

Institut Français
du Pétrole

recherches
et
témoignages

J.F. LE PAGE

*Catalyse
de contact*

*Conception, préparation
et mise en œuvre
des catalyseurs industriels*

ÉDITIONS TECHNIP

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE	VII
AVANT-PROPOS	XI
I GÉNÉRALITÉS	1
I.1. LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE. DÉFINITION ET IMPORTANCE	1
I.2. LA DESCRIPTION QUALITATIVE DE L'ACTE CATALYTIQUE	4
I.2.1. La diffusion des réactifs et des produits	4
I.2.2. L'adsorption des réactifs	8
I.2.3. La transformation des espèces adsorbées	16
I.2.4. La désorption des produits	17
I.3. L'ASPECT QUANTITATIF DE LA RÉACTION CATALYTIQUE	18
I.4. CATALYSEURS ET PROCÉDÉS CATALYTIQUES	18
BIBLIOGRAPHIE	20

II

LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES EN CATALYSE HÉTÉROGÈNE.

21

II.1.	L'ADSORPTION	22
II.1.1.	L'isotherme d'adsorption	22
II.1.2.	L'influence de la température sur l'adsorption	25
II.1.3.	L'adsorption : étape limitative du processus global.	26
II.2.	LA CINÉTIQUE CHIMIQUE EN CATALYSE HÉTÉROGÈNE	27
II.2.1.	Les réactions simples	27
II.2.2.	Les réactions composées	31
II.2.2.1.	Les réactions équilibrées	31
II.2.2.2.	Les réactions parallèles	34
II.2.2.3.	Les réactions consécutives	37
II.2.3.	Les limitations des expressions cinétiques précédentes	37
II.3.	L'INTERVENTION SIMULTANÉE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ET DE LA CINÉTIQUE PHYSIQUE. LES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT AU NIVEAU DU GRAIN	39
II.3.1.	Les limitations diffusionnelles intragranulaires	41
II.3.2.	Les limitations diffusionnelles extragranulaires	45
II.4.	LA DÉTECTION DE L'ÉTAPE LIMITATIVE DE L'ACTE CATALYTIQUE	49
II.4.1.	Les transferts externes	50
II.4.2.	Les transferts internes	51
	Conclusion	54
	BIBLIOGRAPHIE	58

III	LA SÉLECTION DES AGENTS CATALYTIQUES	59
III.1.	LES CRITÈRES DE SÉLECTION	60
III.2.	L'ANALYSE DE LA TRANSFORMATION.	61
III.3.	LA SÉLECTION DES AGENTS CATALYTIQUES	63
III.3.1.	Les classifications empiriques	63
III.3.2.	Les corrélations scientifiques et lois générales de la catalyse	67
III.3.3.	Le recours à la bibliographie exhaustive	73
III.3.4.	L'expérimentation explorative	76
III.3.5.	Application à un exemple pratique	78
III.4.	CONCLUSION	79
	BIBLIOGRAPHIE	81
	BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	81
IV	LA MISE AU POINT DU CATALYSEUR INDUSTRIEL ; L'OBJECTIF ET LA MÉTHODE	83
IV.1.	LES PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISTIQUES DU CATALYSEUR INDUSTRIEL	83
IV.1.1.	L'activité	83
IV.1.2.	La sélectivité	84
IV.1.3.	La stabilité	84
IV.1.4.	La morphologie	85
IV.1.5.	La résistance mécanique	85
IV.1.6.	Les caractéristiques thermiques	86
IV.1.7.	La régénérabilité	86
IV.1.8.	La reproductibilité	87
IV.1.9.	L'originalité	87
IV.1.10.	Le prix	87

IV.2.	LE CATALYSEUR IDÉAL ET LE CATALYSEUR OPTIMUM.	88
IV.3.	LA MISE AU POINT DU CATALYSEUR. LA MÉTHODE DE TRAVAIL.	88
IV.3.1.	L'élaboration des premières formules catalytiques	90
IV.3.2.	L'optimisation d'un premier type de formule catalytique	93
	BIBLIOGRAPHIE.	94

