

LC5 : Catalyse et catalyseur

Leçon Annabelle

Element imposé : Mise en forme du catalyseur

Autres EI possibles : TOF, TON, durée de vie, isothermes d'adsorption

Met l'accent sur le catalyseur et non sur la catalyse avec un point focal sur les catalyseurs hétérogènes (élt imposé)

Niveau : L2

Prérequis :

- Notions de base sur la catalyse (secondaire, L1)
- Principes de la chimie verte (L2)
- Connaître des exemples de catalyseur (d'hydrogénation) (L2)
- Profil réactionnel, énergie d'activation, intermédiaire réactionnel (L1)

Difficultés :

- Faire le lien entre différentes notions vue (chimie organique, cinétique, microscopique)
- Précision du vocabulaire
- Procédés industriels variés et complexes

Séquence pédagogique

- TP Couplage de Suzuki
- Etude de doc sur la fabrication d'un catalyseur supporté puis que le cours se base sur les catalyseurs en masse

Biblio :

- IUPAC pour les définitions
- Augé, chimie verte concept et application chap 3
- Scacchi, cinétique et catalyse

Contents

| | |
|---|----------|
| 1 Généralité sur la catalyse | 2 |
| 1.1 Définition et mode de fonctionnement d'un catalyseur | 2 |
| 1.2 Caractéristiques d'un catalyseur | 2 |
| 1.3 Choix du catalyseur | 2 |
| 2 Analyse du cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène | 3 |
| 2.1 Chimisorption et physisorption | 3 |
| 2.2 Isothermes d'adsorptions | 3 |
| 2.3 Adsorption et activité catalytique | 3 |

| | |
|---|----------|
| 3 Préparation de catalyseurs | 3 |
| 3.1 Catalyseurs supportés en masse, préparation | 3 |
| 3.2 Mise en forme | 3 |
| 3.3 Préparation de catalyseur homogène | 3 |

Introduction

La cinétique d'une réaction joue un rôle fondamentale. Dernier cours, facteurs qui augmentent la cinétique (pression, température). Mais coûteux donc on utilise les catalyseur. Utilisés en industrie : formation de NH_3 avec un catalyseur de Fer. Chimie verte : il vaut mieux utiliser un catalyseur qu'un réactif stoechiométrique.

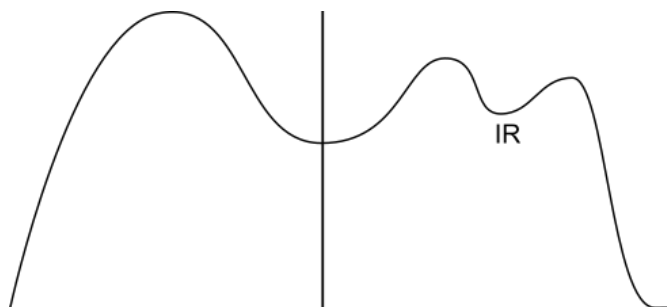
1 Généralité sur la catalyse

1.1 Définition et mode de fonctionnement d'un catalyseur

Catalyseur : Substance chimique augmentant la vitesse de réaction **sans** modifier l'enthalpie libre de la réaction.

Donc un catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique. Il n'intervient pas dans le bilan de la réaction. Ex estérification catalysée par un acide fort régénéré. Un catalyseur catalyse aussi la réaction inverse, mène plus rapidement à l'équilibre chimique.

Mode d'action : un catalyseur fait passer par un **chemin réactionnel globalement moins énergétique** en passant par des **intermédiaires réactionnels** plus rapides à former.



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

Catalyse hétérogène : Réactifs et catalyseurs sont dans des phases différentes. La réaction a lieu à l'interface

| | |
|---|--|
| homogène | hétérogène |
| + contact réactifs catalyseur aidé | - Il faut maximiser la surface de contact |
| - Plus difficile de séparer, plus de purification | Séparation plus facile, moins d'étapes de purification |

80% de catalyse hétérogène en industrie.

