

LC 22 : Catalyse hétérogène

Niveau: L3

- Prérequis:
- Cinétique : calcul de vitesse, diagramme $E_p = f(CR)$, loi d'Arrhenius (L1)
 - Diagramme d'enthalpie. (L2)
 - catalyse : principe de la catalyse (L1)
 - catalyse homogène (L2)
 - catalyse hétérogène (L2)
 - Interaction intermoléculaire (L1)

Intro péda: → Dans un module d'étude de la catalyse qui vise à approfondir les connaissances sur les 3 types de catalyses.

→ En L2 : déjà étudié les bases de la catalyse et vu des exemples de catalyseur hétérogène, mais sans en étudier le mécanisme.

→ Avant : cours sur la catalyse homogène

→ Après : cours sur la catalyse enzymatique.

Objectif du cours : connaître la cinétique de la catalyse hétérogène ainsi que l'influence du choix du catalyseur.

Objectif du module : comparer les 3 catalyses.

TD : étude cinétique des modèles non développés en cours

TP : réaction de Suzuki catalysée par Pd/C

Intro: → Importance de la catalyse : ↑ les vitesses de réactions

→ Déjà vu catalyse homogène

Pb: on a du mal à séparer le catalyseur

→ catalyse hétérogène: réactifs et produits pas dans la même phase que le cata => séparation facilitée.

→ Chiffre: 80% des produits synthétisés en masse ont une étape de cata. hétérogène.

Ex. du raffinage TI J1255

Objectifs: - Connaître les processus catalytiques hétérogènes
- Relier les prop. d'un cata. à ces processus.

I - Au cœur du processus catalytique.

A) Spécificité de la cata. hétérogène

→ Mise en contact et mécanisme SCATCHI p. 426

Mécanisme.

→ Arrhenius: $k = A e^{-E_a/RT}$ mais A et proba de choc
donc $A_{\text{hétéro}} \ll A_{\text{homo}}$

L'activité cata. vient de la net diminution de E_a SCATCHI p. 424

Tr: Nombreuses étapes de réaction qui influencent la catalyse. Dans un premier temps, on va étudier l'adsorption.

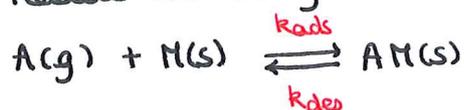
B) L'étape d'adsorption.

→ Physiorption: liaison de vdW sans modif. de la structure de réactif.

→ Chimisorption: liaison chimique (ionique, covalente ou transfert de charge):
- dissociative (H_2 sur Ni)
- non dissociative (CO sur Pt)

Courbe $E_p = f(Cr)$ SCATCHI p. 363.

→ Modèle de Langmuir dans le cas non dissociatif:



- Hypothèse : - monocouche
 - surface uniforme et site équivalents
 - indépendant des sites voisins

ATKINS
p. 918

$$\theta = \frac{\text{Nbre de site libre}}{N_{\text{tot}}}$$

$$(\dots) K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{P^\circ}{P_A} \Rightarrow \theta = \frac{K P_A / P^\circ}{1 + K P_A / P^\circ}$$

→ Isotherme de Langmuir : $\theta = f(P_A)$ GEOGEBRA pour K qui varie

$$\theta = \frac{1}{2} \Leftrightarrow P_A = \frac{P^\circ}{K} \Rightarrow K \nearrow \text{ donne } P_A \text{ nécessaire pour recouvrir les sites } \frac{1}{2}$$

- Autres modèles : - dissociatif (ATKINS p. 919)
 - compétitif (ATKINS p. 927)

Tr: souvent, l'étape cinétiquement déterminante est la réaction à la surface du catalyseur.

c) cinétique de réaction.

→ Exemple : isomérisation ROTHENBERG p. 50

→ Modèle de Langmuir - Hinshelwood :



$$v = k \theta_A = k \frac{K_A P_A / P^\circ}{1 + K_A \frac{P_A}{P^\circ} + K_B \frac{P_B}{P^\circ}}$$

SCATCHI p. 432

ATKINS p. 927

Tr: On a développé des outils pour quantifier la catalyse. On va maintenant voir comment le choix du matériau influence l'activité

III - Choix du matériau catalytique.

A) Choix du métal

→ Adsorption = étape def de l'activité catalytique :

- si la chimisorption est trop forte \Rightarrow pas de réaction ou désorption
- " " faible \Rightarrow vitesse trop faible

→ Exemple de la décomposition de l'acide formique :



TI J1250

⇒ courbe en volcan (Principe de Sabatier)

Courbe en volcan.

Tr: la réaction a lieu sur un site actif. La disponibilité de ceux-ci en surface a également une grande importance.

B) choix de support.

→ 2 options pour maximiser le nbre de site actif :

- en mettre plus mais c'est coûteux

- augmenter la surface spécifique = superficie par unité de masse (m^2/kg)

→ Utilisation d'un matériau poreux :

- Ni de Raney $\sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

- Charbon actif $\sim 400 \text{ à } 2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

↳ support

WIKI "SURFACE SPECIFIQUE"

→ caractéristiques du support :

- inerte

- grande porosité

- stabilité mécanique

- faible coût

et thermique

Conclusion : → cinétique qui dépend de plusieurs étapes : adsorption / désorption et réaction à sa surface.

→ catalyseurs caractérisés par :

- sa sélectivité

- sa stabilité

- son activité catalytique

- sa surface spécifique.

Ouverture : importance industrielle à l'exemple des pots catalytiques.

Biblio : - SCATCHI

- TI J1255

- ATKINS

- TI J1250

- ROTHENBERG

- GILOT