V

LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS. 95

V.1.	EXAMEN PANORAMIQUE DU PROBLÈME	95
V.2.	LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS MASSIQUES; OPÉRATIONS UNITAIRES ET CHAINES DE FABRICATION	100
V.2.1.	La précipitation	100
V.2.1.1.	Les précipités cristallisés	101
V.2.1.2.	Les gels	103
V.2.2.	Les transformations hydrothermiques	107
V.2.3.	La décantation, la filtration, la centrifugation	111
V.2.4.	Le lavage	111
V.2.5.	Le séchage	112
V.2.5.1.	Le séchage courant et les xérogels	112
V.2.5.2.	Les séchages particuliers et les aérogels	114
V.2.6.	La calcination	115
V.2.6.1.	Calcination d'un xérogel	117
	<i>A. Le frittage à rayon de pore constant</i>	117
	<i>B. Le frittage à volume poreux constant</i>	117
V.2.6.2.	Calcination d'un composé cristallisé décomposable	119
V.2.6.3.	Calcination d'un gel décomposable thermiquement	121

Table des matières

V.2.7.	La mise en forme	122
V.2.7.1.	Obtention de micrograins	122
V.2.7.2.	Obtention de grains	126
	<i>A. Le pastillage</i>	126
	<i>B. L'extrusion</i>	127
	<i>C. La dragéification ou granulation</i>	130
	<i>D. Mises en forme diverses</i>	131
V.2.8.	L'agencement des opérations unitaires	131
V.3.	LES CATALYSEURS IMPRÉGNÉS SUR SUP- PORTS PRÉEXISTANTS	133
V.3.1	Techniques d'imprégnation sans interaction	134
V.3.1.1.	Le mouillage	135
V.3.1.2.	Le séchage	137
V.3.1.3.	La calcination	138
V.3.1.4.	Exemples	138
	<i>A. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration</i>	138
	<i>B. Les catalyseurs d'hydrogénation sélective des essences</i>	139
V.3.2.	Techniques d'imprégnation avec interaction	141
V.3.2.1.	Généralités sur l'échange ionique	142
V.3.2.2.	Le mouillage avec échange ionique	145
V.3.2.3.	Les autres opérations unitaires	151
V.4.	CONCLUSION	154
	BIBLIOGRAPHIE	154

VI LA DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES ET PHYSICO-MÉCANIQUES 155

VI.1. LA DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES 157

VI.1.1. Les divers types de réacteurs catalytiques expé- rimentaux 158

VI.1.1.1.	Les réacteurs en régime statique à évolution de concentration dans le temps	159
VI.1.1.2.	Les réacteurs à concentration homogène fonctionnant en régime dynamique	163
	<i>A. Les lits en suspension ou en ébullition</i>	165
	<i>B. Le lit fluidisé</i>	166
	<i>C. Le réacteur à lit fixe différentiel</i>	168
	<i>D. Les réacteurs catalytiques à courant continu avec dispositif interne d'agitation</i>	171
VI.1.1.3.	Les réacteurs en régime dynamique à gradient de concentrations	172
VI.1.1.4.	Le réacteur pulsé chromatographique	178
VI.1.2.	Le choix des conditions expérimentales	178
VI.1.2.1.	Les tests d'exploration	179
VI.1.2.2.	Les tests d'optimisation du catalyseur	180
	<i>A. L'optimisation de l'activité et de la sélectivité chimiques</i>	180
	<i>B. L'étude des limitations diffusionnelles</i>	182
	<i>C. L'étude de la stabilité</i>	182
	<i>D. L'étude des conditions de mise en régime et des conditions d'arrêt</i>	188
VI.1.2.3.	Les tests d'optimisation du procédé	192
VI.1.2.4.	Les tests de contrôle de fabrication	193
VI.2.	LA DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES MORPHOLOGIQUES	194
VI.2.1.	La forme des grains	195
VI.2.2.	La distribution granulométrique	195
VI.2.2.1.	Le tamisage	197
VI.2.2.2.	L'« élutriation » ou « flourométrie » (méthode Roller)	200
VI.2.2.3.	La sédimentation	202
VI.2.3.	Les caractéristiques morphologiques internes	205
VI.2.3.1.	La densité structurale	206
	<i>A. La picnométrie en phase liquide</i>	206
	<i>B. La picnométrie à l'hélium</i>	206
VI.2.3.2.	La densité de grain et le volume poreux total	207
	<i>A. La picnométrie au mercure</i>	207
	<i>B. La picnométrie à l'eau</i>	208

