

Un laboratoire dans la chambre

Application à la catalyse hétérogène

Christian Mathieu

Université d'Artois

christian.mathieu@univ-artois.fr



Introduction

Essais in situ dans un MEB classique et/ou MEB à haute pression dans la chambre

- essais mécaniques
- essais en température
- manipulation in situ

MEB à haute pression



Nature du gaz

Pression de gaz



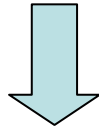
Température



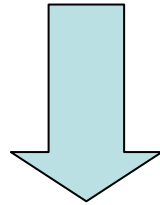
Echantillon solide



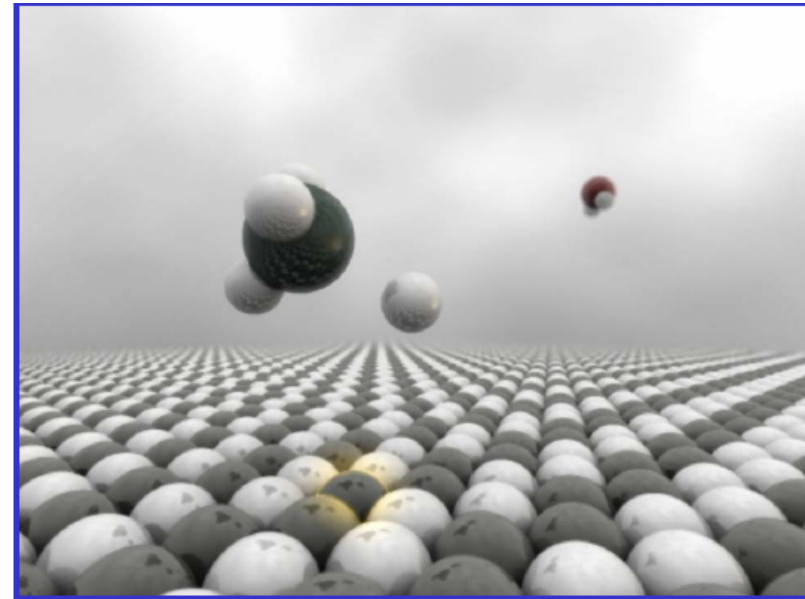
Couplage Température/ gaz / échantillon



Réactivité à l'interface gaz-solide



Catalyse hétérogène



Quelques mots sur la catalyse hétérogène

Un catalyseur accélère une réaction chimique : il forme des liaisons avec les molécules de réactifs, les laisse réagir pour former un produit, qui se détache, laissant le catalyseur inchangé pour une nouvelle réaction.

→ notion de **réaction catalytique = cycle**

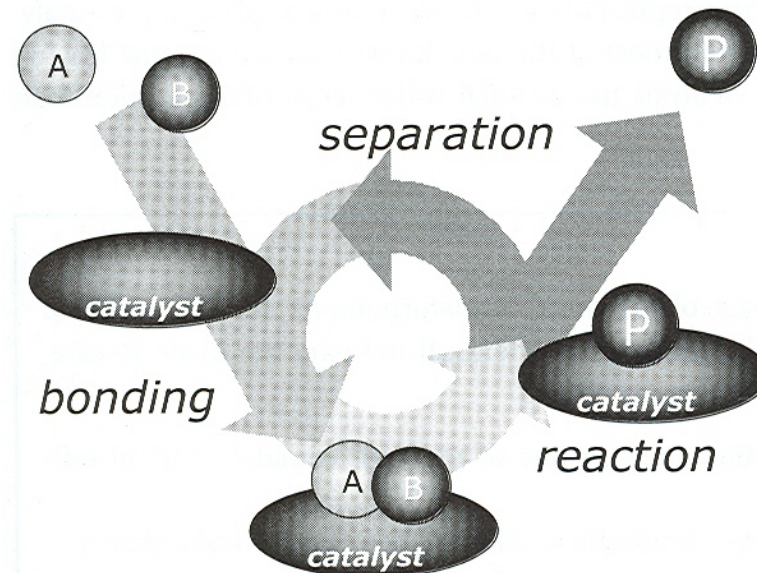


Figure 1.1. Every catalytic reaction is a sequence of elementary steps, in which reactant molecules bind to the catalyst, where they react, after which the product detaches from the catalyst, liberating the latter for the next cycle.

Propriétés d'un bon catalyseur

activité : capable d'accélérer les réactions désirées

sélectivité : accélère uniquement la réaction désirée

stabilité : résiste à la désactivation

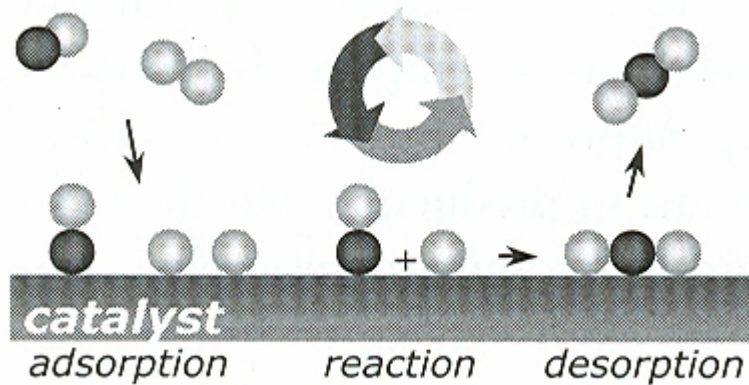
L'industrie chimique ne pourrait exister sans la catalyse !!!

