

Catalyse et catalyseur - EI : Mise en forme du catalyseur

Annabelle Peyronnet

19 novembre 2021

Introduction pédagogique

Niveau L2

Prérequis :

- Notions de bases sur la catalyse (secondaire, L1) (même si on revient rapidement dessus en approfondissant)
- Principes de la chimie verte (L2)
- Connaître des exemples de catalyseurs d'hydrogénations (L2) (on se réfère à ces exemples plusieurs fois dans le cours)
- Profil réactionnel, énergie d'activation, intermédiaire réactionnel (L1)

Difficultés :

- Faire le lien entre les différentes notions vues : la chimie organique, l'énergie d'activation
- Précision du vocabulaire (adsorption, surface spécifique, catalyseur supporté, massique, catalyse homogène, hétérogène...)
- Procédés industriels très variés et complexes

Biblio

- IUPAC gold Book pour les définitions
- Augé, Chimie verte concept et applications
- Scacchi Cinétique et catalyse

Activités liées

- TP sur la catalyse hétérogène : Couplage de Suzuki
- Etude de document sur la fabrication d'un catalyseur supporté (machine d'imprégnation : immersion du support ou pulvérisation, critère de choix des supports)

Blabla pédagogique Depuis la fin du 20ème siècle et l'énoncé des principes de la chimie verte, l'enjeu d'une chimie plus propre, moins coûteuse avec moins de gaspillage est de plus en plus présent. Ces enjeux peuvent être abordés avec des étudiants dans un cycle de licence afin de leur montrer l'importance de réfléchir à des synthèses plus respectueuses. Dans leur parcours ils seront donc amenés à étudier et réaliser des synthèses avec des catalyseurs. Ce cours ci a pour but de poser des bases essentielles de ce qu'est un catalyseur et comment il agit et s'intéresser plus particulièrement aux catalyseur hétérogènes en lien avec l'élément imposé. On s'appuiera donc sur des notions vues auparavant en approfondissant ce domaine. L'élément imposé mène à introduire dans ce cours des notions de préparation du catalyseur, ce qui présente l'intérêt d'expliquer aux élèves comment on obtient les catalyseurs utilisés en industrie (et dans une moindre mesure ceux qui peuvent être utilisés en laboratoire). *Puis niveau, prérequis, difficultés et activités.*

Introduction

Vous avez vu dans des cours précédent que la cinétique d'une réaction jouait un rôle fondamental : bien que thermodynamiquement favorisée, une réaction peut être cinétiquement lente. Parmi les facteurs permettant d'accélérer une réaction vous connaissez déjà la température, la pression... Cependant ces facteurs sont coûteux en énergie. Une alternative est l'utilisation d'un catalyseur, c'est ce que ce cours va évoquer.

En industrie Les catalyseurs sont très utilisés en industrie car ils permettent des réactions plus rapide : un gain de temps, souvent de meilleurs rendements et ont la possibilité d'être réutilisés (sous certaines conditions).

Exemple La synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène est catalysée par le fer.

Chimie verte De part l'économie d'énergie qu'elle permet et la limitation des déchets, la catalyse fait partie des 12 principes de la chimie verte (9e principe : utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stoechiométriques).



FIGURE 1 – 12 principes de la chimie verte (internet)

1 Généralités et définitions de la catalyse

1.1 Définitions catalyse et catalyseur

Selon l'IUPAC, un catalyseur est : une substance augmentant la vitesse de la réaction sans modifier son enthalpie libre de réaction. Un catalyseur n'intervient pas dans le bilan d'une réaction.

Remarques De cette définition on peut noter :

- le catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique : enthalpie libre non modifiée
- Le fait que le catalyseur n'apparaisse pas dans le bilan de la réaction s'explique par le fait qu'il est régénéré en fin de réaction
- Le catalyseur catalyse aussi la réaction inverse. Il permet donc d'atteindre plus rapidement l'équilibre chimique
- La catalyse est l'action du catalyseur.

Diagramme énergie potentielle Mode d'action d'un catalyseur : Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en la faisant passer par un chemin réactionnel moins énergétique globalement par passage par des intermédiaires réactionnels plus rapides à former.