Table des matières

VI.2.4.	Les caractéristiques morphologiques du lit catalytique	208
VI.2.4.1.	La densité du lit catalytique	209
VI.2.4.2.	La fraction de vide du lit catalytique	209
VI.2.4.3.	L'angle de talus ; l'angle de frottement interne	210
VI.3.	LES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-MÉCANIQUES DU CATALYSEUR	210
VI.3.1.	L'aspect pratique du problème	210
VI.3.2.	L'aspect fondamental du problème	214
VI.3.2.1.	La résistance à l'écrasement	214
VI.3.2.2.	La résistance à l'abrasion et à l'attrition	217
VI.3.3.	Description sommaire de quelques tests d'attrition et d'écrasement	219
VI.3.3.1.	L'écrasement grain par grain	219
VI.3.3.2.	L'écrasement en lit (test type Shell)	223
VI.3.3.3.	L'attrition en système fluide	225
VI.3.3.4.	L'attrition au tube tournant (méthode Spence)	225
VI.3.3.5.	L'attrition au test IFP	226
VI.3.3.6.	L'attrition au test LSA (Socony)	227
VI.3.4.	Corrélations entre les mesures de résistance mécanique issues des divers tests	227
VI.4.	L'EXPÉRIMENTATION INDUSTRIELLE	230
	BIBLIOGRAPHIE	231

VII L'ÉTUDE DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU SOLIDE CATALYTIQUE 233

VII.1. LA COMPOSITION « ÉLÉMENTAIRE » DES CATALYSEURS 235

VII.2. LA NATURE ET LA STRUCTURE DES COMPOSÉS CHIMIQUES DU CATALYSEUR 241

VII.2.1.	Les composés cristallisés	241
VII.2.2.	Les composés amorphes ou mal cristallisés	243
VII.2.3.	La convergence des diverses méthodes	245
VII.3.	LA TEXTURE DU CATALYSEUR	247
VII.3.1.	L'aire spécifique globale du catalyseur	248
VII.3.2.	L'état de dispersion des agents actifs	251
VII.3.2.1.	La chimisorption	251
VII.3.2.2.	La diffraction des rayons X ; l'élargissement des raies de diffraction	256
VII.3.2.3.	La microscopie électronique	259
VII.3.2.4.	Autres méthodes de mesure de l'état de dispersion	261
VII.3.2.5.	La microsonde électronique	264
VII.3.3.	La distribution poreuse	266
VII.4.	LA QUALITÉ DE LA SURFACE ACTIVE	269
VII.4.1.	L'hétérogénéité de la surface active	269
VII.4.2.	Les méthodes liées à une chimisorption	272
VII.5.	LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	280
VII.5.1.	Généralités	280
VII.5.2.	Les propriétés liées à la conductivité des solides	281
VII.5.3.	La chimisorption sur les semi-conducteurs	285
VII.5.4.	Les réactions d'oxydation	286
VII.6.	CONCLUSION	289
	BIBLIOGRAPHIE	292
VIII	LA MISE EN ŒUVRE DU CATALYSEUR	293
VIII.1.	LES CONDITIONS OPÉRATOIRES	294
VIII.2.	LA CONCEPTION DU RÉACTEUR	295
VIII.2.1.	Le choix du type d'écoulement global dans le réacteur	298

