences pour l'obtention d'un type de catalyseur défini.

III. Les catalyseurs imprégnés

Considérons donc, selon ce schéma général, les différents cas qui peuvent se présenter dans un processus d'imprégnation du support préalablement mis en forme. Nous irons du simple (absence d'interaction du support et des substances actives) au complexe.

III.1. Cas d'un support inerte. Techniques d'imprégnation et d'activation par calcination

Le rôle du support est simplement dans ce cas de présenter convenablement la matière active. Il apporte au catalyseur fini sa morphologie, sa texture et sa résistance mécanique. Le catalyseur sera obtenu par addition au support d'un composé soluble susceptible de donner par traitement thermique la phase active recherchée (*précurseur* de la phase active).

Par exemple, la matière active des catalyseurs de synthèse de l'oxyde d'éthylène est l'argent métallique correctement dispersé. Un excès de dispersion oriente la réaction vers la combustion de l'éthylène. Par contre, une dispersion insuffisante fait baisser l'activité du catalyseur et favorise son vieillissement par frittage du métal.

Le catalyseur est défini par des choix indépendants :

Morphologie et résistance mécanique du support
Ceci doit résoudre les problèmes de remplissage des tubes réactionnels, de l'adaptation du catalyseur au réacteur.

Texture de ce support

Un support de très faible *surface spécifique* est nécessaire. Dans le cas contraire, les réactions de combustion prennent le pas sur l'oxydation ménagée (absence de sélectivité).

Le *volume poreux* du support conditionne en partie la teneur en argent du catalyseur et sa dispersion macroscopique au sein des grains. La présence de *pores* de *grand diamètre* favorise la diffusion des gaz et l'équilibre thermique.

Nature du précurseur

C'est le point le plus important pour ce type de catalyseur. Sa décomposition, à une température

optimale choisie, définira la dispersion microscopique de l'argent métallique dans le catalyseur. Suivant le sel d'argent soluble choisi et suivant sa température de décomposition, on aura ou non des cristallites d'argent assez fins pour développer la surface métallique nécessaire (quelques m^2/g) à une bonne activité catalytique (voir figure 2). Le lactate d'argent constitue un bon choix. Sa décomposition conduit à de l'argent bien dispersé et résistant bien au vieillissement par frittage. Par contre, l'utilisation du nitrate d'argent conduit à des catalyseurs inactifs.

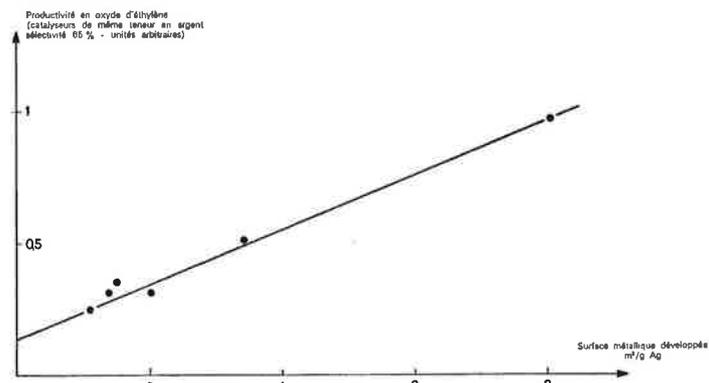


Figure 2. Influence de la dispersion de l'argent sur l'activité de catalyseurs d'oxydation de l'éthylène.

On prépare le catalyseur par immersion d'un support céramique (alumine alpha, mullite ou carbure de silicium par exemple) dans une solution concentrée de lactate d'argent. Après égouttage, le catalyseur est traité par de l'air chaud pour évaporer la solution et décomposer le sel d'argent. La température de traitement est déterminée de façon à ce que cette décomposition soit complète tout en évitant le frittage de l'argent.

III.2. Cas d'une interaction entre le support et la matière active. Technique d'activation par réduction. Catalyseur d'hydrogénation

Lorsque le catalyseur fait appel à un support de grande surface, l'interface support-matière active prend une importance telle qu'il est rare qu'aucune interaction n'intervienne entre ce support et cette matière active. Cette interaction est néfaste si elle a pour conséquence

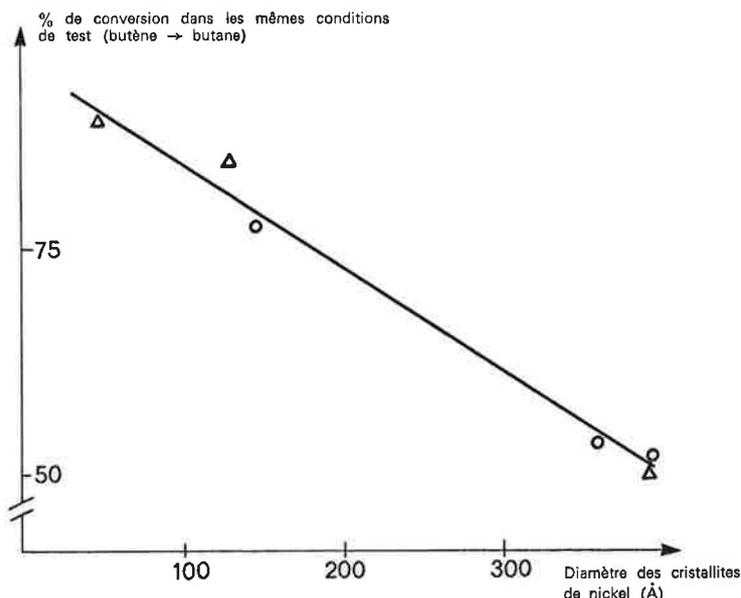


Figure 3. Influence de la dispersion du métal sur l'activité hydrogénante des catalyseurs au nickel supporté (référence 4).