85 à 90% des produits « chimiques » sont fabriqués catalytiquement

La catalyse est en particulier indispensable dans/pour :

- la pétrochimie
- La chimie fine
- mieux utiliser les ressources naturelles
- diminuer les besoins en termes de pression et température
- la *prévention* de la pollution :
- la lutte contre la pollution



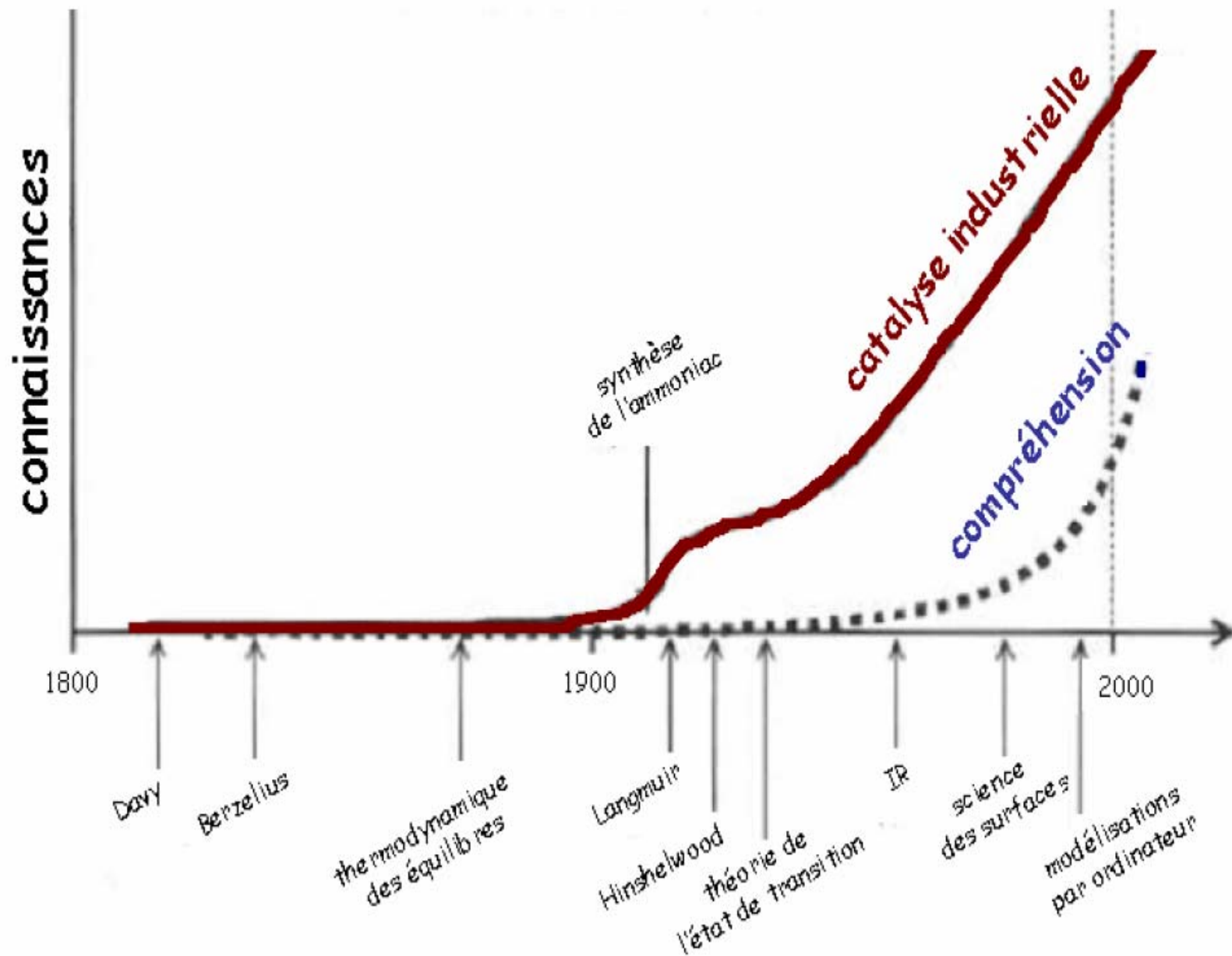


Comment agit le catalyseur ?

Stratégie de recherche et développement

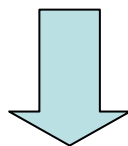
étudier la thermodynamique de la réaction
sélectionner les matériaux, les systèmes modèles
préparer des catalyseurs et des modèles
tests de catalyse, expériences cinétiques, modélisation
trouver des méthodes de caractérisation adaptées au
système réel
relier théorie et catalyse



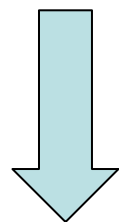


Catalyseurs sont développés **empiriquement** (tests, erreurs,...)