Table des matières

VIII.2.1.1.	Les modèles simples	298
	<i>A. Le modèle à écoulement piston (EP)</i>	298
	<i>B. Le modèle du réacteur parfaitement agité (PA)</i>	301
	<i>C. La comparaison des performances des deux types de réacteur</i>	301
VIII.2.1.2.	Les modèles plus complexes	306
VIII.2.1.3.	Les réacteurs industriels	309
	<i>A. Le réacteur à écoulement piston</i>	309
	<i>B. Le réacteur parfaitement agité</i>	316
VIII.2.2.	Les problèmes liés à la thermicité de la réaction	316
VIII.2.2.1.	Le réacteur tubulaire	317
VIII.2.2.2.	Le réacteur parfaitement agité	328
VIII.2.3.	Les problèmes de transfert de masse et de chaleur au niveau du lit catalytique.	328
VIII.2.3.1.	La théorie du film laminaire	330
VIII.2.3.2.	Les problèmes liés à l'intervention des phénomènes diffusionnels extragranulaires	333
	<i>A. Les réacteurs à lit fixe ou à lit mobile lent</i>	335
	<i>B. Les réacteurs parfaitement agités</i>	340
VIII.2.4.	Les problèmes hydrodynamiques	343
VIII.2.4.1.	Les flux monophasiques	343
VIII.2.4.2.	Les flux biphasiques	344
VIII.2.5.	Le choix du réacteur	346
VIII.3.	LE SCHÉMA DE L'UNITÉ.	349
VIII.3.1.	Les répercussions des propriétés du catalyseur sur le schéma de procédé	349
VIII.3.2.	Les répercussions des caractéristiques thermodynamiques et des conditions opératoires sur le schéma de procédé	351
VIII.4.	CONCLUSION	352

IX EXEMPLES PRATIQUES 355

Exemple 1

L'HYDROGÉNATION DU BENZÈNE 361

E1.1.	ANALYSE DU PROBLÈME.	361
E1.1.1.	Importance industrielle de la transformation	361
E1.1.2.	Analyse thermodynamique de la transformation.	363
E1.1.3.	La sélection de l'espèce active	365
E1.1.4.	Le choix du type de mise en œuvre	366
E1.2.	LA MISE AU POINT DU CATALYSEUR . .	366
E1.2.1.	Étude cinétique de la transformation	366
E1.2.2.	Analyse des qualités requises pour le catalyseur	368
E1.2.2.1.	Aspect activité et sélectivité	368
E1.2.2.2.	Aspect stabilité	371
E1.2.3.	Le nickel de Raney	372
E1.2.3.1.	Préparation du nickel de Raney	372
	<i>A. Composition de l'alliage</i>	372
	<i>B. Attaque par la soude</i>	373
E1.2.3.2.	Propriétés du nickel de Raney	373
	<i>A. Propriétés physico-chimiques</i>	373
	<i>B. Propriétés catalytiques</i>	373
	<i>C. Autres propriétés</i>	374
E1.3.	LA MISE EN ŒUVRE DU CATALYSEUR . .	376
E1.3.1.	Les conditions opératoires	376
E1.3.2.	Le choix du réacteur. Ses performances . .	376
E1.3.3.	Les problèmes thermiques	380
E1.3.4.	Le schéma de l'unité	380

BIBLIOGRAPHIE	383
--------------------------------	------------

Exemple 2

	L'OXYDATION TOTALE DU MÉTHANOL EN FORMOL	385
E2.1.	ANALYSE DU PROBLÈME	385
E2.1.1.	Importance industrielle de la transformation	385
E2.1.2.	Analyse de la transformation chimique	387
E2.1.3.	La sélection des espèces catalytiques actives	388
E2.2.	LA MISE AU POINT DU CATALYSEUR	389
E2.2.1.	La cinétique et le mécanisme de la réaction	389
E2.2.2.	La composition du catalyseur	392
E2.2.3.	La préparation du catalyseur	394
E2.3.	LA MISE EN ŒUVRE DU CATALYSEUR	400
E2.3.1.	Les conditions opératoires	400
E2.3.2.	Le dimensionnement des tubes de réaction et du réacteur	401
E2.3.3.	Le schéma du procédé	403
	BIBLIOGRAPHIE	407

