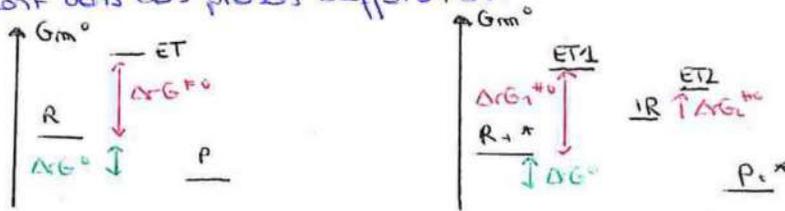
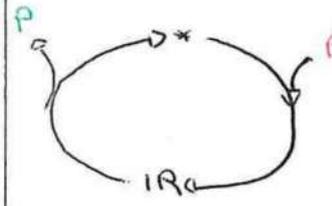


Cinétique et Catalyse hétérogène

I. Principes de la catalyse hétérogène

Catalyseur: espèce capable d'augmenter la vitesse d'une réaction sans en modifier la thermodynamique.
 En catalyse hétérogène: le catalyseur, les réactifs et/ou les produits sont dans des phases différentes.

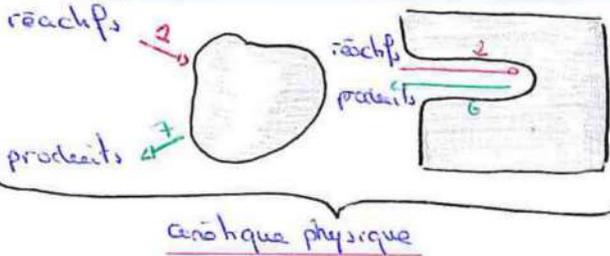
Cycle catalytique



Berzelius (1836) Sabatier (AN 1912) Longmuir (1932) Ertl (2007)

Briquet (Pt, 1820) Synthèse NH₃ (Haber, Fe, 1910) Synthèse Croqueuse cat. Fischer-Tropsch (Co ~ 1920) Zeolithes synthétiques par Mobil (1960)

Etapes d'une réaction en catalyse hétérogène



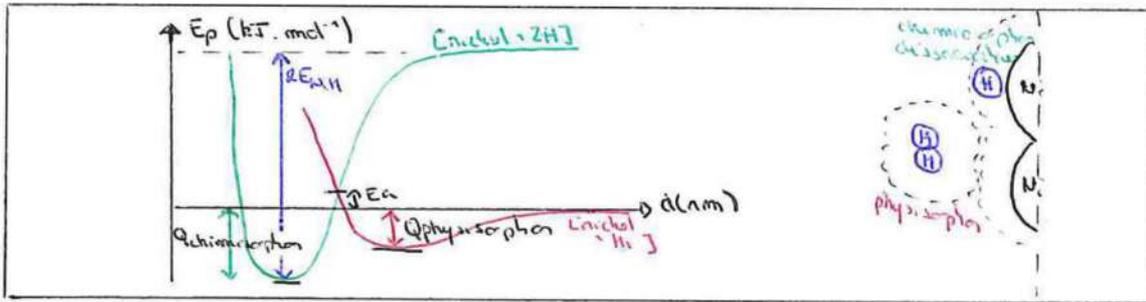
Cinétique physique



Cinétique chimique

Type de pore	Diamètre
macropore	> 50 nm
mésopore	2 < d < 50 nm
micropore	< 2 nm

→ surface spécifique ↑



Critères	Chémisorption	Physisorption
Enthalpie d'adsorption	40 - 800 kJ/mol	3 - 20 kJ/mol
Activation	oui	non
Origine	covalence, électrostatique (+vdW 2 ^o H)	vdW, 1 ^o H
Nombre de sites adsorbés	1 au plus	Possibilité de > 1

Isotermes de Langmuir: hypothèses

1. * représente le site d'adsorption, tous équivalents, dont le nombre sur le système considéré est q_{max}.
2. A est la molécule qui s'adsorbe sans se dissocier. On ne forme qu'une seule couche de réactif au plus. $A(q) + * = A^*$
3. on appelle q le nombre de sites occupés par la molécule A, on définit alors le taux de recouvrement $\theta_A = \frac{q}{q_{max}}$ ← activité A.
4. d'adsorption d'une molécule de A ne dépend pas du nombre de molécules adsorbées