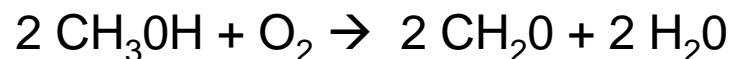
trouver des méthodes de caractérisation adaptées au système réel



Apport de l'observation in situ dans la caractérisation de catalyseur hétérogène.



Oxydation du méthanol sur des catalyseurs à base d'argent



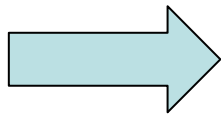
L'utilisation de catalyseur à base d'argent n'est pas encore optimale.

La Réaction n'est pas totale

Formation de sous produits CO_2 et HCOOH

Le catalyseur évolue au cours du temps

La variation de l'activité catalytique peut être attribuée



Impureté chimique

Échantillon pur au moins à 99.999%

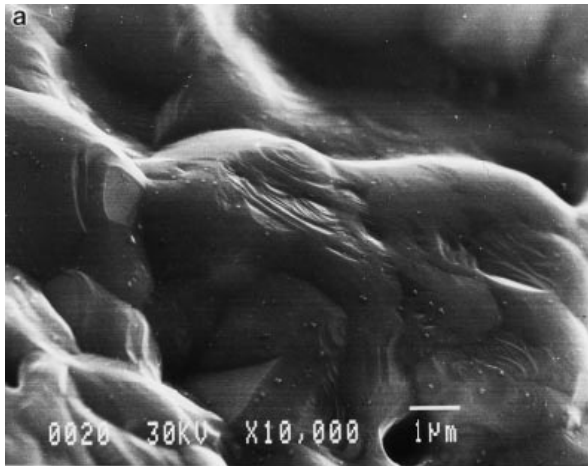


Morphologie

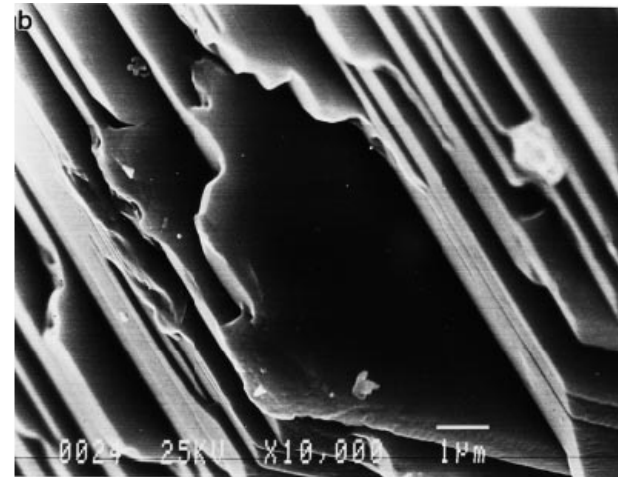


Etude de la modification de la morphologie de catalyseur en argent en microscopie environnementale

