

# Fiche 1

## Catalyse hétérogène

### Pré-requis

- Catalyse : définitions et caractéristique (L1–L3, *cf.* fiche associée)
- 

### Ressources utilisées

- (Cours de Céline CHIZALLET)
- Chimie Physique, ATKINS
- Chimie inorganique, SHRIVER
- Cinétique et Catalyse, SCACCHI
- Les fiches « Catalyse » de l'actualité chimique
- *Heterogeneous Catalysis, Principles and applications*, G. C. BOND.
- *Metal-catalyzed reactions of hydrocarbons*, G. C. BOND.

## 1.1 Définitions et historique

### 1.1.1 Introduction

En catalyse hétérogène, le catalyseur, les réactifs et/ou les produits sont dans des phases différentes (contrairement à la catalyse homogène où tout se déroule dans une seule phase). Le plus fréquent est de trouver des catalyseurs solides et les réactifs/produits en phase liquide ou gazeuse (dépend du type d'application).

**Histoire** Historiquement :

d'un point de vue **Académique** :

1. BERZÉLIUS est le premier en 1836 à introduire la notion de *catalyse*, qu'il associe au fait de rompre une interaction/liaison existante. (étymologie : vient du grec « détacher »).
2. SABATIER parlera le premier de catalyse *hétérogène* ; il est co-récipiendaires du prix NOBEL de chimie avec GRIGNARD en 1912.
3. LANGMUIR, formation d'ingénieur, amène par une expériences sur les phénomènes de surface une nouvelle façon de caractériser les catalyseurs hétérogène. Il reçoit le prix NOBEL de chimie en 1932.
4. Enfin, ERTL, prix NOBEL de chimie en 2007, pour ses travaux sur les mécanismes chimiques à la surface de solide.

d'un point de vue **industriel** :

1. Invention du briquet en 1820, utilisation de platine Pt.
2. Synthèse industrielle de l'ammoniac avec le procédé HABER-BOSCH en 1910, reposant sur un catalyseur de fer Fe. (industrie des nitrates et engrais / agroalimentaire).
3. Synthèse de FISCHER-TROPSCH, en 1920, synthèse d'hydrocarbure à partir de gaz de synthèse (*syngas*,  $\text{CO} + \text{H}_2$ ), reposant sur un catalyseur de cobalt.
4. Craquage catalytique, 1930, valorisation d'hydrocarbure lourd du pétrole en plus léger pour comme carburant.
5. Zéolithes synthétiques en 1960, support de catalyseur.
6. Puis plus récemment : pots catalytiques, reformage catalytique...

En pratique, un catalyseur se design à plusieurs échelles : nanométrique d'abord, puis vient la mise en forme, qui passe par la production d'une poudre puis de la fabrication du catalyseur qui sera lui-même utilisé à l'échelle du mètre, dans l'usine/dans les réacteurs.

### 1.1.2 Spécificités de la catalyse hétérogène

On ne revient pas ici sur les définitions et rôles du catalyseur. Seulement, dans le cas de la catalyse hétérogène, il est essentiel de noter que les définitions doivent s'adapter, en particulier en faisant apparaître dans les diagrammes en enthalpie libres ou les cycles catalytique, le site catalytique.

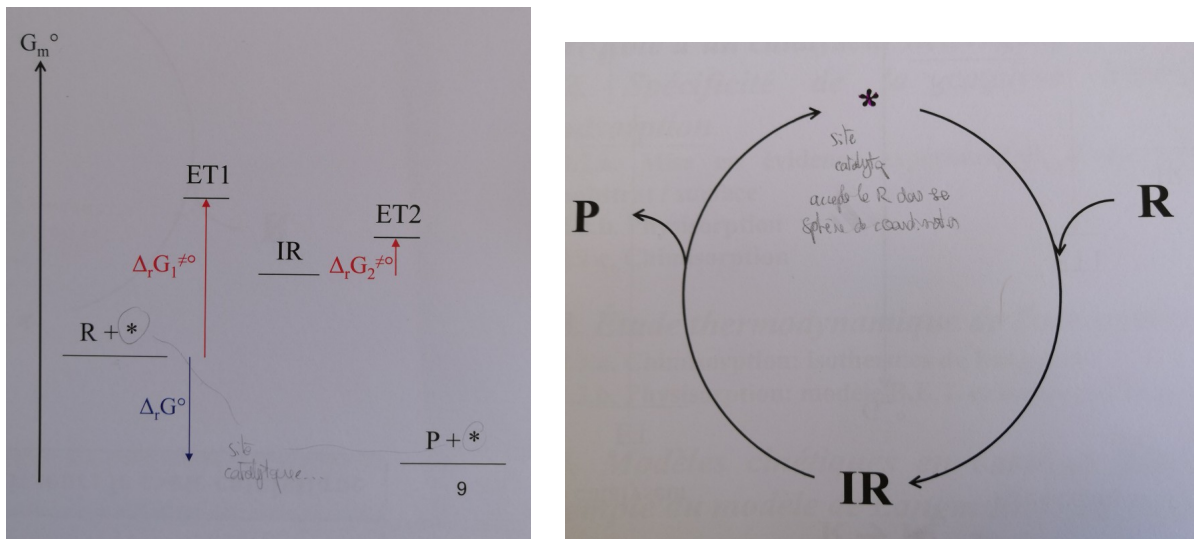


FIGURE 1.1 – Ajout du site actif dans les représentations usuelles de la catalyse, source : cours C. C.