Le diagramme d'énergie potentielle avec et sans catalyseur a la forme suivante dans le cas où on passe seulement par un IR :

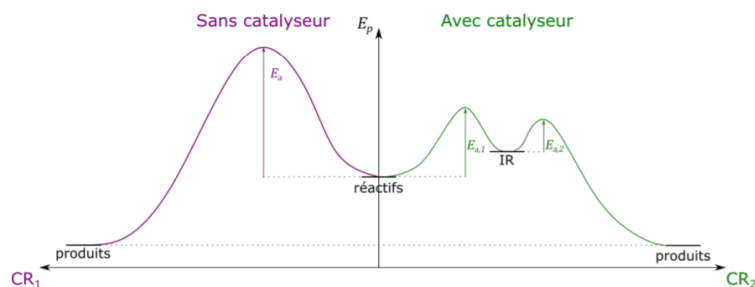


FIGURE 2 – Diagramme énergie potentielle avec et sans catalyseur (Manon)

Types de catalyses Il existe deux types de catalyses : la catalyse hétérogène et la catalyse homogène.

Catalyse hétérogène : Le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, la réaction a lieu à l'interface des différentes substances.

Par exemple la dihydrogénation catalytique des alcène avec Pd/C ou Ni de Raney.

Catalyse homogène : Le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.

Par exemple la dihydrogénation catalytique avec le réactif de Wilkinson ou une estérification de Fisher catalysée par un acide fort de Brönsted.

Catalyse hétérogène	Catalyse homogène
- la surface de contact doit être maximisée car la réaction a lieu seulement à l'interface	+ contact entre réactifs et catalyseur aisé car sont dans la même phase
+ simple de séparer le catalyseur du reste car les phases sont différentes	- difficile de séparer le catalyseur du reste
+ moins d'étape de purifications et recyclage plus aisé	- étapes de purifications plus nombreuses

TABLE 1 – Comparaison de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène

Comparaison des 2 types de catalyses En industrie, les derniers avantages de la catalyse hétérogène explique son utilisation dans 80 % des procédés (contre 17 % pour la catalyse homogène et 3 % pour la biocatalyse).

1.2 Choix du catalyseur

Un bon catalyseur doit remplir un cahier des charges précis pour optimiser ses avantages. On peut citer :

- **être recyclable** (il est régénéré en fin de réaction mais doit pouvoir être récupéré et être réutilisable efficacement afin de limiter les déchets)
- avoir une **grande activité catalytique** : TOF turn over frequency élevé : nombre de cycles catalytiques effectués ou nombre de moles de produits par unités de temps et de masse de catalyseur.
- **longue durée de vie** : un catalyseur n'est pas éternel, il s'use, le TON : turn over number nombre de cycles catalytiques effectués par le catalyseur ou nombre de moles de produits par moles de catalyseur est plus élevé si la durée de vie du catalyseur est plus élevée
- **être sélectif** du produit souhaité
- être **peu coûteux** (Pd/C à 30 euros le g sur sigma Aldrich)

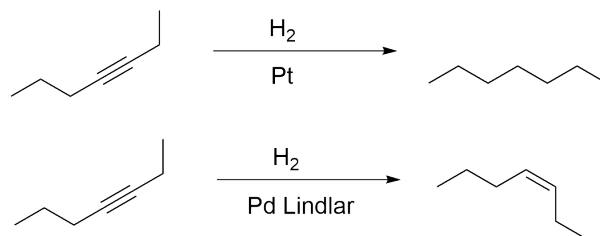


FIGURE 3 – Illustration de la sélectivité

Dans le cas de la catalyse hétérogène on peut rajouter des conditions : étant donné que la réaction a lieu à l'interface, il faut que celle ci soit maximisée. Si on prend par exemple un catalyseur solide, la surface est maximisée pour un matériaux plutôt poreux. On parle en général de **surface spécifique** : surface exposée du catalyseur divisée par sa masse. Exprimé en m^2/g , ordre de grandeur : $100 \text{ m}^2/\text{g}$: en étalé quasiment un terrain de foot pour 10 g de catalyseur et pourtant ça tient dans une main (terrain de foot fait environ 4000 m^2).

Il faut également que le catalyseur présente de **bonnes propriétés mécanique** comme une bonne résistance à l'écrasement ou à l'abrasion.

