

# Analyse physico-chimique des **catalyseurs** **industriels**

Manuel  
pratique  
de **caractérisation**

Sous la coordination de  
**John Lynch**

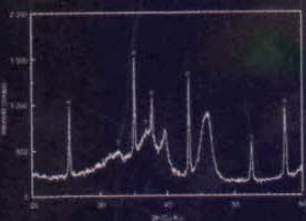


Figure 10.12 Diagramme de diffraction à faible angle d'incidence

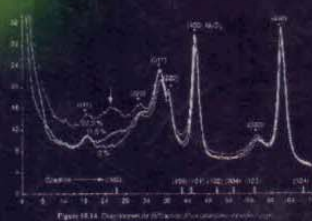


Figure 10.14 Diagramme de diffraction à faible angle d'incidence

**Editions TECHNIP**

# Table des matières

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <i>Introduction</i> ..... | 1 |
|---------------------------|---|

## Chapitre 1

### CARACTÉRISATION TEXTURALE DES CATALYSEURS

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Introduction</b> ..... | 5 |
|---------------------------|---|

|                                                          |   |
|----------------------------------------------------------|---|
| <i>Caractérisation des supports de catalyseurs</i> ..... | 6 |
|----------------------------------------------------------|---|

|                                        |   |
|----------------------------------------|---|
| <b>1.1 L'adsorption physique</b> ..... | 6 |
|----------------------------------------|---|

|                          |   |
|--------------------------|---|
| 1.1.1 La technique ..... | 6 |
|--------------------------|---|

|                          |   |
|--------------------------|---|
| 1.1.1.1 Historique ..... | 6 |
|--------------------------|---|

|                       |   |
|-----------------------|---|
| 1.1.1.2 Principe..... | 6 |
|-----------------------|---|

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 1.1.2 L'appareillage ..... | 10 |
|----------------------------|----|

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 1.1.3 La mesure ..... | 13 |
|-----------------------|----|

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 1.1.3.1 Détermination de la surface spécifique ..... | 13 |
|------------------------------------------------------|----|

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1.3.2 Détermination de la répartition poreuse ou distribution de la taille des pores ..... | 14 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 1.1.4 Les performances ..... | 16 |
|------------------------------|----|

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 1.1.5 Applications à l'étude de catalyseurs ..... | 16 |
|---------------------------------------------------|----|

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 1.1.5.1 Exemples généraux de solides méso et microporeux..... | 16 |
|---------------------------------------------------------------|----|

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1.1.5.2 Application à l'étude de catalyseurs cokés..... | 19 |
|---------------------------------------------------------|----|

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| <b>1.2 Porosimétrie au mercure et picnométrie</b> ..... | 19 |
|---------------------------------------------------------|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1.2.1 Porosimétrie au mercure..... | 19 |
|------------------------------------|----|

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 1.2.1.1 La technique..... | 19 |
|---------------------------|----|

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 1.2.1.2 L'appareillage et la mesure ..... | 20 |
|-------------------------------------------|----|

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| 1.2.2 Picnométrie à l'hélium et au mercure..... | 21 |
|-------------------------------------------------|----|

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 1.2.3 Applications à l'étude des catalyseurs..... | 22 |
|---------------------------------------------------|----|

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Caractérisation de la phase active des catalyseurs</i> .....                       | 23 |
| <b>1.3 L'adsorption chimique</b> .....                                                | 23 |
| 1.3.1 L'appareillage .....                                                            | 24 |
| 1.3.2 La mesure .....                                                                 | 25 |
| 1.3.2.1 Détermination de la surface accessible et de la taille des cristallites ..... | 25 |
| 1.3.2.2 Les mesures en température programmée (RTP, DTP, OTP) .....                   | 27 |
| 1.3.3 Applications à l'étude des catalyseurs .....                                    | 28 |

## Chapitre 2

### LA SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>2.1 La technique</b> .....                                           | 31 |
| 2.1.1 Historique .....                                                  | 31 |
| 2.1.2 Principe .....                                                    | 31 |
| <b>2.2 Appareillage</b> .....                                           | 33 |
| 2.2.1 Générateur de photons .....                                       | 34 |
| 2.2.2 Générateur d'atomes .....                                         | 36 |
| 2.2.3 Sélecteur de radiations, systèmes dispersifs .....                | 37 |
| 2.2.4 Détecteur et dispositif de mesure .....                           | 38 |
| <b>2.3 La mesure</b> .....                                              | 39 |
| 2.3.1 Les perturbations .....                                           | 39 |
| 2.3.1.1 Les perturbations du procédé d'atomisation .....                | 39 |
| 2.3.1.2 Les perturbations de débit de nébulisation .....                | 41 |
| 2.3.1.3 Les perturbations spectrales, l'absorption non spécifique ..... | 42 |
| 2.3.2 Exécution des mesures .....                                       | 43 |
| <b>2.4 Les performances</b> .....                                       | 43 |
| 2.4.1 La sensibilité .....                                              | 43 |
| 2.4.2 La limite de détection .....                                      | 44 |
| 2.4.3 La précision .....                                                | 45 |
| 2.4.4 La justesse .....                                                 | 45 |
| <b>2.5 Les applications aux catalyseurs</b> .....                       | 45 |
| <b>2.6 Le coût</b> .....                                                | 46 |