△ : catalyseurs sur alumine
○ : catalyseurs sur silice.

la disparition de la phase active par réaction avec le support. Dans certains cas par contre elle est bénéfique et nous décrivons un exemple de ce type. L'activité des catalyseurs d'hydrogénation constitués de nickel dispersé sur des oxydes à grande surface dépend essentiellement de l'importance de l'interface gaz-métal, c'est-à-dire de la quantité de nickel métallique et du degré de dispersion de celui-ci. Ceci est vrai, quel que soit le support utilisé (voir figure 3). Le support n'a donc pas de rôle catalytique propre mais un choix judicieux de sa nature peut conduire à une meilleure dispersion et à une stabilisation de la phase active par interaction avec le support.

Le choix du support est alors le paramètre le plus important de la préparation. En particulier, pour des textures analogues (surface spécifique de l'ordre de 40 à 200 m^2/g) et pour la même méthode de préparation, les catalyseurs sur silice sont très différents des catalyseurs sur alumine.

Ces catalyseurs sont préparés par imprégnation de nitrate de nickel, calcination à l'air pour transformer le sel en oxyde, puis réduction de cet oxyde par traitement à l'hydrogène. Aucun phénomène, tel qu'une adsorption sélective (chromatographie) ou une décomposition du sel au contact du support n'a d'importance ici. Le nitrate de nickel se trouve donc réparti d'une manière homogène à l'intérieur des grains. Étudions les propriétés de tels catalyseurs :

Réductibilité de l'oxyde de nickel

On constate que dans des conditions de réduction identiques, l'oxyde de nickel sur silice se réduit beaucoup plus facilement que sur alumine (voir fig. 4). On atteint dans le premier cas un taux de réduction de 100 % ; par contre, ce taux ne dépasse pas 80 % sur les supports d'alumine, même après un traitement vers 600 °C.

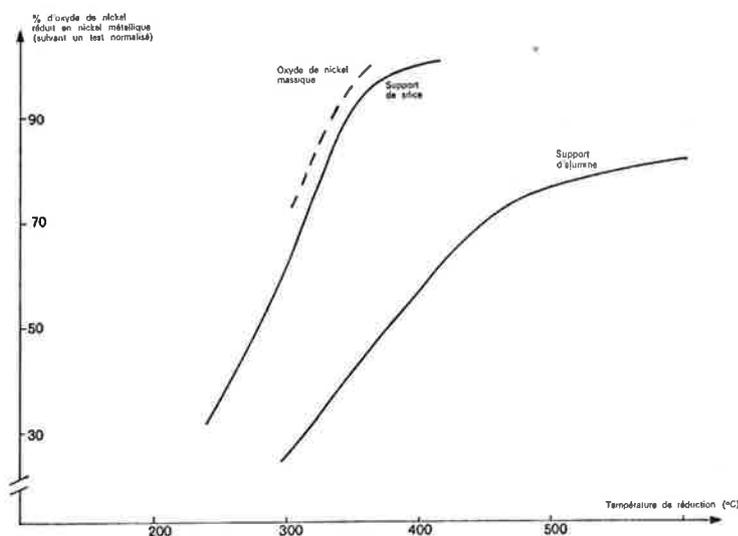


Figure 4. Réductibilité de catalyseurs à 10 % de Ni sur supports de 100 m^2/g .

Activité catalytique

Celle-ci, nous l'avons vu, est fonction de la surface métallique disponible. Pour une même teneur en métal, en dépit d'un taux de réductibilité plus faible, les catalyseurs sur alumine sont plus actifs que les catalyseurs sur silice. Pour atteindre l'activité d'un catalyseur à 10 % de Ni sur une alumine de 100 m^2/g , il est nécessaire de déposer 20 % de Ni sur une silice de 300 m^2/g . Si une grande surface de silice favorise la dispersion du métal, dans le cas de l'alumine, la nature même du support détermine un degré de dispersion élevé du nickel et donc une excellente activité (tableau 2).

Tableau 2

Catalyseurs d'hydrogénation. Degré de dispersion du nickel.

Type de catalyseur	Température de réduction du catalyseur	Taille moyenne des cristallites de nickel pour des catalyseurs sur support de surface spécifique			
		100 m ² /g	150 m ² /g	200 m ² /g	300 m ² /g
10% Ni sur silice	350 °C	400 Å	400 Å		150 Å
10% Ni sur alumine	450 °C	130 Å		50 Å	

Stabilité

La stabilité du catalyseur dépend surtout de sa résistance au frittage dans les conditions d'utilisation. On peut simuler ce vieillissement normal par un traitement de réduction à plus haute température. La figure 5 montre que plus cette température est élevée, plus la quantité de nickel sous forme métallique augmente (ce qui est favorable) mais plus les cristallites grossissent (chute de l'interface métal-gaz, défavorable). L'optimum d'activité du catalyseur est défini par le meilleur compromis entre ces deux tendances (3). Si dans le cas des supports de silice, le frittage du nickel est le phénomène déterminant à partir d'une température de réduction de 350 °C, dans le cas des supports d'alumine, ce frittage ne devient gênant qu'au-delà d'une température de réduction de l'ordre de 450 °C. Cette stabilité du nickel dans l'état de dispersion optimal confère aux catalyseurs sur alumine une durée de vie prolongée et une bonne régénéralité (possibilité de brûler le carbone qui peut se déposer sur le catalyseur sans que la température atteinte au cours du traitement n'entraîne un frittage du métal).