deux morphologies testées



Lisse



plaquette

Microscope environnemental E-3 équipé d'une platine chauffante de 20° à 1000°C

Introduction de mélange de gaz air méthanol, méthanol ,oxygène

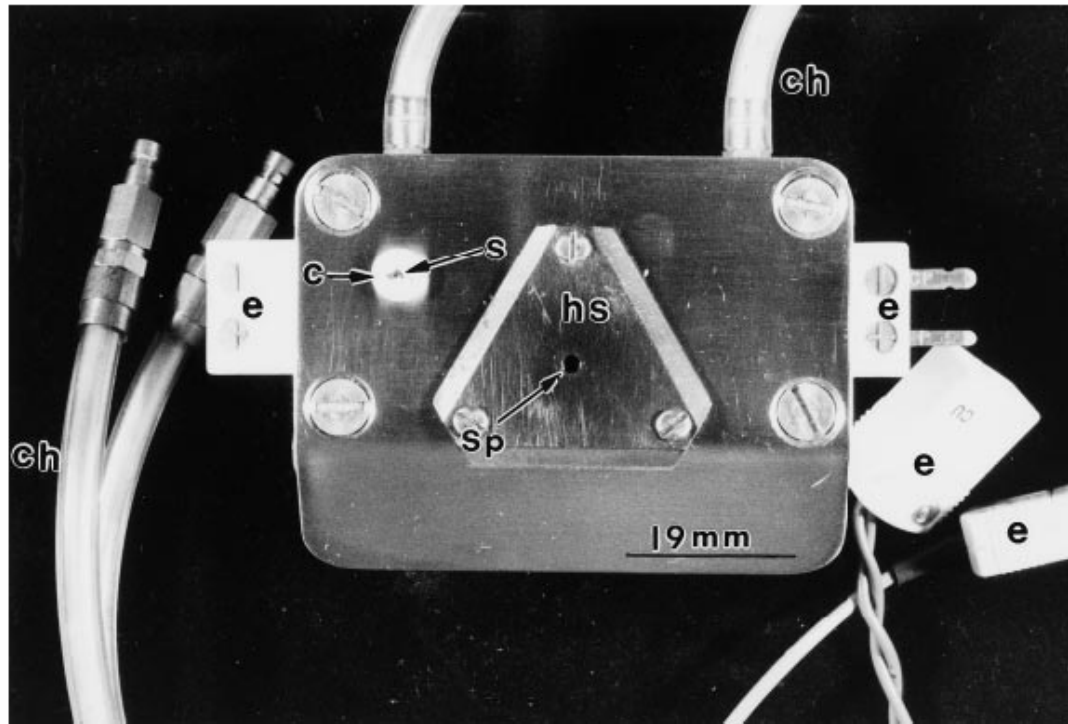


Fig. 1. Photomicrograph of heating stage assembly for the ElectroScan ESEM model E-3. hs, heat shield; c, alumina crucible; s, sample; sp, sample position during heating experiments; ch, cooling hoses; e, electrical connections.