## Chapitre 3

## LA SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION ATOMIQUE

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>3.1 La technique</b> .....                                                   | 47 |
| 3.1.1 Historique .....                                                          | 47 |
| 3.1.2 Principe.....                                                             | 48 |
| <i>Spectrographie d'émission d'arc</i> .....                                    | 51 |
| <b>3.2 Appareillage</b> .....                                                   | 51 |
| 3.2.1 La source d'excitation .....                                              | 51 |
| 3.2.2 Le système dispersif .....                                                | 52 |
| 3.2.3 La détection.....                                                         | 52 |
| <b>3.3 La mesure</b> .....                                                      | 53 |
| <b>3.4 Les performances</b> .....                                               | 55 |
| <b>3.5 Les applications aux catalyseurs</b> .....                               | 55 |
| <b>3.6 Le coût</b> .....                                                        | 56 |
| <i>Spectrométrie d'émission à plasma induit par haute fréquence (ICP)</i> ..... | 56 |
| <b>3.7 Appareillage</b> .....                                                   | 58 |
| <b>3.8 La mesure</b> .....                                                      | 62 |
| <b>3.9 Les performances</b> .....                                               | 62 |
| <b>3.10 Les applications aux catalyseurs</b> .....                              | 63 |
| 3.10.1 Préparation des échantillons et des étalons .....                        | 63 |
| 3.10.2 Les applications.....                                                    | 64 |
| <b>3.11 Le coût</b> .....                                                       | 65 |

## Chapitre 4

## FLUORESCENCE X

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| <b>4.1 La technique</b> .....                                  | 67 |
| 4.1.1 Historique .....                                         | 67 |
| 4.1.2 Principe.....                                            | 68 |
| <b>4.2 L'appareillage</b> .....                                | 70 |
| 4.2.1 Spectromètre de rayons X .....                           | 70 |
| 4.2.2 Spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) ..... | 71 |
| 4.2.3 Procédés d'excitation des spectres X.....                | 72 |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>4.3 La mesure</b> .....                                                       | 73 |
| 4.3.1 Préparation des échantillons .....                                         | 73 |
| 4.3.2 Analyse qualitative .....                                                  | 74 |
| 4.3.3 Analyse quantitative .....                                                 | 76 |
| 4.3.3.1 Correction d'effets de matrice .....                                     | 77 |
| 4.3.3.2 Méthodes d'atténuation des effets de matrice par dilution ou fusion..... | 78 |
| 4.3.3.3 Méthodes de compensation des effets de matrice.....                      | 79 |
| 4.3.3.4 Pratique de l'analyse .....                                              | 81 |
| 4.3.3.5 Automatisation .....                                                     | 82 |
| 4.3.4 Analyse semi-quantitative .....                                            | 82 |
| <b>4.4 Les performances</b> .....                                                | 82 |
| 4.4.1 Éléments analysés .....                                                    | 83 |
| 4.4.2 Précision des mesures .....                                                | 83 |
| 4.4.3 Limites de détection et de quantification .....                            | 83 |
| <b>4.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> .....                          | 84 |
| <b>4.6 Le coût</b> .....                                                         | 88 |

## Chapitre 5

### SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| <b>5.1 La technique</b> .....                           | 89  |
| 5.1.1 Historique .....                                  | 89  |
| 5.1.2 Principe .....                                    | 90  |
| 5.1.2.1 Identification des espèces atomiques.....       | 91  |
| 5.1.2.2 Effet de l'environnement chimique .....         | 92  |
| 5.1.2.3 Aspect quantitatif.....                         | 93  |
| <b>5.2 L'appareillage</b> .....                         | 94  |
| <b>5.3 La mesure</b> .....                              | 96  |
| <b>5.4 Les performances</b> .....                       | 100 |
| <b>5.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> ..... | 101 |
| <b>5.6 Le coût</b> .....                                | 108 |