Par exemple, pour le catalyseur Pd/C que vous connaissez bien, le palladium étant coûteux, on le disperse sur du charbon inerte pour avoir ainsi une grande surface spécifique. Il est donc nécessaire de préparer le catalyseur pour pouvoir l'utiliser. C'est ce qu'on va voir dans cette 2ème partie en prenant le cas des catalyseurs hétérogènes.

2 Préparation des catalyseurs hétérogènes

La catalyse hétérogène se caractérise souvent par un catalyseur solide en contact avec des réactifs en phase gazeuse ou liquide.

Il existe 2 types de catalyseurs solides hétérogènes : les catalyseurs supportés pour lesquels l'espèce chimique catalysant la réaction est sur un support et les catalyseurs en masse ne possédant pas de support.

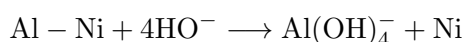
2.1 Préparation de catalyseur massique et supportés

Catalyseur supporté Le Pd/C est un catalyseur supporté. C'est le support inerte qui apporte la surface spécifique et les propriétés mécaniques voulues.

Pour préparer un catalyseur supporté il faut d'abord **imprégner** le support avec une solution de sels métallique. On **sèche** ensuite ce qui permet au précurseur du catalyseur de cristalliser sur les parois du support. Il est ensuite converti en oxyde par **calcination** et éventuellement **réduit**, généralement en présence de dihydrogène.

Dans le cas d'un catalyseur supporté, le support joue de nombreux rôles importants : diminution du coût, propriétés mécaniques et thermiques, surface spécifique et porosité augmentée.

Catalyseur massique Un exemple de catalyseur massique que vous connaissez bien : le Nickel de Raney. Comment on le fabrique ?



On part d'un alliage nickel aluminium auquel on ajoute de la soude : on oxyde aluminium en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et pas le nickel. on élimine Al(III) en solution : on a un nickel poreux avec des trous laissés par Al. Cela ressemble à cela :

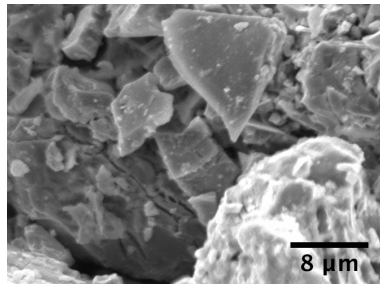


FIGURE 4 – Vue microscopique du Nickel de Raney (Wikipédia)

On voit qu'on a un solide finement divisé : une grande surface spécifique.

Autre procédé : Les catalyseurs massiques sont souvent des oxydes, on les obtient par une méthode dite de **précipitation** (d'un hydroxyde).

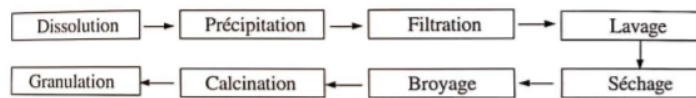


Schéma de la préparation de catalyseurs par précipitation

FIGURE 5 – Etape de préparation d'un catalyseur massique par précipitation (Scacchi)

On commence par une étape de **dissolution** du sel dans une solution aqueuse contenant des ions hydroxydes. Il y a ainsi **précipitation** de l'hydroxyde correspondant. Une étape de **filtration** pour récupérer l'hydroxyde, puis un **lavage** pour éliminer toutes traces de sulfates ou chlorure qu'il pouvait y avoir dans la phase aqueuse. Une étape de **séchage** pour éliminer l'eau et former l'oxyde.

Le catalyseur est mis en forme avant la calcination, on détaillera plus cette étape dans la prochaine partie. La calcination fixe la mise en forme.

2.2 Mise en forme d'un catalyseur massique

Pour un catalyseur massique, à la différence du catalyseur supporté il faut des étapes supplémentaires de mise en forme.

Souvent le catalyseur massique brut obtenu avec les méthodes de préparations présentées ne possède pas les propriétés mécaniques nécessaires pour l'utiliser dans un réacteur : il est seulement sous forme pulvérulente, il faut donc former des grains.