400 mg de catalyseur

Chauffage
10°C/min

T max = 700°C

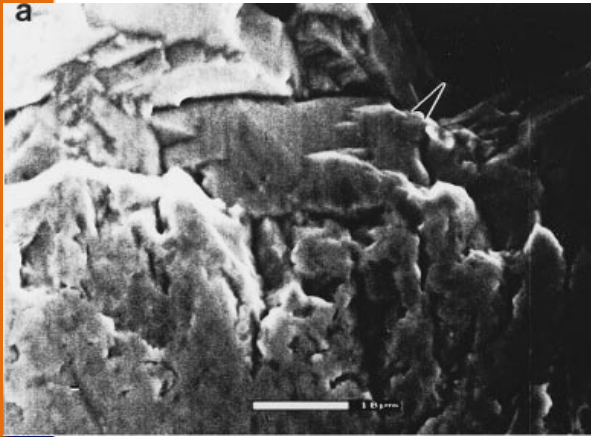


UNIVERSITÉ D'ARTOIS

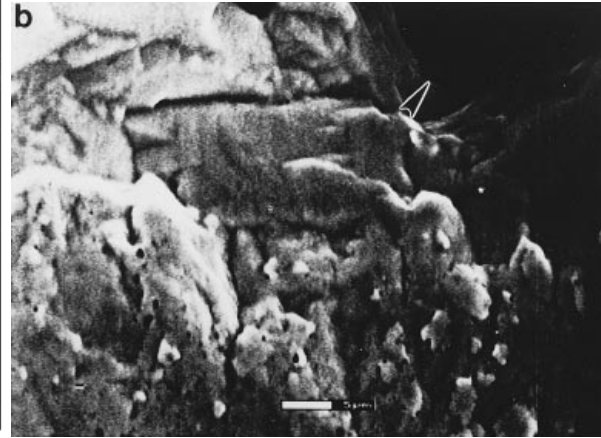
Mélange air éthanol

Morphologie lisse

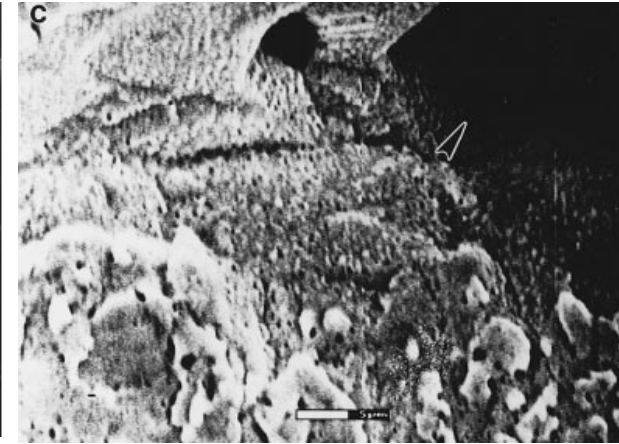
Surface mobile



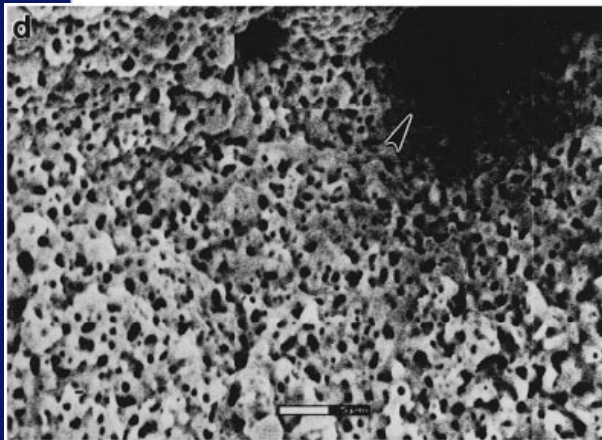
T = 22°C



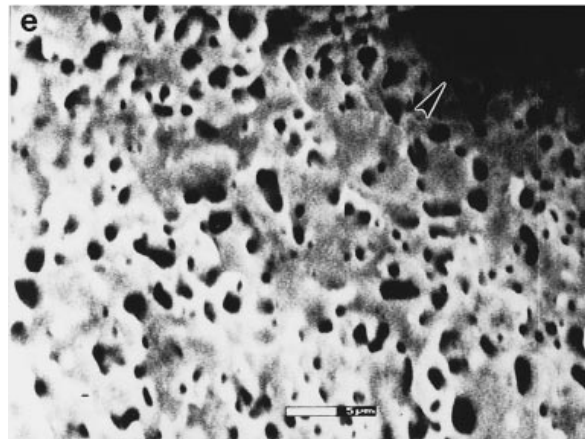
T = 540°C



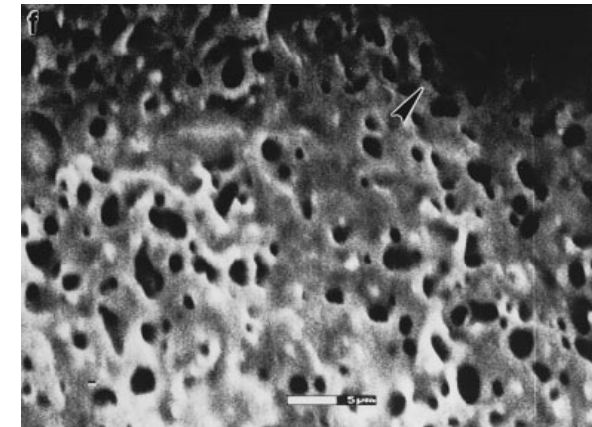
T = 600°C trous 0.5-1 micron



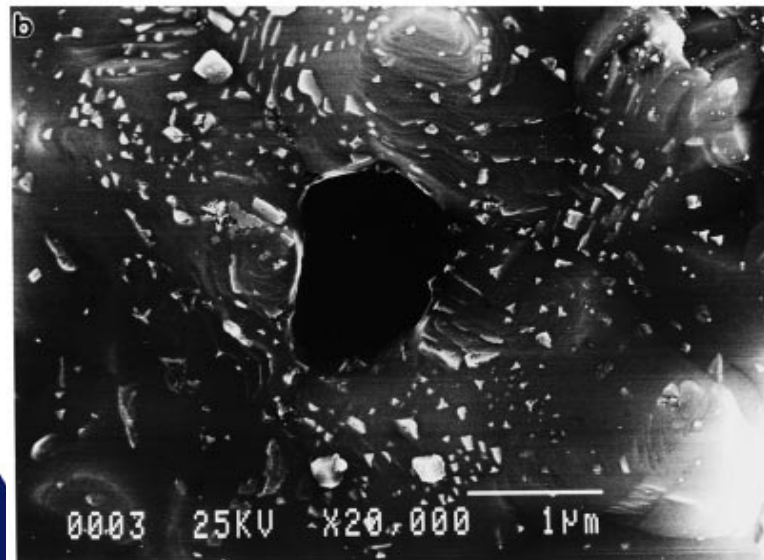
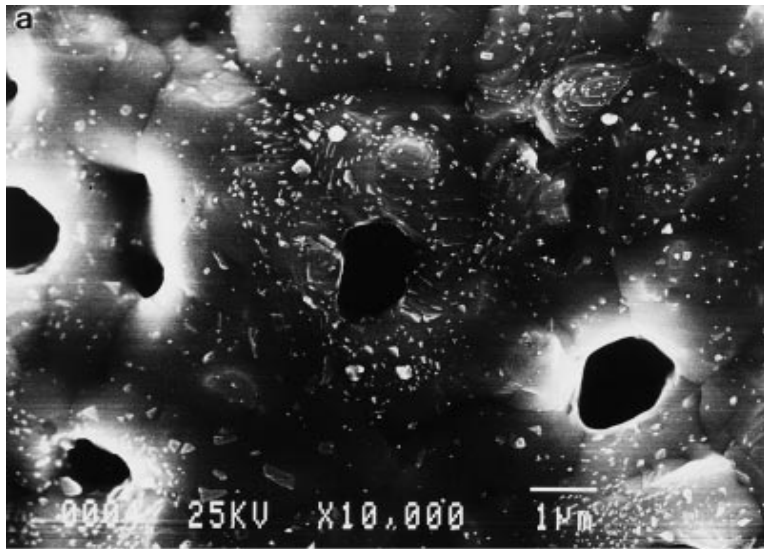
T = 670°C



T = 692°C 27 min
Trous 1-3 microns

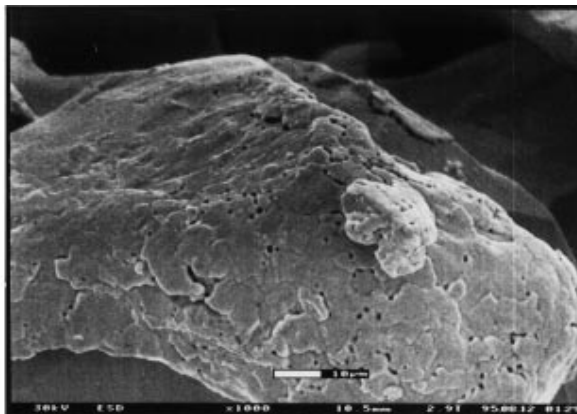
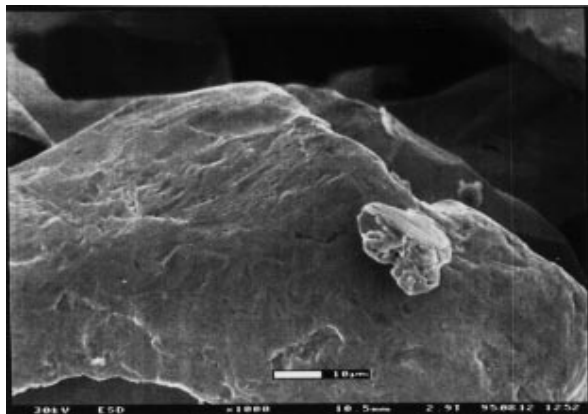