Contrairement à la catalyse homogène, la catalyse hétérogène se déroule en plusieurs étapes :

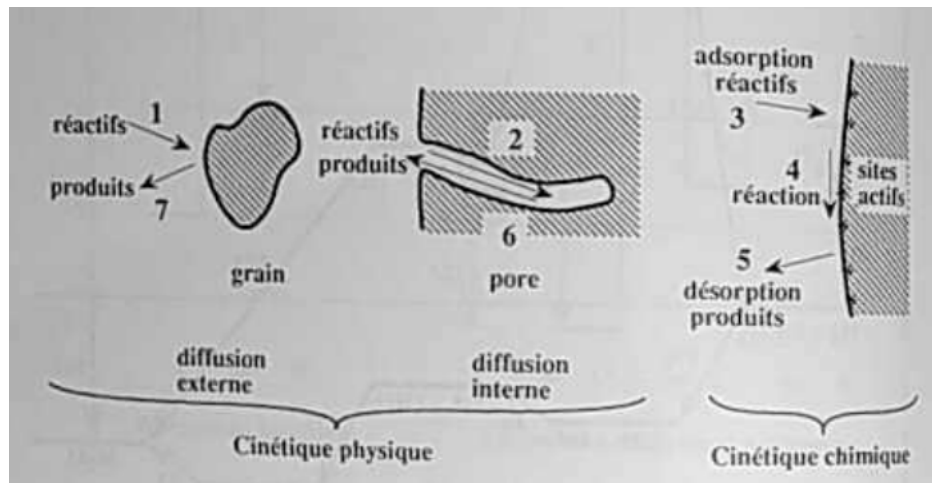


FIGURE 1.2 – Étapes d'une réaction en catalyse hétérogène

Chimisorption et physisorption : courbes d'énergie potentielle dans le SCACCHI p. 363 ou dans le BOND avec plus de discussion (et de calculs), p. 29 (à privilégier?).

**Exemple** Dissociation de  $H_2$  sur une surface de Ni

Comparaison entre les deux (les limitations étant assez arbitraires) :

Critères	Chimisorption	Physisorption
Enthalpie d'adsorption	40 kJ mol <sup>-1</sup> – 800 kJ mol <sup>-1</sup>	8 kJ mol <sup>-1</sup> – 20 kJ mol <sup>-1</sup>
Activation	Oui (sauf exception)	Non
Origine	Covalence, électrostatique	VAN DER WAALS, liaisons H
Nombres de couches adsorbées	1 au plus	Peut être plusieurs

TABLE 1.1 – Tableau de comparaison entre chimi- et physisorption, source normalement dans le BOND, Metal-Cata...

## 1.2 Caractérisation d'un catalyseur hétérogène

Rejoint le THÈME V.

### 1.2.1 Isothermes de LANGMUIR

#### Les hypothèses du modèle

sont les suivantes :

- \* représente le site d'adsorption ; ils sont tous équivalents et leur nombre sur le système est noté  $q_{\max}$ .
- A est la molécule qui s'adsorbe **sans se dissocier**. On ne forme qu'une seule couche de réactif au plus (chimisorption).



- On appelle  $q$  le nombre de sites occupés par la molécule A et on définit le taux de recouvrement :

$$\theta_A = \frac{q}{q_{\max}}, \text{ l'activité du composé A est donnée par } \theta_A. \quad (1.2)$$

- L'adsorption d'une molécule de A ne dépend pas du nombre de molécules de A déjà adsorbées (il n'y a pas d'interactions latérales).

Ce modèle a donc vocation à décrire la chimisorption !

## Développement du calcul

À l'aide de l'équation 1.1 et du fait que  $\theta_A + \theta_* = 1$ , on peut écrire la constante de l'équilibre d'adsorption/désorption (notée  $b$ ) pour arriver à :

$$\theta_A = \frac{bP_A}{P^\ominus + bP_A}, \quad (1.3)$$

qui décrit un isotherme car  $b$  est une fonction de la température! L'accès aux différentes grandeurs se fait par linéarisation en utilisant l'expression précédente et en calculant  $\frac{1}{q}$  en fonction de  $q_{\max}$  et du reste. On détermine alors  $q_{\max}$  et  $b$  en traçant  $\frac{1}{q} = f(\frac{1}{P_A})$ .

**Remarque** De nombreuses variantes existent, notamment pour l'adsorption dissociative avec deux sites actifs et une molécule (cas de la dissociation du dihydrogène) ou pour l'adsorption compétitive avec deux équilibres différents de complexation. Les calculs se mènent de la même manière.

BRUNAUEUR a ensuite introduit différents types d'isothermes, et, avec EMMETT et TELLER, a proposé un modèle permettant d'étudier les types II et III.

### 1.2.2 Isothermes de BRUNAUEUR, EMMETT et TELLER

**Histoire** Publication du modèle dans JACS en 1938.

Le modèle introduit des hypothèses différentes de celui de LANGMUIR. En effet, il y a :

- possibilité de multicouches :  $\theta_i$  la fraction de la surface couverte par  $i$  couches de molécules ;
- chaque couche est à l'équilibre thermodynamique ;
- la couche 0 a un caractère particulier, toutes les autres se comportent thermodynamiquement comme dans le cas de la condensation du gaz utilisé.

**Remarque** Un début de développement mathématique pour retrouver l'équation de l'isotherme est fait [a\\_faire.pdf](#).

**Exemple** Détermination de la surface spécifique d'un échantillon de rutile  $\text{TiO}_2$  dans le ATKINS (avec équation de l'isotherme en termes de volumes), [BET\\_rutile.pdf](#).

### 1.2.3 Modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD

## Introduction

## Conclusion