Il existe 3 méthodes pour donner au catalyseur la forme voulue (pastille anneau, bille...) :

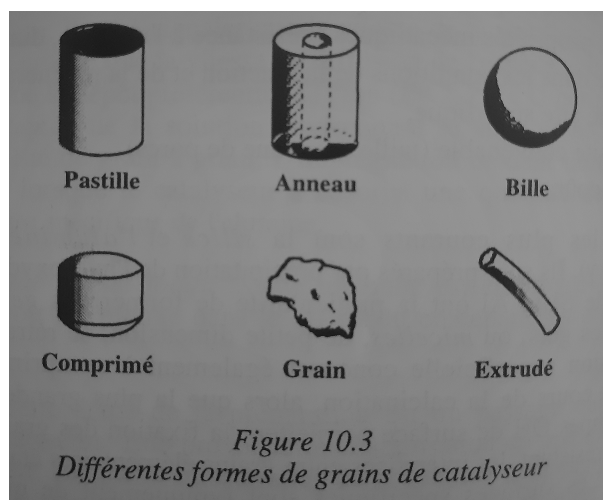


FIGURE 6 – Formes de catalyseur utilisées en industrie (Scacchi)

- **Compacter la poudre** : se fait sous haute pression (jusqu'à 300 bar)
- **Pressage dans une extrudeuse** Le précipité humide obtenu après mise en forme pateuse est pressé dans une extrudeuse pour obtenir des morceaux cylindrique
- **Utilisation d'un plateau perforé** On force la pâte à passer dans un plateau perforé dont la taille des trous détermine la taille des granulés obtenus.

Ces méthodes ont pour but de dessiner la surface spécifique et de déterminer la résistance mécanique des grains de catalyseurs. On réalise une de ces méthodes avant la calcination pour éviter que les particules soient collées.

Conclusion

On a vu que la catalyse avait une grande importance en chimie, tant pour des synthèses plus verte, qu'en industrie. Le choix du catalyseur et sa mise en forme doivent remplir des conditions essentielles pour pouvoir optimiser ses propriétés et son utilisation. L'intérêt d'un catalyseur est que sa réactivité peut être modulée par l'ajout de poison par exemple, vous avez vu qu'on utilise le Pd Lindlar pour réduire un alcyne en alcène et que l'alcène n'est pas ensuite réduit en alcane comme avec un catalyseur de Pd/C classique mais on verra ces notions dans un autre cours.

Commentaires amélioration

Dire par exemple qu'on se place dans la peau d'un industriel qui veut hydrogéner un alcyne en alcène. Que choisit il comme catalyseur ? Tableau comparaison catalyse homogène et hétérogène → plutôt catalyse hétérogène puis critère de choix et quand vient sélectivité on justifie le Pd de LINDLAR.

Questions

Chimie verte

- 12 principes énoncés par Anastas et Warner en 1998
- Il existe 12 autres principes adaptés à la chimie industrielle sur le même thème que les 12 principe de la chimie verte (par Anastas et Zimmermann)
- chimie verte aussi nommée chimie en faveur du développement durable / La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse / La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement / ...

Catalyse en général

- activité catalytique ? vitesse de la réaction par unité de masse du catalyseur
- avec les deux définitions on voit que $\tau = \frac{TON}{TOF}$ où τ est la durée de vie du catalyseur
- Qu'est ce qui limite la durée de vie d'un catalyseur ? dégradations dû aux hautes pression et température lors de son utilisation qui l'effritent ; encrassé par des particules qui s'incrument (on peut calciner mais cela réduit son activité catalytique) ; empoisonnement
- Pourquoi Ni, Pd, Pt sont de bons catalyseurs d'hydrogénation des alcènes ? Parce qu'ils sont en d^8 , leur couche de valence est complétée par coordination de l'alcène
- Quelle préparation pour le catalyseur de la synthèse de l'ammoniac ? (cf scacchi) fusion de la magnétite avec de l'alumine en présence de carbonate de potassium. On obtient un liquide qui se solidifie en fine particules, qui sont broyées à la taille voulue. Le catalyseur est réduit in situ à l'état métallique. (c'est une autre technique que celle présentée de précipitation).
- Si question, en réalité réactifs et produits avec catalyseur ne sont pas à la même énergie sur le diagramme Ep car il y a le catalyseur à prendre en compte, par contre les niveaux d'énergie sont modifiées de la même valeur (juste translaté de l'enthalpie ? libre du catalyseur) donc ne joue pas sur la thermodynamique ok.
- procédé Monsanto ou méthanèse des oléfines pour exemple catalyse homogène en industrie