T = 692°C 41 min



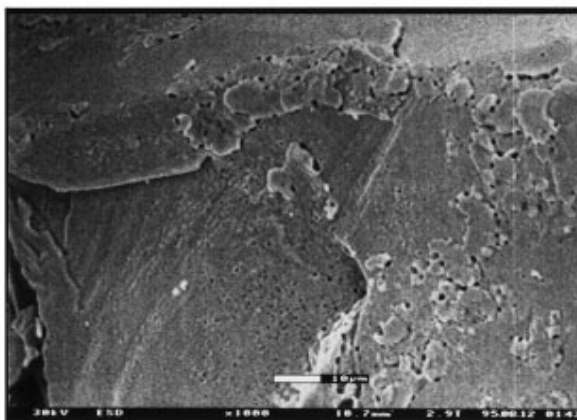
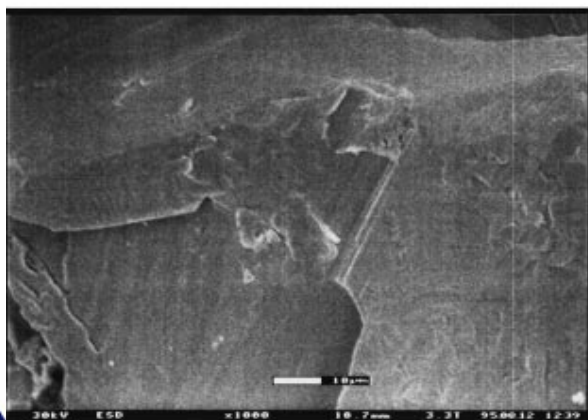
Présence de fine particule d'argent autour de chaque trou

La production de trous est liée à la nature du catalyseur



Catalyseur lisse

Concentration faible en trous

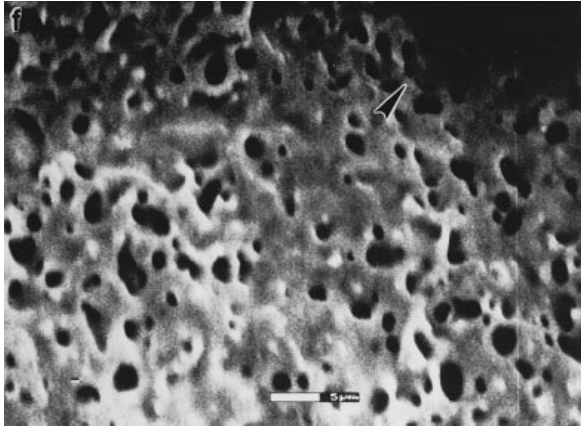


Trous vers les bords plaquettes

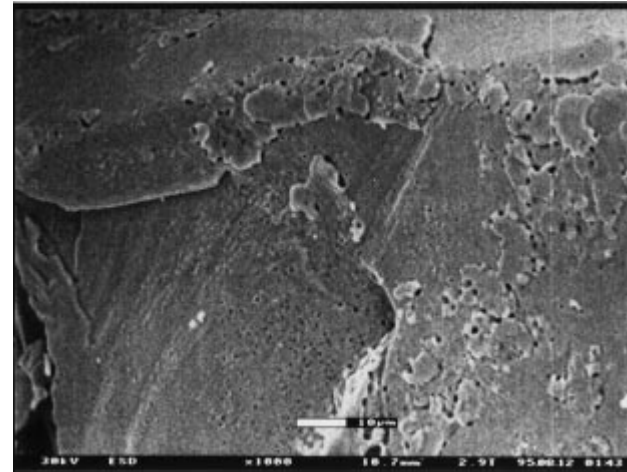
$T = 700^{\circ}\text{C}$

L'activité du catalyseur est fortement corrélée au mécanisme de production de trous

Industriellement, un grand nombre de trous favorise la désactivation du catalyseur .