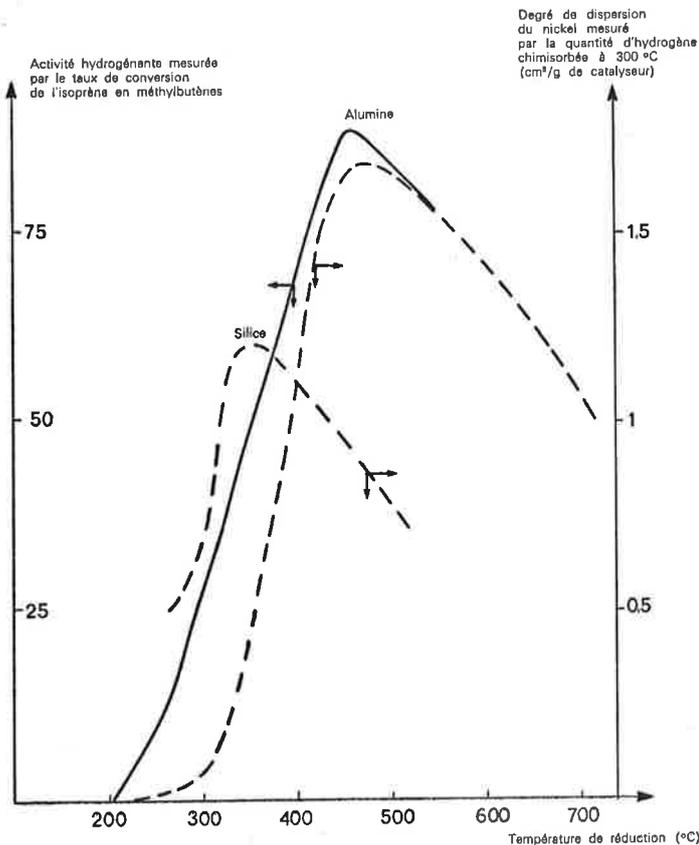


Figure 5. Stabilité des catalyseurs d'hydrogénation au nickel supporté (référence 3).

Ces propriétés particulières des catalyseurs sur alumine sont explicables par l'interaction de l'alumine avec l'oxyde de nickel (4). La silice peut être considérée comme un support inerte, les réductions de NiO massif ou de l'oxyde de nickel supporté par SiO₂ sont semblables. Par contre, sur alumine, les cristallites de nickel formés par réduction de l'oxyde libre (environ 70 %) sont noyés dans une phase de type aluminat de nickel très désorganisé qui s'oppose au frittage. On peut en effet déceler sur certains catalyseurs une structure très diffuse d'aluminat de nickel se superposant à Ni métal, NiO et à l'alumine de transition.

III.3. Cas d'un support jouant un rôle catalytique Technique d'imprégnation par adsorption

Dans de nombreux cas, en plus de ses fonctions déjà décrites, le support joue un rôle catalytique propre qui s'ajoute à celui des substances actives qu'on y dépose. A titre d'exemples classiques, citons les catalyseurs de reformage, d'hydrocraquage et d'isomérisation.

Les catalyseurs de reformage des naphthas sont composés de métal précieux dispersé sur une alumine de transition de grande surface, ultra-pure et présentant un caractère acide. Il s'agit d'un *catalyseur bi-fonctionnel*, c'est-à-dire, du moins très schématiquement, comportant une fonction acide apportée par l'alumine dopée par du chlore, dont le rôle est de favoriser les réactions d'*isomérisation* et une fonction apportée par le métal précieux dont le rôle est de favoriser les réactions de *déshydrogénation*. Ces catalyseurs, d'un prix de revient élevé, font l'objet de soins particulier en ce qui concerne le choix du support et la technique de dispersion du métal sur ce support.

Choix du support

L'impératif d'acidité du support fait choisir une alumine de transition éta obtenue par calcination de bayérite ou une alumine gamma cubique obtenue par calcination de boehmite ultra-fine. Ce dernier type d'alumine est préféré en général à cause des mauvaises propriétés mécaniques de l'alumine éta. L'impératif de pureté (le soufre, l'arsenic, l'antimoine sont des poisons; les alcalins et les alcalino terreux diminuent fortement le caractère acide) limite le choix à des aluminés issues de gel d'hydroxyde pur. Les supports utilisés contiennent moins de 100 ppm d'alcalins; moins de 500 ppm d'impuretés totales. Enfin, pour avoir une bonne dispersion du métal précieux, il est nécessaire d'utiliser un support de grande surface spécifique (environ 200 m²/g).

Imprégnation.

Les nouveaux catalyseurs de reformage contiennent, outre du platine (0,3 à 0,7 %), un autre métal (rhénium, germanium, gallium, iridium, indium, etc...) dans un but de meilleure activité et surtout meilleure stabilité du catalyseur. On note même actuellement l'apparition de catalyseurs « tri-métalliques ». Nous nous contenterons d'envisager le cas classique d'un catalyseur Pt/Cl/Al₂O₃ où le précurseur du platine est l'acide chloroplatinique H₂PtCl₆. Nous décrivons une méthode spéciale d'imprégnation dite par *adsorption compétitive*.

Les anions d'acides forts (Cl⁻; [PtCl₆]⁻) s'adsorbent très fortement sur certains sites actifs de l'alumine. L'imprégnation selon les méthodes déjà décrites, avec une solution d'acide chloroplatinique pur, de façon à fixer par exemple 0,6 % de platine sur des granulés de 1 à 2 mm de dimension, conduit à un catalyseur très hétérogène. En effet, si l'eau pénètre sans encombre jusqu'au

cœur du solide, les anions PtCl_6^{2-} se fixent dès qu'ils rencontrent un site d'adsorption disponible. Ils saturent évidemment en priorité les sites de la périphérie du grain, déterminant une très forte concentration en platine sur quelques dixièmes de millimètre de profondeur alors que l'intérieur du grain reste vierge (phénomène de chromatographie). Le catalyseur fini présente une faible surface métallique (mauvaise activité) et une forte tendance au frittage (mauvaise stabilité). Il est à noter que de tels catalyseurs peuvent être recherchés pour d'autres réactions (réactions rapides d'oxydation par exemple) où intervient une limitation diffusionnelle intra-granulaire. Pour éviter ce phénomène dans les catalyseurs de reformage, on mettra les ions PtCl_6^{2-} en compétition avec des ions Cl^- , en ajoutant à la solution d'imprégnation de l'acide chlorhydrique. Connaissant les isothermes d'adsorption de Cl^- et PtCl_6^{2-} sur l'alumine choisie (le nombre de sites d'adsorption dépend de la structure et de la texture de l'alumine), on calculera en terme d'adsorption compétitive les concentrations précises d' HCl et H_2PtCl_6 dans la solution d'imprégnation, de façon à disperser d'une manière homogène la quantité voulue de platine dans l'alumine, les sites d'adsorption étant tous saturés, soit par Cl^- soit par PtCl_6^{2-} (Fig. 6). On procède à une imprégnation avec excès de solution, les fractions de platine et de chlore non fixées (déterminées par les isothermes d'adsorption) étant récupérées par égouttage du catalyseur. Ces eaux-mères, après réajustement de leur concentration, sont utilisées pour une opération ultérieure de préparation.