⇒ Ce modèle a pour vocation la description de la chimisorption

Isothermes de Langmuir

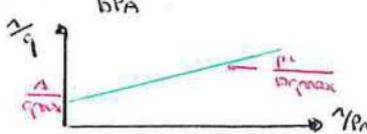
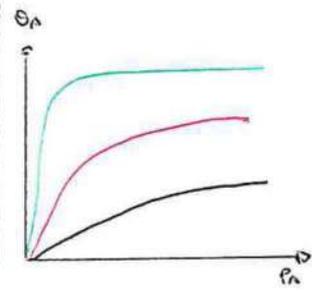
$A(g) + * \rightleftharpoons A^*$

constante de l'équilibre d'adsorption/désorption: $b = \frac{\theta_A}{\frac{P_A}{P^0} \theta_v}$ or $\theta_A + \theta_v = 1 \Rightarrow b = \frac{\theta_A}{\frac{P_A}{P^0} (1 - \theta_A)}$

$\Rightarrow \theta_A = b \frac{P_A}{P^0} (1 - \theta_A)$

$\theta_A = \frac{b P_A}{P^0 + b P_A} = \frac{q}{q_{max}} \Rightarrow \frac{q_{max}}{q} = 1 + \frac{P^0}{b P_A}$

$\Rightarrow \frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{P^0}{b q_{max}} \cdot \frac{1}{P_A}$

$H_2(g) + 2* \rightleftharpoons 2H^*$

$b = \frac{\theta_{H_2}}{\frac{P_{H_2}}{P^0} \theta_v^2}$ or $\theta_{H_2} + \theta_v = 1$ et les deux termes étant pos.ifs

$\Rightarrow \sqrt{b \frac{P_{H_2}}{P^0}} = \frac{\theta_{H_2}}{1 - \theta_{H_2}}$

$\theta_{H_2} = \frac{\sqrt{b P_{H_2}}}{\sqrt{P^0} + \sqrt{b P_{H_2}}}$

$A(g) + *_{a_1} \rightleftharpoons A^*$ $B(g) + *_{b_2} \rightleftharpoons B^*$

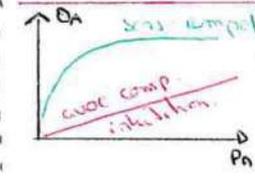
d'adsorption compétitive implique: $\theta_A + \theta_B + \theta_v = 1$

$\Rightarrow b_A = \frac{\theta_A}{\frac{P_A}{P^0} (1 - \theta_A - \theta_B)}$ (1) $\Rightarrow b_B = \frac{\theta_B}{\frac{P_B}{P^0} (1 - \theta_A - \theta_B)}$ (2)

$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{\theta_A}{\theta_B} \times \frac{P_A}{P_B} = \frac{b_B}{b_A} \Rightarrow \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{P_A}{P_B} \times \frac{b_A}{b_B}$

Dans (1): $b_A = \frac{P_A}{P^0} \left(\frac{1}{\theta_A} - 1 - \frac{P_B b_B}{P_A b_A} \right) \Rightarrow \frac{1}{\theta_A} = 1 + \frac{P_B b_B}{P_A b_A} + \frac{P^0}{P_A b_A}$

$\theta_A = \frac{P_A b_A}{P^0 + P_A b_A + P_B b_B}$



⚠ de physisorption n'est pas prise en compte.

Modèle B.E.T : isotherme de type II et III

Hypothèses:

- Possibilité de multicouche
- θ_i : fraction de la surface couverte par i couches de molécules.
- Chaque couche est à l'équilibre thermodynamique particulier de l'adsorption sur la couche 0, pour toutes les autres couches la thermo est celle de la condensation du gaz.

Formation de la couche 1 à partir de $A(g) + * \rightleftharpoons A^*$ $b_1 = \frac{\theta_1}{\frac{P_A}{P^0} \theta_0}$

$A(g) + n* \rightleftharpoons nA^*$

De proche en proche: $b_i = \frac{\theta_i}{\frac{P_A}{P^0} \theta_{i-1}}$

D'après l'hypothèse de condensation: $b_2 = b_3 = \dots = b_c$

$\theta_1 = y \theta_0$ avec $y = b_1 \frac{P_A}{P^0}$

pour $i > 1$: $\theta_i = x \theta_{i-1}$ avec $x = b_i \frac{P_A}{P^0}$

quantité totale adsorbée: $q = q_{max} \sum_{i=0}^{\infty} \theta_i$

pour condensation: $\frac{q}{q_{max}} = \frac{P^0 \sum_{i=0}^{\infty} x^i}{1 - x}$ $\frac{q}{q_{max}} = \frac{Cx}{(1-x)(1+x)}$