Exemple 3

	L'HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DES ESSENCES DE PYROLYSE	409
E3.1.	ANALYSE DE LA TRANSFORMATION	410
E3.1.1.	Définition du problème	410
E3.1.2.	Analyse thermodynamique et cinétique de la transformation	414
E3.2.	LE CHOIX DE L'AGENT ACTIF	415
E3.3.	LA CINÉTIQUE DE L'HYDROGÉNATION DES DIOLÉFINES	417
E3.3.1.	L'expression de vitesse	417

E3.3.1.1.	Hydrogénation en absence de poisons	417
E3.3.1.2.	Hydrogénation en présence de poisons	419
E3.4.	LA MISE AU POINT DU CATALYSEUR	426
E3.4.1.	Le choix du support	427
E3.4.2.	Optimisation de la préparation du catalyseur	429
E3.4.3.	La réduction de l'oxyde de nickel supporté	429
E3.4.4.	La stabilité et la régénérabilité du catalyseur	430
E3.5.	DIVERSIFICATION DES FORMULES CATALYTIQUES	433
E3.6.	LA MISE EN ŒUVRE DU CATALYSEUR	434
E3.6.1.	Les conditions opératoires	434
E3.6.2.	Le dessin du réacteur	435
E3.6.3.	Le schéma de procédé	436
BIBLIOGRAPHIE		439

Exemple 4

LES CATALYSEURS D'HYDRORAFFINAGE

E4.1.	LES MULTIPLES ASPECTS DE L'HYDRORAFFINAGE	441
E4.2.	LA SÉLECTION DES AGENTS ACTIFS	446
E4.2.1.	Essais sur molécules modèles	446
E4.2.2.	Essais sur charges industrielles	450
E4.3.	ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES DE L'HYDRORAFFINAGE	452
E4.3.1.	L'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques	452
E4.3.1.1.	Aspect thermodynamique	452
E4.3.1.2.	Aspect cinétique	457
E4.3.2.	Hydrogénation des oléfines	463

Table des matières

E4.3.3.	L'hydrodésulfuration	467
E4.3.3.1.	Essais sur molécules modèles	468
E4.3.3.2.	Essais sur charges industrielles	474
E4.3.4.	L'hydrogénolyse des composés azotés (HDN)	478
E4.3.5.	Hydrogénolyse des composés oxygénés . . .	485
E4.3.6.	L'hydrogénolyse des composés métalliques et métalloïdes	487
E4.3.7.	Les problèmes diffusionnels en hydrorafinage .	488
E4.4.	CARACTÉRISATION DES PHASES ACTIVES .	492
E4.4.1.	Le système cobalt-molybdène.	494
E4.4.2.	Le système nickel-tungstène	501
E4.4.3.	Généralisation des résultats	503
E4.4.4.	Le rôle de la pression partielle des composés sulfurés.	506
E4.5.	LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS . .	508
E4.5.1.	Le choix des matières premières	508
E4.5.1.1.	Le choix du support	508
E4.5.1.2.	Le choix des sels précurseurs	509
E4.5.1.3.	Le choix de la composition du catalyseur	509
E4.5.1.4.	Le choix des additifs	511
E4.5.2.	Les schémas de fabrication	511
E4.5.3.	Les caractéristiques des produits	514
E4.6.	LA MISE EN ŒUVRE DES CATALYSEURS D'HYDRORAFFINAGE	517
E4.6.1.	Les conditions opératoires	519
E4.6.2.	Les conditions de sulfuration du catalyseur . .	522
E4.6.3.	Les conditions de régénération	525
E4.6.4.	La conception du réacteur	528
E4.6.5.	Le schéma de procédé	531
BIBLIOGRAPHIE		534