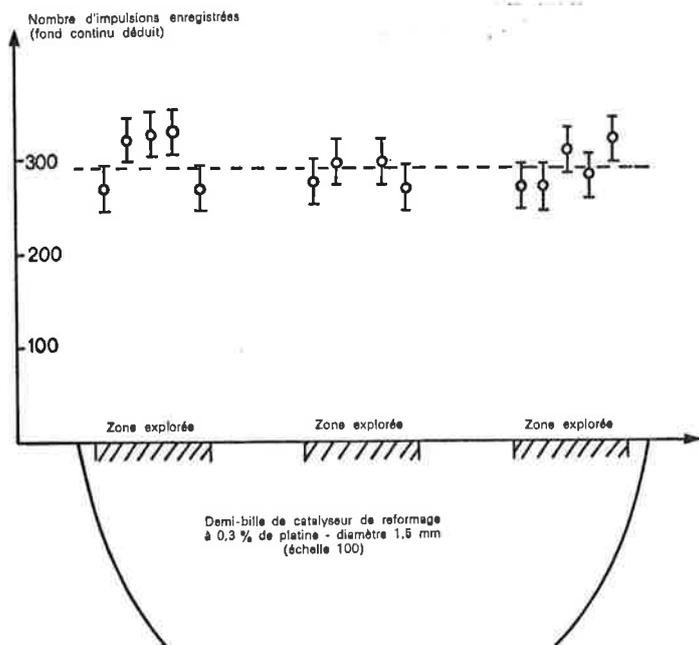


Figure 6. Illustration de l'homogénéité de la dispersion du platine. Examen de la surface d'une section diamétrale d'un grain de catalyseur de reformage à l'aide de la microsonde de Castaing.

Les ions chlorures sont éliminables du catalyseur, soit partiellement par simple calcination à l'air sec, soit par hydrolyse grâce à une calcination à l'air humide. On réglera les conditions de séchage et calcination (température et humidité de l'air), de façon à laisser une quantité de chlore définie, pour ajuster le caractère acide de l'alumine à la valeur souhaitée.

IV. Les coagglomérés

Lorsque le support présentant l'ensemble des propriétés recherchées en vue d'un emploi particulier n'est pas disponible, ou lorsque le procédé de fabrication ne se prête pas à l'utilisation d'un support existant, il est nécessaire de

préparer, soit conjointement, soit successivement, le support et le catalyseur.

Ce type de préparation fait nécessairement appel à une étape de mise en forme puis de durcissement des granulés obtenus. Cet aspect de la fabrication est souvent négligé dans les articles relatifs à la préparation des catalyseurs et nous lui consacrerons un développement spécial avant de passer à un exemple complet de préparation.

IV.1. Mise en forme

Avant l'étape de mise en forme, le précurseur du support ou du catalyseur peut se présenter sous forme d'un liquide (sol ou suspension), d'une pâte plus ou moins humide ou d'une poudre.

Mise en forme d'une poudre

Pastillage

La poudre est fortement comprimée dans une matrice pour être mise sous forme de petits cylindres ou d'anneaux. Seules, les poudres constituées de particules déformables acquièrent une cohésion acceptable par pastillage. En plus de bonnes propriétés d'écoulement (pour l'alimentation de la machine), il est nécessaire de disposer d'une poudre ne collant pas aux parois des matrices et des poinçons et présentant un certain degré de plasticité. Dans la plupart des cas, on ajoute à la poudre certains agents plastifiants (talc, graphite par exemple).

Agglomération par humidification progressive dans un granulater tournant; formation de billes.

Cette technique est souvent désignée sous le nom de granulation ou dragéification. Pour plus de détails, on se référera aux articles cités en référence (5, 6, 7, 8). La méthode consiste à mettre en mouvement une masse de particules individuelles de diverses tailles sous une pulvérisation de liquide (eau ou solution aqueuse normalement).

L'opération est effectuée dans un cylindre tournant horizontal ou dans un récipient ouvert dont l'axe de rotation est incliné aux environs de 45° . Ce récipient peut être concave (drageoir hémisphérique ou « bowl granulator ») ou cylindrique (drageoir plat ou « dish granulator »). Ce dernier appareil est très largement utilisé industriellement (par exemple drageoir de 4 mètres de diamètre produisant quelques dizaines de tonnes par jour de billes d'alumine de transition).

Deux phénomènes ont lieu pendant la granulation : la *nucléation* où les particules de poudre humidifiée se rassemblent en petits agglomérats sous l'action des forces de tension superficielle, la *croissance et le compactage* où les amorces formées dans l'étape précédente grandissent et se tassent suivant divers mécanismes : fixation de poudre humide, coalescence de deux amorces, usure des sphères les plus fragiles dont les débris sont absorbés par les sphères les plus compactes.

Grâce à la rotation de l'appareil, les granulés sont en mouvement continu et roulent les uns sur les autres. On peut obtenir ainsi des sphères presque parfaites de 0,5 à 20 mm de diamètre.

Le procédé peut fonctionner en continu par alimentation permanente de poudre et éjection des billes formées sous l'action de la force centrifuge. La granulométrie obtenue est alors fonction de l'angle d'inclinaison du drageoir et de la vitesse de rotation.