Catalyse hétérogène

- catalyseurs hétérogènes souvent supportés sur une surface exemple du Pd/C mais aussi sur alumine (Pd, Pt, Rh) car alumine a une grande surface spécifique (100 à 300 m²/g) et est très stable en dessous de 1000°C. Autre exemple la silice.
- Pd LINDLAR : catalyseur supporté : fabriqué en dispersant du Pd sur du sulfate de baryum (grande surface spécifique) avec des sites empoisonnés à l'acétate de plomb et quinoléine.
- Nickel de Raney : alliage de Nickel et d'aluminium on met en présence de soude : on oxyde aluminium en Al(OH)₄⁻ et pas nickel. on élimine Al(III) en solution : on a un nickel poreux avec des trous laissés par Al. Le nickel de Raney est un des seuls catalyseurs massiques qui, brut, possède les propriétés mécaniques adaptées à son utilisation et ne nécessite donc pas de mise en forme. (c'est encore un procédé différent de celui énoncé par précipitation)
- plusieurs modèles pour décrire le mécanisme de catalyse hétérogène : le plus utilisé est celui de Langmuir-Hinshelwood (adsorption à la surface du catalyseur)
- types de catalyseurs hétérogènes : solides minéraux à caractère acido-basique (aluminés, silices, argiles) ; solide à porosité contrôlée (microporeux : zéolithes, silice mésoporeuses, macroporeux : verre) ; catalyseurs métalliques
- zéolithes ? catalyseur microporeux, aluminosilicate (avec 5 à 50 fois plus de silicium que d'aluminium)
- quel modèle pour décrire l'adsorption ? isotherme de Langmuir : décrit la variation de la quantité adsorbée sur le solide en fonction de la concentration ou pression partielle du composé qui s'adsorbe. Le modèle se base sur une surface uniforme et un coefficient de collage proportionnel à la surface libre. Valable pour la chimisorption
- Comment on détermine une surface spécifique ? Par adsorption de diazote.

Avancé

- Quel est le meilleur catalyseur hétérogène pour une réaction donnée ? Pour une réaction unimoléculaire l'activité catalytique est inversement liée à la force de chimisorption du réactif : si il est trop adsorbé les liaisons ne peuvent être cassées et pas de réaction. Si il est peu adsorbé seule une petite portion de la surface est occupée et donc la vitesse de réaction est faible. La vitesse passe donc par un max intermédiaire. (Principe Volcano cf Scacchi)
- caractérisation des catalyseurs : composition chimique, forme et texture, composition structurale
- Comment on analyse la surface d'un catalyseur ? spectroscopie UPS et XPS, spectrométrie Auger, microscopie électronique...

Questions de Emma :

- Mise en forme Ni de Raney ? Projeté, sulfate de baryum
- Meilleure formulation pour les procédés ont de meilleurs rendements ?
- Exemple de catalyseur industriel homogène ? Suzuki
- Quelle forme pour augmenter la surface spécifique ? Poreux, pulvériser
- Comment faire en industrie quand on a un débit de fluide ?
- Proposer une traduction de TOF ? Fréquence de turnover catalytique
- Autre grandeur proche ? TON
- Sans unité ? Non, mol avant la fin
- Intérêt en pratique d'avoir différentes formes ? Dépend du réacteur (des filtres) et du stockage
- En pratique cher ? 30€/g (Pd/C)
- Autre type de catalyse ? Catalyse enzymatique
- Catalyse enzymatique par rapport aux critères de choix ? Grande activité catalytique dur à recycler / durée de vie courte, très sélectif, coûte cher
- Inconvénient majeur avec catalyse enzymatique ? Température et pH
- T intervient sur $v_{reaction}$? Oui
- vaut le coût de diminuer T pour garder le cata efficace ? oui
- Cata. enzymatique, chimie verte ? Bof, bcp de déchet
- Contrôle cinétique ou thermo ici ? Cinétique
- Déf contrôle cinétique ?
- Avec cata forcément cinétique ? Non, fragmentation chemin (dans tout les cas plus rapide)
- Cata toujours en proportion sub. stoechiométrique ?