## Chapitre 6

## ANALYSE PAR IMPACT IONIQUE

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| <b>6.1 Les techniques</b> .....                         | 111 |
| 6.1.1 Historique .....                                  | 111 |
| 6.1.2 Les techniques .....                              | 111 |
| <b>6.2 L'appareillage</b> .....                         | 113 |
| <b>6.3 La mesure</b> .....                              | 115 |
| <b>6.4 Les performances</b> .....                       | 116 |
| <b>6.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> ..... | 117 |
| <b>6.6 Le coût</b> .....                                | 122 |

## Chapitre 7

## MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>7.1 La technique</b> .....                                           | 123 |
| 7.1.1 Historique .....                                                  | 123 |
| 7.1.2 Principe .....                                                    | 124 |
| 7.1.2.1 Rayonnements émis sous l'impact d'un faisceau d'électrons ..... | 124 |
| 7.1.2.2 Mode de formation d'une image .....                             | 125 |
| 7.1.2.3 Images en électrons secondaires .....                           | 126 |
| 7.1.2.4 Images en électrons rétrodiffusés .....                         | 131 |
| 7.1.2.5 Microanalyses élémentaires par spectrométrie des rayons X ..... | 132 |
| <b>7.2 L'appareillage</b> .....                                         | 132 |
| 7.2.1 Colonne électronique .....                                        | 133 |
| 7.2.2 Détecteurs .....                                                  | 135 |
| 7.2.2.1 Électrons secondaires .....                                     | 135 |
| 7.2.2.2 Électrons rétrodiffusés .....                                   | 136 |
| 7.2.2.3 Rayons X .....                                                  | 137 |
| <b>7.3 La mesure</b> .....                                              | 138 |
| <b>7.4 Les performances</b> .....                                       | 140 |
| 7.4.1 Type d'informations accessibles .....                             | 140 |
| 7.4.2 Résolution spatiale des images et analyses élémentaires .....     | 140 |
| 7.4.2.1 Résolution des images en électrons secondaires .....            | 140 |
| 7.4.2.2 Résolution des images en électrons rétrodiffusés .....          | 141 |
| 7.4.2.3 Résolution spatiale des analyses élémentaires .....             | 141 |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| <b>7.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> ..... | 142 |
| <b>7.6 Le coût</b> .....                                | 146 |

## Chapitre 8

### MICROANALYSE ÉLÉMENTAIRE PAR SONDE ÉLECTRONIQUE

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>8.1 La technique</b> .....                                              | 147 |
| 8.1.1 Historique.....                                                      | 147 |
| 8.1.2 Principe .....                                                       | 147 |
| 8.1.2.1 Repérage des zones à analyser.....                                 | 151 |
| 8.1.2.2 Microanalyse élémentaire .....                                     | 152 |
| <b>8.2 Appareillage</b> .....                                              | 153 |
| 8.2.1 La colonne électronique .....                                        | 154 |
| 8.2.2 Spectromètres à dispersion de longueur d'onde .....                  | 155 |
| <b>8.3 La mesure</b> .....                                                 | 158 |
| 8.3.1 Préparation des échantillons .....                                   | 158 |
| 8.3.2 Mise en œuvre de l'analyse .....                                     | 158 |
| 8.3.2.1 Images électroniques .....                                         | 158 |
| 8.3.2.2 Analyse qualitative.....                                           | 159 |
| 8.3.2.3 Profils qualitatifs.....                                           | 160 |
| 8.3.2.4 Cartographies élémentaires .....                                   | 160 |
| 8.3.2.5 Analyse quantitative .....                                         | 160 |
| <b>8.4 Les performances</b> .....                                          | 162 |
| 8.4.1 Éléments analysés .....                                              | 162 |
| 8.4.2 Résolution spatiale d'une analyse.....                               | 163 |
| 8.4.3 Précision d'une analyse.....                                         | 163 |
| 8.4.4 Limites de détection.....                                            | 164 |
| <b>8.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> .....                    | 164 |
| 8.5.1 Profils qualitatifs .....                                            | 164 |
| 8.5.2 Cartographies.....                                                   | 165 |
| 8.5.3 Profils semi-quantitatifs .....                                      | 167 |
| 8.5.4 Affinité entre éléments. Affinité d'un élément pour un support ..... | 168 |
| <b>8.6 Le coût</b> .....                                                   | 169 |