Mise en forme d'une pâte

Séchage et concassage

Le simple séchage en étuve (en discontinu sur plateaux

ou en continu sur bande transporteuse traversant un tunnel) d'un gâteau de filtration ou d'une pâte éventuellement compactée par passage entre des rouleaux, donne lieu, par suite du retrait au séchage, à la formation de morceaux informes qui sont ensuite concassés et tamisés. Ce procédé simple est de plus en plus abandonné en raison d'une part des mauvaises propriétés mécaniques (attrition) et des fortes pertes de charge occasionnées par ces produits, et d'autre part du mauvais rendement de granulation. Ce dernier point peut toutefois être amélioré en forçant la pâte à travers un tamis avant séchage.

Extrusion

Par passage à travers une filière, la pâte est transformée en cylindres de 1 à 10 mm de diamètre habituellement. Le problème est de disposer d'une pâte présentant une plasticité convenable et susceptible de donner par compression des granulés de cohésion suffisante pour être manipulés. On ajuste habituellement les propriétés rhéologiques de la pâte grâce à des ajouts volatils (acides, stéarates, méthylcellulose, polymères, etc...) ou sans influence néfaste sur l'activité catalytique (alumine ou silice colloïdales, argiles spéciales en faible proportion). La teneur en eau de la pâte ou de la poudre humide est surveillée particulièrement.

On utilise des extrudeuses à piston pour mettre en forme des pâtes très humides ou des extrudeuses à vis dont l'effet de cisaillement permet la plastification de poudres très humides.

Mise en forme d'un liquide

Atomisation d'une suspension

Cette technique, connue aussi sous le nom de « spray-drying » réalise à la fois un séchage et une mise en forme. Elle est couramment utilisée pour la fabrication de catalyseurs utilisés en lit fluide (silice-alumine pour craquage catalytique par exemple). La suspension contenant entre 20 et 100 g par litre de solide est pulvérisée dans des gaz chauds entre 100 et 600 °C. Les gouttelettes sont ainsi séchées très rapidement (entre 1 et 10 secondes) et donnent des microsphères de forme parfaite et de granulométrie contrôlée (entre 10 et 100 microns suivant les conditions de marche). Les *atomiseurs à buse* sont constitués d'un long tube vertical (environ 10 mètres). La suspension est pulvérisée sous pression à travers une buse dans le courant de gaz chaud. A l'autre extrémité du tube, des cyclones séparent la poudre des gaz. Les *atomiseurs à turbine* (9) sont des cylindres de plusieurs mètres de diamètre, au sommet desquels la suspension est pulvérisée par une turbine à grande vitesse (10 à 20 000 tours/minute) qui projette radialement les particules. Les gaz chauds entrent au sommet de l'atomiseur et entraînent les particules dans un mouvement hélicoïdal descendant. Les cyclones de séparation se trouvent à la base de l'appareil.

Gélification d'un sol

Certains oxydes ou leur précurseur peuvent être obtenus sous forme de sols métastables (silice, hydroxydes peptisés par des acides ou oxychlorures d'aluminium, de titane, de zirconium, etc...). En injectant un sol aqueux dans un liquide non miscible à l'eau, on obtient grâce aux phénomènes de tension superficielle, des sphères dont on fige la forme par gélification grâce à la modification des conditions de concentration, de pH ou de température (10).

Il suffit par exemple d'injecter par des orifices de dimensions en rapport avec les billes à obtenir, un sol de silice à la base d'une colonne de trichloréthylène à

environ 75 °C, pour obtenir des billes de gel de silice (11). On obtient des billes d'hydroxyde d'alumine en alimentant le sommet d'une colonne contenant une huile à environ 80 °C par un mélange de sol d'aluminium sous forme d'oxychlorure et d'hexaméthylène tétramine. Sous l'influence de la température, l'amine se décompose et l'ammoniac dégagé neutralise les ions chlorures (12, 13).

Dans la plupart des cas (pastillage, extrusion, nodulisation, gélification), les agglomérés obtenus ont une cohésion faible et des traitements ultérieurs sont nécessaires pour obtenir une bonne résistance mécanique.

Durcissement par frittage

Lorsqu'une grande surface spécifique n'est pas nécessaire, le catalyseur ou son support peuvent être frittés à haute température (> 1 000 °C) (fig. 7).

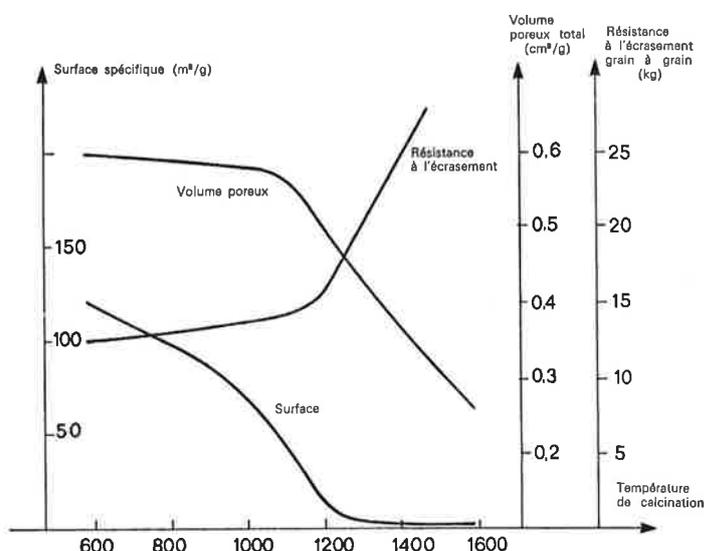


Figure 7. Influence de frittage sur les propriétés mécaniques et texturales des billes d'alumine.

Durcissement par séchage

Si le solide présent dans un aggloméré humide a une certaine solubilité dans le milieu aqueux, la fraction dissoute en se solidifiant au séchage peut assurer la liaison entre les particules solides et conférer à l'aggloméré sec une résistance mécanique suffisante.