- Que réponde à un eleve qui dirait "la somme des Ea(cata) environs egale à Easans" pq ça marche?
- Comment lier Ea et $v_{reaction}$?
- Source wikipedia, que dire de cette source? Première approche bien
- Couplage de Suzuki utilisé en industrie?
- Problème des produits Pd catalysé notamment en pharma? Utilisation de ligand sinon toxique
- Inconvénient à une réaction trop accéléré? Si réaction exoT
- A quel moment dans l'année? Fin d'année pour recul
- Mesure surface spécifique? Adsorption de N2.

3 Commentaire

Manque d'un fil rouge : pq tel industriel a choisit tel cata pour tel procédé. Exemple de procédé : procédé oxo : synthèse alcène (rodium), hydrogenation alcène. Projeté la def de cata.

Cata homogène : Monsanto, methathese, Ziggler Natta. Facteur concentration important : cata enzymatique pas trop concentrable Synthèse ibuprofène : procédé changé en 1990 pour aumgenter la chimie verte

Autre partie sur la synthèse du catalyseur de wilkinson pour l'hydrogénation catalytique homogène :

3.1 BONUS : Préparation d'un catalyseur pour une catalyse homogène

Si on veut une catalyse homogène on peut utiliser le réactif de Wilkinson. Comme vous avez pu le voir dans le cours de chimie organique ce n'est pas lui le catalyseur mais le précurseur du catalyseur.

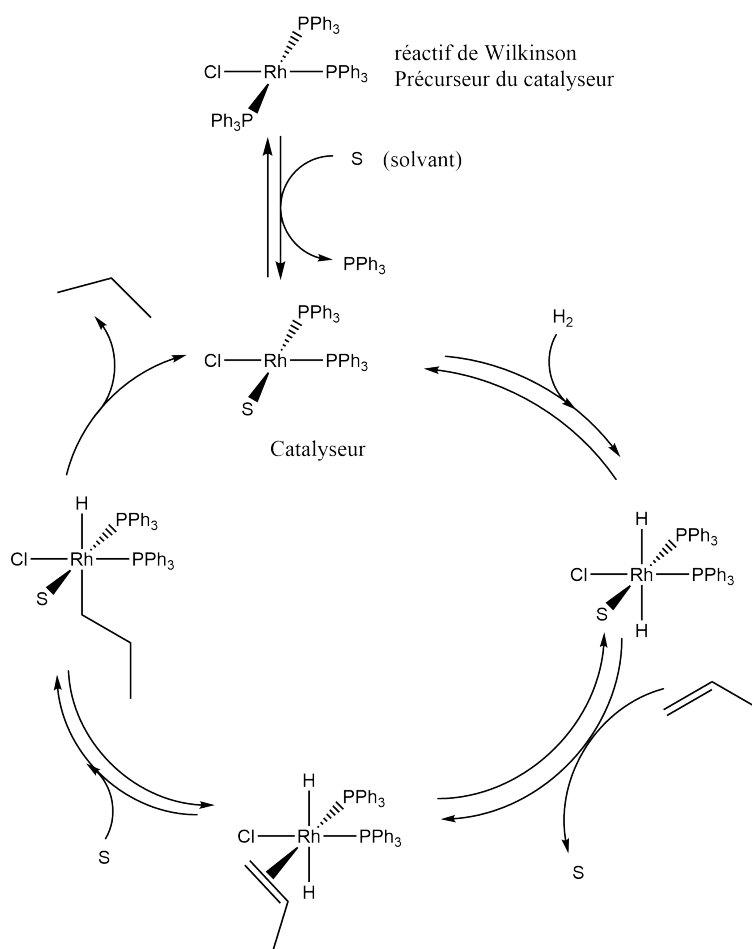
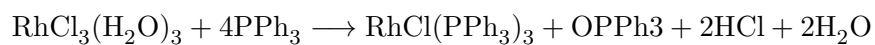


FIGURE 7 – Hydrogénation catalytique

Le réactif de Wilkinson porte le nom de Geoffrey Wilkinson qui a obtenu le prix Nobel de chimie en 1973 avec Otto Fischer pour leurs travaux en chimie organométallique.

On synthétise le réactif de Wilkinson avec de la triphénylphosphine et du trichlorure de rhodium dans l'éthanol. L'équation de la réaction est :



Le moteur de la réaction est la formation de la double liaison phosphore oxygène très énergétique (600 kJ/mol).