Exemple 5

	LA PRODUCTION DE BASES D'HUILES PAR HYDROTRAITEMENT	537
E5.1.	LES HUILES LUBRIFIANTES	537
E5.1.1.	Généralités	537
E5.1.2.	Les caractéristiques de viscosité des huiles pour le graissage des moteurs	539
E5.1.3.	Les relations propriétés-structures	543
E5.1.4.	Le schéma classique de production de bases d'huiles	545
E5.1.4.1.	La distillation sous vide	545
E5.1.4.2.	Le désasphaltage au propane	546
E5.1.4.3.	L'extraction au solvant	546
E5.1.4.4.	Le déparaffinage	547
E5.1.4.5.	Les traitements de finition	548
E5.2.	L'HYDROTRAITEMENT; ANALYSE DU PROBLÈME	550
E5.2.1.	Les transformations recherchées	550
E5.2.2.	Le choix des agents actifs	553
E5.3.	LA MISE AU POINT DU CATALYSEUR	553
E5.3.1.	L'agent hydrogénant-déshydrogénant	554
E5.3.2.	Équilibrage des deux fonctions	554
E5.3.2.1.	Les tests sur molécules modèles	556
E5.3.2.2.	Les tests sur charges industrielles	559
E5.4.	LA MISE EN ŒUVRE DU CATALYSEUR	562
E5.4.1.	La présulfuration du catalyseur	562
E5.4.2.	Le choix des conditions opératoires	562
E5.4.3.	Le choix du réacteur	565
E5.4.4.	Le schéma du procédé	565
E5.5.	LA NOUVELLE CHAÎNE DE PRODUCTION DE BASES LUBRIFIANTES ET SES PERFORMANCES	567
	BIBLIOGRAPHIE	574

Exemple 6

	REFORMING CATALYTIQUE	575
E6.1.	ANALYSE DE LA TRANSFORMATION	576
E6.1.1.	Définition du problème	576
E6.1.2.	Les réactions mises en jeu	579
E6.1.2.1.	Les réactions à promouvoir	579
E6.1.2.2.	Les données thermodynamiques	581
E6.2.	PHASE ACTIVE	586
E6.2.1.	Choix de la phase active	586
E6.2.2.	Analyse cinétique	590
E6.3.	MISE AU POINT DU CATALYSEUR	594
E6.3.1.	Examen des propriétés particulières exigées pour le catalyseur de reforming	594
E6.3.2.	Préparation industrielle	595
E6.3.2.1.	Mise au point du support	595
E6.3.2.2.	Imprégnation	597
E6.3.2.3.	Traitements ultérieurs	598
E6.3.3.	Propriétés du catalyseur	600
E6.3.3.1.	Propriétés physico-chimiques	600
E6.3.3.2.	Performances catalytiques	600
	<i>A. Rendements</i>	600
	<i>B. Stabilité</i>	601
	<i>C. Régénérabilité</i>	603
	<i>D. Sensibilité aux impuretés</i>	604
E6.4.	MISE EN ŒUVRE	606
E6.4.1.	Choix des réacteurs	606
E6.4.2.	Le procédé	609
E6.4.2.1.	La section de purification	609
E6.4.2.2.	Recyclage d'hydrogène	609
E6.4.2.3.	Section réactionnelle	609
E6.4.2.4.	Séparation des effluents	610
E6.4.2.5.	Le procédé IFP	610

E6.5.	AMÉLIORATIONS	613
E6.5.1.	Imperfections du procédé et des catalyseurs	613
E6.5.2.	Amélioration du catalyseur	613
E6.5.2.1.	Stabilité	615
E6.5.2.2.	Sélectivité	617
E6.5.3.	Amélioration du procédé	618
E6.6.	CONCLUSION	621
	BIBLIOGRAPHIE	621