Durcissement par traitement hydrothermique

A condition d'empêcher l'élimination de l'eau, une élévation modérée de température peut assurer la création de liaisons chimiques par des réactions de réhydratation, de recristallisation ou de polymérisation. Par exemple, certaines alumines de transition préparées suivant des procédés particuliers (14) sont susceptibles de réhydratation intense. On assiste alors à un phénomène de prise analogue au cas des liants hydrauliques (fig. 8). Les gels de silice par contre acquièrent leur cohésion par polymérisation (réticulation). On parlera de mûrissement lorsque le traitement consiste à maintenir les produits (plusieurs heures en général) en vase clos à une température ne dépassant pas 100 °C (chauffage indirect ou injection de vapeur). On parlera d'autoclavage lorsque la température est supérieure à 100 °C.

Dans le cas où la matière à agglomérer ne peut acquérir de cohésion par les traitements précités, on est amené à créer artificiellement cette cohésion par ajouts de liants possédant des propriétés agglomérantes.

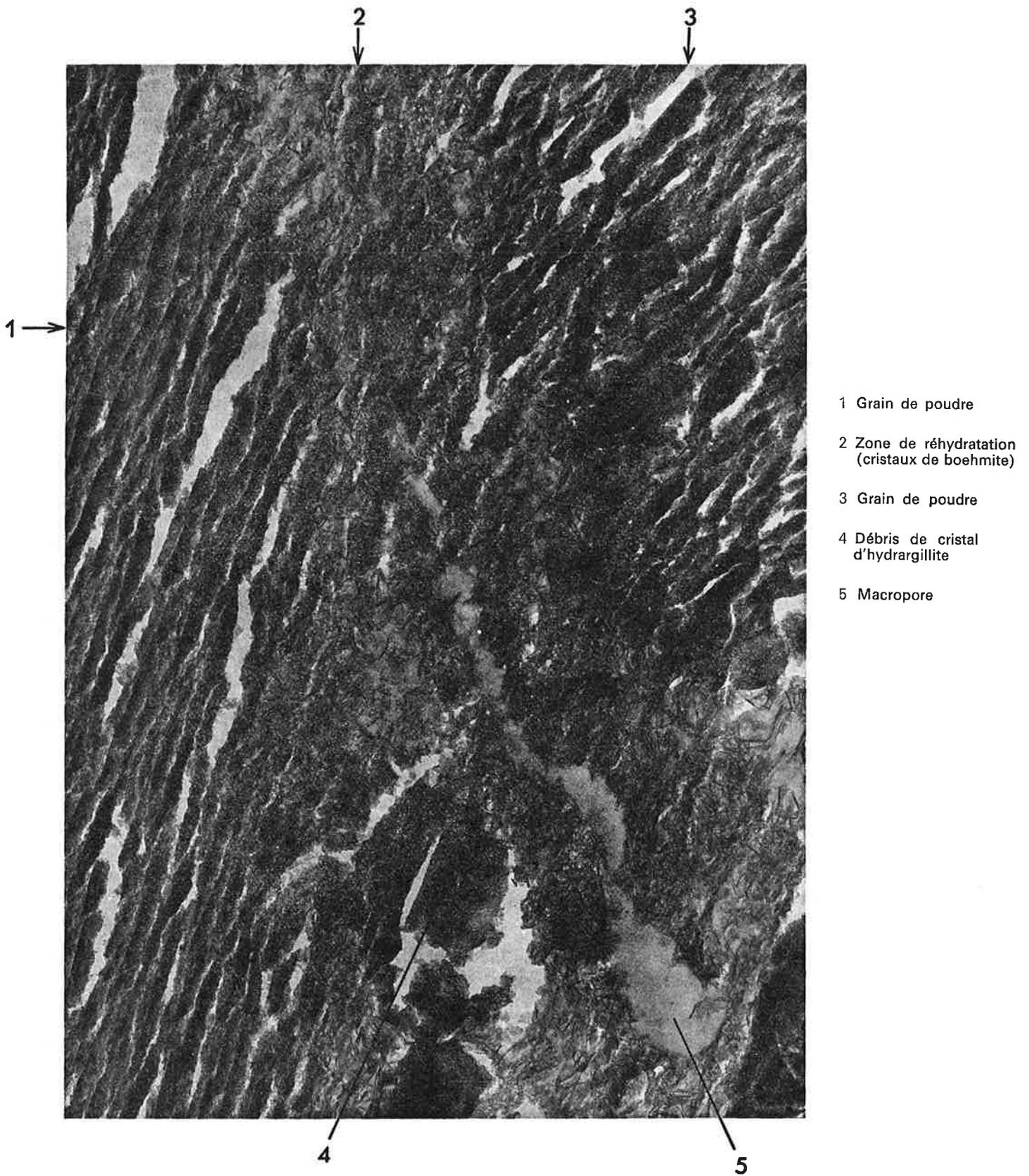


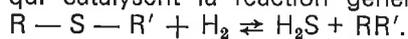
Figure 8. Observation en microscopie électronique ($G = 50\ 000$) d'une coupe ultra-mince d'une bille d'alumine de transition. La zone de cristaux de réhydratation assure la liaison entre deux grains de la poudre initiale.

N.B. : L'aspect plissé et les tâches blanches parallèles aux plis sont des artefacts (fronçage de la matière au cours de la coupe).

IV.2. Préparations de catalyseurs supportés coagglomérés Techniques de précipitation et de malaxage

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont utilisés pour l'élimination des composés sulfurés et azotés des coupes pétrolières, dans le but soit de rendre possible leur traitement ultérieur (prétraitement des charges pour reformage où soufre et azote sont des poisons du

catalyseur), soit de lutter contre la pollution atmosphérique (carburants à faible teneur en soufre). La substance active de ces catalyseurs est habituellement constituée de sulfures de molybdène, nickel et cobalt qui catalysent la réaction générale :



L'importance des charges à traiter fait rechercher des catalyseurs aussi *actifs* et *stables* que possible,

fonctionnant à des V.V.H. (volume de charge, liquide dans notre cas, traitée par volume de catalyseur et par heure) très élevés.