## Chapitre 9

## MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>9.1 La technique</b> .....                                         | 171 |
| 9.1.1 Historique .....                                                | 171 |
| 9.1.2 Principe.....                                                   | 172 |
| 9.1.2.1 La formation de l'image .....                                 | 172 |
| 9.1.2.2 Résolution et contraste .....                                 | 173 |
| 9.1.2.3 La microscopie électronique à balayage par transmission ..... | 176 |
| 9.1.2.4 L'analyse élémentaire .....                                   | 176 |
| <b>9.2 L'appareillage</b> .....                                       | 178 |
| <b>9.3 La mesure</b> .....                                            | 180 |
| <b>9.4 Les performances</b> .....                                     | 182 |
| <b>9.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> .....               | 183 |
| 9.5.1 Imagerie.....                                                   | 183 |
| 9.5.2 Microanalyse .....                                              | 190 |
| 9.5.3 Microdiffraction.....                                           | 194 |
| <b>9.6 Le coût</b> .....                                              | 197 |

## Chapitre 10

## DIFFRACTION ET DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| <b>10.1 La technique</b> .....                        | 199 |
| 10.1.1 Historique .....                               | 199 |
| 10.1.2 Principe de la diffraction des rayons X.....   | 200 |
| 10.1.3 Écarts à la diffraction parfaite .....         | 203 |
| 10.1.4 La diffusion centrale des rayons X.....        | 203 |
| <b>10.2 L'appareillage</b> .....                      | 204 |
| <b>10.3 La mesure</b> .....                           | 207 |
| 10.3.1 DRX (Diffraction des Rayons X) .....           | 207 |
| 10.3.2 DCRX (Diffraction Centrale des Rayons X) ..... | 209 |
| <b>10.4 Les performances</b> .....                    | 209 |
| <b>10.5 Les applications aux catalyseurs</b> .....    | 211 |
| <b>10.6 Le coût</b> .....                             | 223 |

**Chapitre 11****EXAFS**

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| <b>11.1 La technique</b> .....                           | 225 |
| 11.1.1 Historique .....                                  | 225 |
| 11.1.2 Le principe .....                                 | 226 |
| <b>11.2 L'appareillage</b> .....                         | 228 |
| <b>11.3 La mesure</b> .....                              | 230 |
| <b>11.4 Les performances</b> .....                       | 234 |
| <b>11.5 Applications à l'étude des catalyseurs</b> ..... | 235 |
| <b>11.6 Le coût</b> .....                                | 241 |

**Chapitre 12****SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE**

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>12.1 La technique</b> .....                                                        | 243 |
| 12.1.1 Historique .....                                                               | 243 |
| 12.1.2 Principe .....                                                                 | 244 |
| 12.1.2.1 Analyse qualitative .....                                                    | 245 |
| 12.1.2.2 Analyse quantitative .....                                                   | 246 |
| <b>12.2 Appareillage</b> .....                                                        | 248 |
| 12.2.1 Sources et détecteurs .....                                                    | 249 |
| 12.2.2 Systèmes dispersifs .....                                                      | 249 |
| 12.2.3 Spectromètre infrarouge par transformation de Fourier .....                    | 251 |
| 12.2.3.1 Principe .....                                                               | 251 |
| 12.2.3.2 Reconstruction de l'interférogramme et obtention du spectre infrarouge ..... | 252 |
| 12.2.3.3 Résolution spectrale et apodisation .....                                    | 255 |
| 12.2.3.4 Avantages du système interférométrique .....                                 | 256 |
| 12.2.4 Les accessoires .....                                                          | 257 |
| 12.2.4.1 La sphère d'intégration .....                                                | 257 |
| 12.2.4.2 Les cellules d'adsorption in-situ en transmission .....                      | 258 |
| <b>12.3 La mesure</b> .....                                                           | 259 |
| 12.3.1 Échantillonnage .....                                                          | 259 |
| 12.3.1.1 En mode transmission .....                                                   | 259 |
| 12.3.1.2 En mode réflexion diffuse .....                                              | 260 |

|             |                                                               |            |
|-------------|---------------------------------------------------------------|------------|
| 12.3.2      | Exploitation des mesures .....                                | 260        |
| 12.3.2.1    | Repérage et mesure d'intensité des bandes.....                | 260        |
| 12.3.2.2    | Traitements mathématiques .....                               | 261        |
| <b>12.4</b> | <b>Les performances .....</b>                                 | <b>261</b> |
| 12.4.1      | Produits analysés .....                                       | 261        |
| 12.4.2      | Précision des mesures .....                                   | 262        |
| 12.4.2.1    | Mesure des intensités .....                                   | 262        |
| 12.4.2.2    | Pointé de raie .....                                          | 262        |
| 12.4.3      | Limite de détection et de limite de quantification .....      | 263        |
| <b>12.5</b> | <b>Exemples d'applications à l'étude de catalyseurs .....</b> | <b>263</b> |
| 12.5.1      | Analyse de composition .....                                  | 263        |
| 12.5.1.1    | Analyse qualitative .....                                     | 263        |
| 12.5.1.2    | Analyse quantitative .....                                    | 268        |
| 12.5.2      | Caractérisation de l'acidité de surface .....                 | 270        |
| 12.5.3      | État d'oxydation des métaux supportés .....                   | 275        |
| 12.5.4      | Suivi du vieillissement .....                                 | 277        |
| <b>12.6</b> | <b>Le coût .....</b>                                          | <b>278</b> |