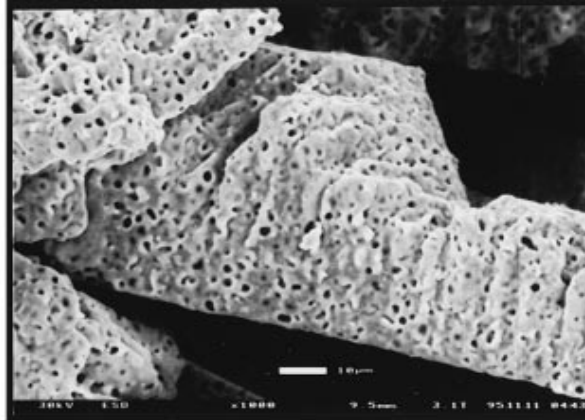
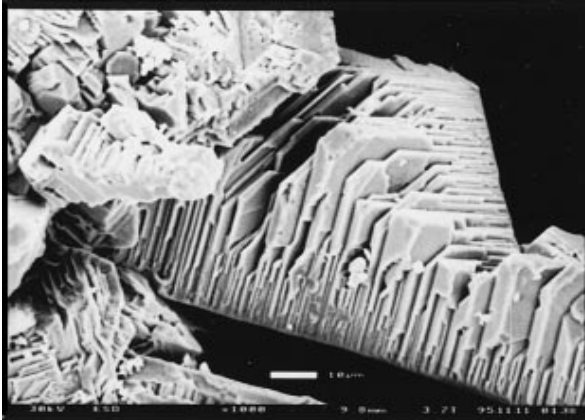
Mauvais stabilité du catalyseur



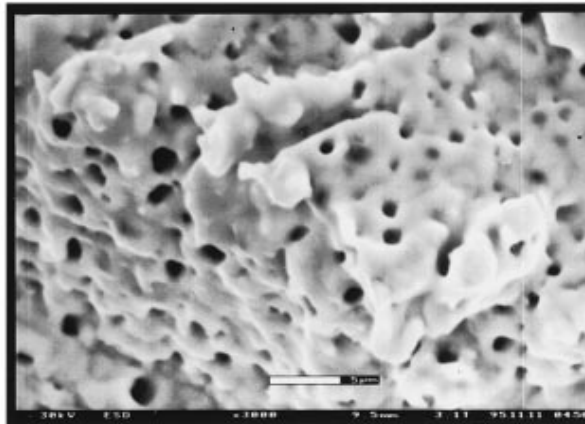
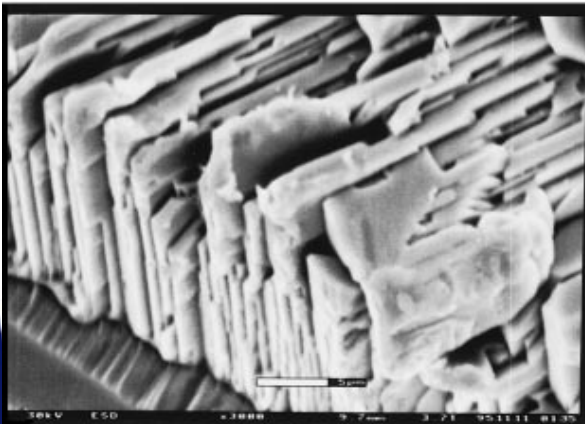
bonne stabilité du catalyseur

Sous un mélange air-methanol

Échantillon sous forme de plaquettes



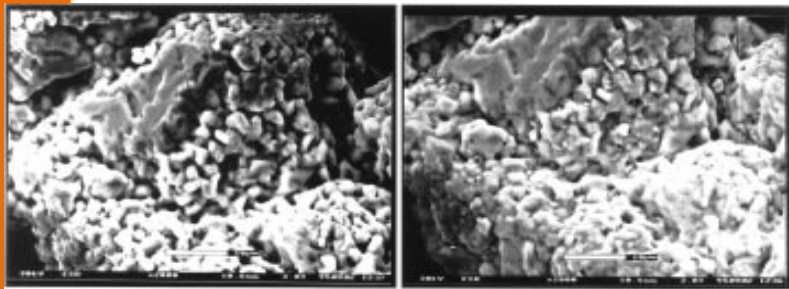
Modification de la morphologie



La formation de trous se produit partout mais la morphologie est fortement modifiée