Le fait de traiter à grande vitesse une charge condensée par passage sur un catalyseur solide en présence d'une pression d'hydrogène importante, donne une importance capitale aux *processus diffusifs*. La granulométrie du catalyseur est déterminée de façon à ce que la vitesse de réaction ne soit pas limitée par les processus de diffusion *intergranulaire*. Chaque grain de catalyseur comportera un rapport convenable de pores de petit diamètre (micropores de l'ordre de 80 Å de diamètre assurant une grande surface spécifique) et de pores de grand diamètre (macropores de l'ordre du micron), responsables de la vitesse de diffusion à l'intérieur du grain.

Ces impératifs de morphologie et de texture particulières conduisent souvent à la préparation « sur mesure » d'un catalyseur complet plutôt qu'à l'utilisation d'un support commercial. Une technique courante consiste à préparer un gel humide d'hydroxyde d'aluminium, à y introduire par malaxage les précurseurs des substances actives, à mettre en forme le mélange et enfin à sécher, calciner puis sulfurer les granulés.

Précipitation ou gélification

Il s'agit d'obtenir une phase solide (en général un hydroxyde) à partir d'un sel soluble grâce à un agent précipitant. Deux cas limites se présentent : si le solide obtenu est lyophobic, il s'agit d'une véritable précipitation qui conduit à une suspension décantant facilement (particules de solide distinctes de la solution) ;

si, à l'inverse, le solide est lyophile, l'opération est une gélification qui se traduit par la formation d'une structure monolithique translucide (le solvant est lié, emprisonné dans un réseau tridimensionnel lâche).

L'usage courant réserve strictement le terme de gélification au deuxième cas décrit ci-dessus (exemple : mélange de silicate de soude et d'acide nitrique donnent un sol de silice qui se gélifie plus ou moins rapidement suivant les conditions de préparation). Dans tous les autres cas (solides plus ou moins lyophiles ou lyophobes), on utilise le terme de précipitation.

Par contre, ce même usage courant réserve le terme de précipité aux solides parfaitement lyophobes, le terme de gel étant d'un usage beaucoup plus large. On en arrive à parler couramment de précipitation de gel, ce qui peut être considéré comme un abus de langage. En particulier, dans la plupart des cas, les descriptions de préparation de « gels » d'alumine concernent des précipitations de suspensions plus ou moins floculées qui ne sont pas de véritables gels au sens strict du terme.

En dehors des ions précurseurs du catalyseur, les autres ions intervenant dans la précipitation sont de préférence choisis de façon à s'éliminer facilement par lavage (cations alcalins) ou par volatilisation (les agents précipitants les plus usuels sont l'acide nitrique et l'ammoniac ; les précurseurs sont habituellement sous forme de nitrates, carbonates, acétates ou sels d'ammonium). L'opération peut se faire en continu ou en discontinu. Les facteurs d'action sur la précipitation sont principalement le pH, la température et la concentration. Les valeurs de ces paramètres *déterminent en majeure partie la structure, la texture (porosité et surface spécifique) et la résistance mécanique du catalyseur fini*. Il s'agit donc d'une étape cruciale de la préparation. Les traitements ultérieurs (vieillessement, mise en forme, mode de séchage, degré de calcination) ne pourront que révéler l'une ou l'autre des potentialités acquises dès la formation du précipité.

Cas particuliers :

Co-précipitation : on peut préparer par précipitation des gels à plusieurs constituants. On procède soit par neutralisation à l'ammoniac d'un mélange de solution de nitrates, soit en apportant un précurseur sous forme anionique (anhydride chromique, molybdate, tungstate, vanadate d'ammonium, aluminate de sodium) et l'autre sous forme cationique (nitrate de cobalt, fer, etc...). Gels enrobés : en précipitant un deuxième gel en présence d'une suspension d'un premier gel préparé préalablement, on réalise un gel mixte enrobé. Un exemple classique consiste à préparer des catalyseurs silice-alumine pour craquage catalytique par précipitation d'un gel d'alumine en présence d'une suspension de gel de silice.

Précipitation d'un hydroxyde d'aluminium

On prépare en continu une suspension d'hydroxyde d'aluminium (entre 20 et 60 g d' Al_2O_3 par litre) en alimentant un réacteur fortement agité par une solution d'acide nitrique et une solution d'aluminate de sodium pures (15). La température dans le réacteur est maintenue constante (entre 20 et 40 °C). Le débit de l'un des réactifs est fixe alors que l'autre est asservi à une sonde de pH, de façon à maintenir ce pH à une valeur précise (choisie entre 7,5 et 11). Dans le cas qui nous intéresse d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, ces valeurs peuvent être choisies ainsi : concentration 50 g/l ; température 35° ; pH 9. La suspension est extraite en continu du réacteur et stockée dans un bac tampon avant d'alimenter un filtre à bande. Sur ce filtre, le gel est essoré, puis lavé à l'eau pour éliminer le nitrate de sodium formé à la précipitation. On obtient ainsi un gâteau d'hydroxyde d'aluminium de pureté convenable contenant 10 à 20 % d'alumine. L'influence des conditions de précipitation est illustrée au tableau 3. On voit en particulier que la variation du pH conduit à des produits de structure (gel amorphe, pseudo-boehmite ou bayérite en ce qui concerne l'hydroxyde), de texture (surtout en ce qui concerne la macroporosité) et de résistance mécanique très différentes.

Introduction des substances actives par malaxage

Un gâteau de gel humide est une substance malléable dans laquelle il est facile d'introduire des additifs par simple malaxage. Ces ajouts peuvent être des substances actives et se présenter sous forme de sels ou d'oxydes cristallisés, de gels d'hydroxydes ou de substances aqueuses plus ou moins concentrées.

Il est important de contrôler l'intensité du malaxage (pour obtenir une bonne dispersion) et le pH final du mélange qui peut conduire à une modification de la texture du gel : excès de malaxage pouvant densifier la matière et supprimer les macropores potentiels ; peptisation du gel en milieu acide conduisant aussi à une baisse de la macroporosité ; floculation par des ajouts basiques pouvant avoir un effet inverse (16). Les données du tableau 3 illustrent ces phénomènes.