## Chapitre 13

### RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

|             |                                                       |            |
|-------------|-------------------------------------------------------|------------|
| <b>13.1</b> | <b>La technique.....</b>                              | <b>281</b> |
| 13.1.1      | Historique .....                                      | 281        |
| 13.1.2      | Principe .....                                        | 281        |
| 13.1.2.1    | La résonance.....                                     | 281        |
| 13.1.2.2    | Le déplacement chimique.....                          | 283        |
| <b>13.2</b> | <b>L'appareillage.....</b>                            | <b>285</b> |
| 13.2.1      | L'aimant .....                                        | 285        |
| 13.2.2      | L'émetteur de fréquence.....                          | 285        |
| 13.2.2.1    | RMN à onde continue .....                             | 285        |
| 13.2.2.2    | RMN par impulsion dite à transformée de Fourier ..... | 286        |
| 13.2.3      | L'ensemble convertisseur-ordinateur .....             | 287        |
| <b>13.3</b> | <b>La mesure.....</b>                                 | <b>287</b> |
| <b>13.4</b> | <b>Les performances .....</b>                         | <b>288</b> |
| <b>13.5</b> | <b>Applications à l'étude des catalyseurs.....</b>    | <b>288</b> |
| 13.5.1      | RMN du silicium : mesure du rapport Si/Al.....        | 289        |

|             |                                                                  |            |
|-------------|------------------------------------------------------------------|------------|
| 13.5.2      | RMN de l'aluminium : différenciation $Al^{IV}$ - $Al^{VI}$ ..... | 290        |
| 13.5.3      | RMN de l'hydrogène : différenciation des hydroxyles .....        | 291        |
| 13.5.4      | RMN en polarisation croisée .....                                | 292        |
| 13.5.5      | Phases adsorbées .....                                           | 293        |
| 13.5.5.1    | Phases intermédiaires .....                                      | 293        |
| 13.5.5.2    | Molécules sondes.....                                            | 294        |
| <b>13.6</b> | <b>Le coût.....</b>                                              | <b>297</b> |

## Chapitre 14

### MÉTHODES D'ANALYSE THERMIQUE

|                   |                                                                                                    |            |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>14.1</b>       | <b>La technique .....</b>                                                                          | <b>299</b> |
| 14.1.1            | Historique .....                                                                                   | 299        |
| 14.1.2            | La thermogravimétrie (TG) .....                                                                    | 300        |
| 14.1.3            | L'analyse thermique différentielle (ATD).....                                                      | 300        |
| 14.1.4            | Le couplage thermobalance/analyseur .....                                                          | 300        |
| <b>14.2</b>       | <b>L'appareillage .....</b>                                                                        | <b>301</b> |
| 14.2.1            | La thermobalance .....                                                                             | 301        |
| 14.2.2            | L'analyseur thermique différentiel .....                                                           | 302        |
| 14.2.3            | Le couplage TG/IR ou TG/SM .....                                                                   | 302        |
| 14.2.3.1          | Le couplage TG/IR .....                                                                            | 302        |
| 14.2.3.2          | Le couplage TG/SM.....                                                                             | 303        |
| <b>14.3</b>       | <b>La mesure .....</b>                                                                             | <b>303</b> |
| 14.3.1            | L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle.....                                     | 303        |
| 14.3.2            | Le couplage TG/IR et TG/SM .....                                                                   | 304        |
| <b>14.4</b>       | <b>Les performances.....</b>                                                                       | <b>305</b> |
| 14.4.1            | La thermobalance .....                                                                             | 305        |
| 14.4.2            | Le couplage TG/IR et TG/SM .....                                                                   | 305        |
| <b>14.5</b>       | <b>Applications à l'étude des catalyseurs .....</b>                                                | <b>305</b> |
| 14.5.1            | Décomposition et identification des produits de décomposition :<br>$Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ..... | 305        |
| 14.5.2            | Mesure de l'énergie d'activation de la réduction d'un oxyde mixte .....                            | 307        |
| <b>14.6</b>       | <b>Le coût.....</b>                                                                                | <b>309</b> |
| <b>INDEX.....</b> |                                                                                                    | <b>311</b> |