1.2 Caractéristiques d'un catalyseur

TON, TOF, durée de vie (Scacchi p331, 427)

1.3 Choix du catalyseur

Housecorft p.908

Le catalyseur doit être :

- Recyclable (qu'on puisse le récupérer pour éviter les déchets)
- grande activité catalytique : on définit le TOF
- Longue durée de vie
- Etre sélectif

- Peu coûteux

Surface spécifique : Surface exposée divisée par sa masse en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Selon EI, Préparation ou analyse du cycle

2 Analyse du cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène

TI J 1250v3, Fosset PC : diffusion et physisorption pour l'hydrogénation cat p705

Étapes : diffusion, adsorption, réaction, désorption, diffusion

Paramètres : taille des pores, physique (Scacchi p426, Mostafavi p318)

2.1 Chimisorption et physisorption

Schéma fosset p706

2.2 Isothermes d'adsorptions

Scacchi p396

2.3 Adsorption et activité catalytique

TI

3 Préparation de catalyseurs

(Scacchi chap 10)

3.1 Catalyseurs supportés en masse, préparation

Étapes pour former du palladium sur charbon (catalyseur supporté): imprégnation, séchage, calcination (pour former l'oxyde métallique) puis réduction si c'est un catalyseur d'hydrogénation.

Catalyseur en masse : Ni Raney : on part d'un alliage AlNi en présence de soude $\text{Al-Ni} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{HO})_4 + \text{Ni}$ Solide très finement divisé avec une grande surface spécifique

Méthode de précipitation : Dissolution, précipitation de l'hydroxyde de métal, lavage, séchage pour former l'oxyde, broyage puis **mise en forme** avant la calcination.

3.2 Mise en forme

Les catalyseurs doivent avoir de la résistance mécanique pour pouvoir être utilisés.

- Compression de la poudre (haute pression 300 bar)
- Passage dans une extrudeuse
- utilisation d'un plateau perforé

Étapes réalisées avant la calcination car elle fixe la mise en forme

3.3 Préparation de catalyseur homogène

Ex catalyseur de wilkinson

Conclusion

Catalyse a une grande importance en chimie verte et industrie donc ça nous donne un cahier des charges et pour pouvoir optimiser son utilisation, on le prépare et le met en forme afin de pouvoir l'utiliser industriellement. Intérêt = sélectivité et on peut l'empoisonner (Pd lindlar empoisonné par quinoléine et acétate de plomb.)

Questions

- Pd de Lindlar, comment on le prépare ?
- Qu'obtient-on avec Pd/C et alcyne ? On a l'alcane.
- en intro, meilleur rendement, bonne formulation ? L'éq thermo n'est pas déplacé mais on arrive plus vite aux pdt.
- exemples de procédés indus avec de la catalyse homogène. Couplages de Suzuki.
- Comment on augmente la surface spé ? Pour les cat supportés, c'est le support qui apporte la surface ex : alumine avec cat pulvérisé sur la surface
- Comment on met en place une catalyse homogène dans un réacteur à flux continu ? Catalyse hétérogène ?
- Indicateur : TOF, traduction ? Fréquence de turn-over.
- Autre grandeur qui ressemble au TOF ? TON
- Comment filtrer le cat ?
- Est-ce que les réactions catalysées sont moins cher ? Pd/C environ 30€/ gramme mais utilisé plusieurs fois et régénéré.
- Quel autre type de catalyse ? Catalyse enzymatique, choix de ne pas en parler car 3% de catalyse enzymatique. Correspond à chaque critère défini ? Quel inconvénient majeur pour les enzymes ? T, pH. T influe sur la cin, si on diminue T pour l'enzyme, rentable ?
- est-ce que la cat enzy s'inscrit en chimie verte ?
- Définition du contrôle cinétique ? Est-ce qu'un cat nous met en contrôle cin ?
- Avec la définition IUPAC, on peut faire la dif entre cat et activateur ? Ex : Friedel-Crafts reste complexé donc pas cat
- et-ce que le cat est toujours présent en substoéchiométrique ?
- Source de l'image = wikipedia, qu'en penses-tu ? Bonne source en première approximation.
- Couplage de Suzuki utilisé en milieu indus ? Pd2010 donc récent. Pd en utilisation pharma ? demande pas mal de purif

Procédé oxo pour l'hydroformylation des alcènes Synthèse de l'ibuprofène modifiée pour devenir catalysée.