Dans le cas d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, on ajoutera au gâteau d'alumine du molybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt ou de nickel cristallisés. Après mise en forme du mélange par extrusion, séchage et calcination, on obtient un *catalyseur plus homogène* (dispersion de la matière active) qu'un catalyseur identique obtenu par imprégnation des sels sur le gel d'alumine extrudé et calciné. L'activité du catalyseur ne sera obtenue qu'après sulfuration *in situ* des oxydes des métaux actifs par la charge à traiter.

Le choix optimal des paramètres de précipitation du gel permet d'atteindre des surfaces spécifiques de l'ordre de 350 m²/g (forte activité intrinsèque), un volume poreux élevé (0,6 à 1,0 cm³/g) comportant une forte

Tableau 3. Influence des conditions de précipitation et de malaxage sur les propriétés de supports et de catalyseurs à base de gel d'alumine

Conditions de précipitation			Malaxage du gâteau	Structure	Propriétés du produit calciné							
pH	Température (°C)	Concentration (g Al ₂ O ₃ /litre)			Concassé et tamisé				Extrudé			
					Surface (m ² /g)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Volume macroporeux (cm ³ /g)	Résistance à l'attrition (%)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Résistance à l'écrasement (kg)	Résistance à l'attrition (%)	
9	22	40	non malaxé	pseudoboehmite	300	0,70	0,18	98,5	90,0			
11,5	22	40	non malaxé	pseudoboehmite + 30 % de bayérite et hydrargillite								
8,5	30	52	non malaxé	pseudoboehmite	340	0,8	0,34	99				
8,5	30	30	non malaxé	pseudoboehmite								
8,5	30	80	non malaxé	pseudoboehmite								
9	35	50	non malaxé	pseudoboehmite								
9	35	50	malaxé avec ajout d'acide nitrique (pH 4,7)	pseudoboehmite								
9	35	50	malaxé avec ajout d'ammoniaque (pH 6,8)					0,40	5	78		
9	35	50	malaxé avec ajout d'ammoniaque (pH 6,8)						0,63	9,4	93,7	
9	35	50	malaxé avec molybdate, d'ammonium nitrate de cobalt et carbonate d'ammonium (pH 6,45)			2,01				1,08	7	99,5

proportion de macropores, une résistance mécanique convenable (plusieurs kilogrammes pour la résistance à l'écrasement grain à grain) et une bonne pureté (moins de 0,1 % en soude, fer, etc...).

V. Conclusions

Le lecteur averti pourra regretter qu'aucun exemple de catalyseur massif n'ait été traité. Nous pensons cependant que la complexité de fabrication du catalyseur coaggloméré attire l'attention sur les principaux problèmes posés par ce type de produit. Le spécialiste notera également que les séchages spéciaux (lyophilisation, vitrification), la préparation de tamis moléculaires échangés n'ont pas été évoqués. Nous ne pouvons être exhaustifs sans allonger abusivement cet article.

Quelles sont les tendances actuelles dans ce domaine de la fabrication des catalyseurs? Nous en retiendrons essentiellement deux :

En premier lieu, un développement de l'étude scientifique. Nous ne sommes plus au temps de l'empirisme où le hasard de mélanges astucieux et de « tours de main » artisanaux étaient la règle. Le catalyseur moderne est bien défini par des mesures physico-chimiques de plus en plus élaborées. Les conditions de sa reproductibilité sont dans la connaissance approfondie de la chimie des solutions et de la chimie du solide et des milieux hétérogènes. Adsorption compétitive, mesures rhéologiques, détermination de potentiel électrocinétique, vitesses de cristallisation, gélification, permettent entre autres d'appréhender dans le détail les phénomènes élémentaires qui régissent la fabrication du solide. En second lieu, et partiellement par voie de conséquence, on assiste au développement de chaînes de fabrication continues de capacité élevée. Des contrôles

précis effectués après chaque opération unitaire assurent la reproductibilité sans cesse accrue des catalyseurs actuellement commercialisés.

Bibliographie

- (1) Anonyme, *Chemical Engineering*, 1972, 79, 29, 20 B.
- (2) D. P. Burke, *Chemical Week*, 1972, 111, 18, 23.
- (3) D. P. Burke, *Chemical Week*, 1972, 111, 19, 35.
- (4) M. T. Chenebaux, J. Cosyns et J. Miquel (Institut Français du Pétrole), Communication au 2^e Colloque franco-polonais sur la catalyse, Poitiers, septembre 1969.
- (5) M. Michel et M. Graulier (Rhône-Progil), Communication au Séminaire du Groupe d'études sur la catalyse, Aussois, Juin 1972.
- (6) D. M. Newitt et J. M. Conway-Jones, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1958, 36, 422.
- (7) C. E. Capes et P. V. Dauckwerts, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1965, 43, T 116.
- (8) P. C. Kapur et D. W. Fuerstenau, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1966, 5, 5.
- (9) M. Butensky et D. Hyman, *Ind. Eng. Fundam.*, 1971, 10, 2, 212.
- (10) J. C. Dino (Niro Atomizer), *Informations Chimie*, 1972, 109, 43 (numéro spécial juin).
- (11) I.A.E.A. panel on sol gel process for ceramic nuclear fuels, May 1968, Proceedings (Publication : I.A.E.A. Vienne 1968).
- (12) Brevets américains n° 2385217 et 2499680 (Socony vacuum oil).
- (13) Y. R. Katsobashvihi et N. S. Kurkova, *J. of Applied Chem. of U.S.S.R.*, 1966, 39, 11, 2277.
- (14) Brevet français n° 2109250 (United Oil Products).
- (15) Brevet français n° 1077163 et 1108011 (Péchiney).
- (16) Brevet français n° 1250000 (Péchiney).
- (17) Brevet français n° 1357820 (Rhône-Progil).
- (18) R. Maurel et M. Graulier, *L'Actualité Chimique S.C.F.*, 1973, 1, 8.