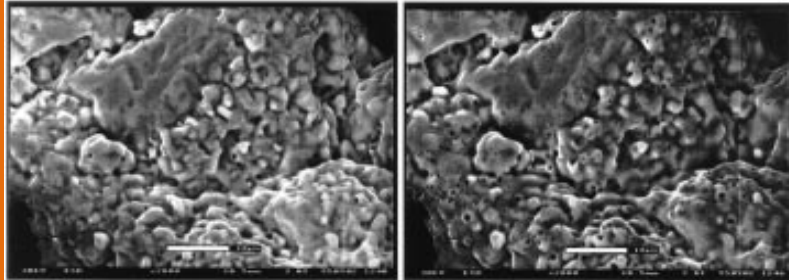


Bon catalyseur en terme d'activité et de sélectivité



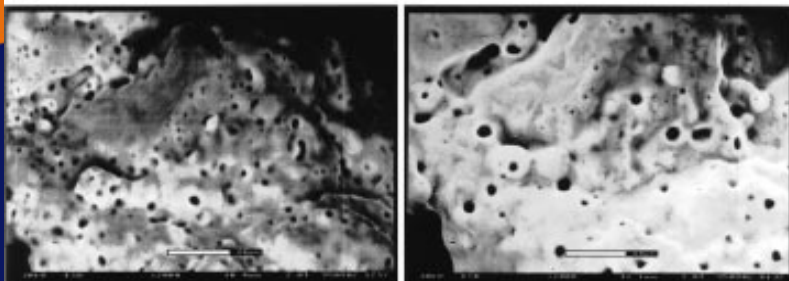
a

b



c

d

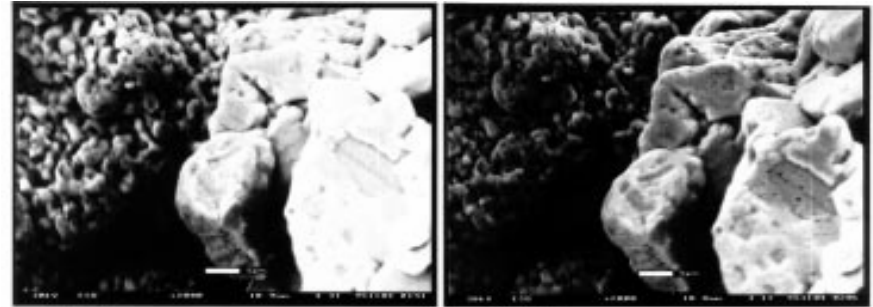


e

f

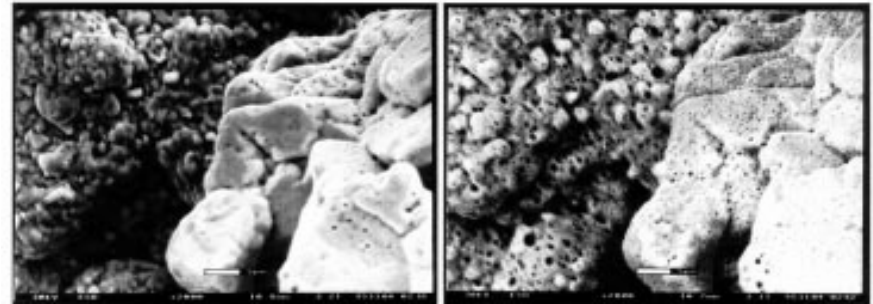
Vapeur d'eau (a) 273, (b) 713, (c) 773, (d) 828, (e) 973, and (f) 973 35 mn

Effet du gaz



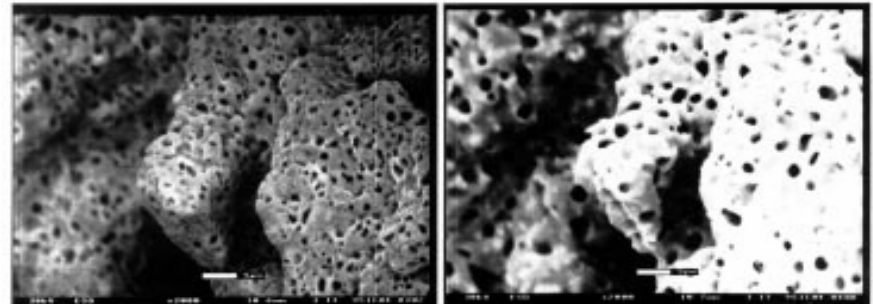
25 °C

390 °C



470 °C

600 °C



650 °C

dwell time 60 mins at 650 °C

En présence de méthanol

Formation des trous dans les 2 types de gaz

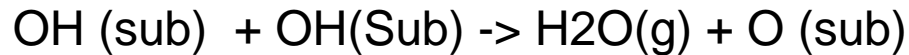


UNIVERSITÉ D'ARTOIS

Mécanisme de formation des trous

En présence d'eau (formation de trous)

La spectroscopie raman a montré la présence de groupement hydroxyle sous la surface . (mode de préparation des catalyseurs)



Par TPD, il y a un pic au voisinage de 630 (en lien avec les images)

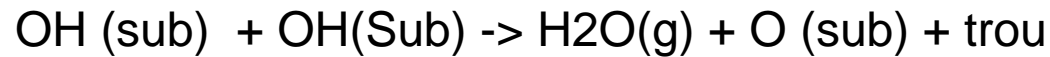
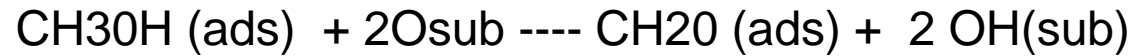
La formation de trou est due à la pression d'eau .

Explosion débris autour des trous.



En présence de méthanol

Le mécanisme proposé est le suivant



Trou site actif court circuit de diffusion pour permettre la diffusion de l'oxygène impliqué dans le mécanisme catalytique



Conclusion

La simulation des conditions industrielles dans le microscope permet de mieux comprendre les mécanismes responsables de la conversion du méthanol en formaldéhyde.

L'utilisation de telles approches permettra de réduire le fossé entre la compréhension des mécanismes et l'utilisation de catalyseur en conditions industrielles



bibliographie

P.J Uwins , G Millar, M.L Nelson, Microscopy research and technique 36 /382-389 (1997)

G Millar, M.L Nelson, P.J Uwins J Chem Soc, Faraday trans1998 94(14)2015-2023

G Millar, M.L Nelson, P.J Uwins J cat, 1997 169,143