$C = y/x = b_1/b_c$

\Rightarrow Physisorption

de condensation du gaz se produit pour: $P \rightarrow P_{sat}$ (pression de vapeur saturante de A)

$x = \frac{P_A}{P_{sat}}$

\rightarrow Si s est la surface occupée par molécule, l'aire A de l'échantillon est: $A = q_{max} N_A s$

\rightarrow la surface spécifique (m mone de l'échantillon): $S_{BET} = q_{max} N_A s / m$

ex: $\alpha - Al_2O_3 = 10 \text{ m}^2/g$ MOF = 1000 - 6000 m^2/g

⚠ Il existe d'autres isothermes: Langmuir - Hinshelwood

\rightarrow Il faut éviter que le catalyseur réagisse avec le produit et faire de l'auto-inhibition.

II. de matériaux catalytique

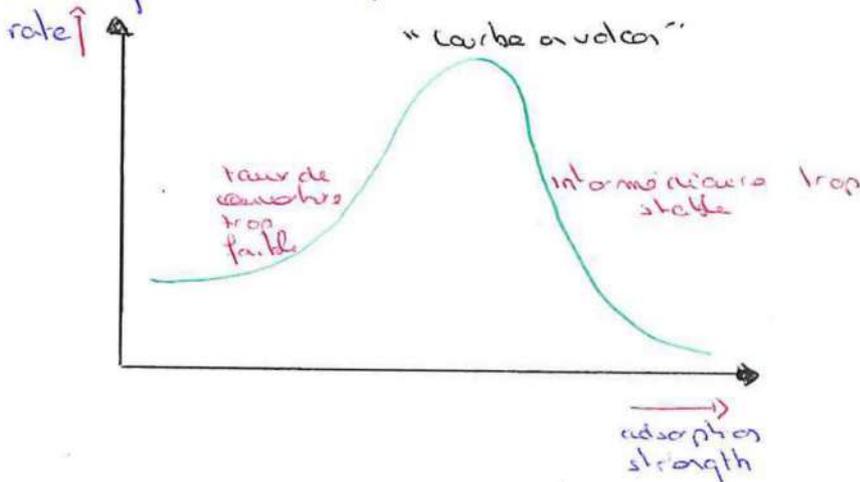
Critères de sélection d'un catalyseur :

- Activité des catalyseurs
 = quantité de matière de réactif qui réagit par unité de temps et de masse de catalyseur dépend :
 - de la **quantité de sites réactifs** par unité de masse, liée à la surface spécifique.
 - de la **réactivité** de chaque site.
- Sélectivité des catalyseurs
 = pourcentage devant la répartition des différents produits potentiels
- Autres critères pratiques
 rôles : inertie mécanique et thermique ; coût

Critère d'activité : Principe de Sabatier, courbes en volcan

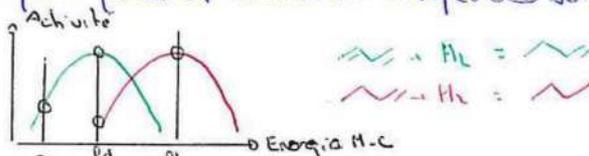
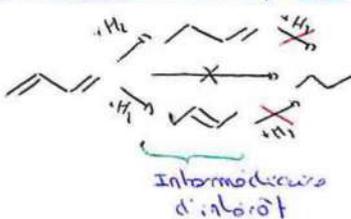
" le catalyseur d'une réaction est une substance capable de former une « combinaison temporaire instable » avec un réactif "

⇒ nécessité d'une valeur « intermédiaire » de liaison entre réactif et catalyseur.



⚠ Ces courbes ne présentent pas la sélectivité.

Sélectivité du catalyseur : hydrogénation sélective d'hydrocarbures



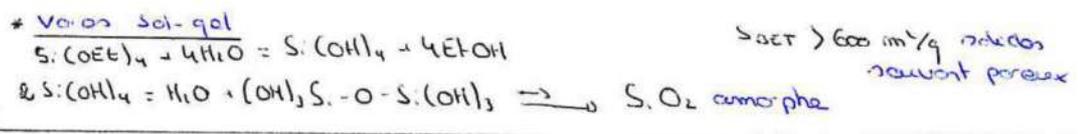
→ On peut déterminer le meilleur métal.

SiO_2	<u>Oxydes</u> $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	MgO <i>ionisée</i>
Support "inerte"	Catalyse acide - basique + rôle de support	Catalyse basique

⚠ selon la face décrite par l'indice de Bragg, on n'aura pas la même coordination et donc pas la même réactivité.

Synthèse d'oxydes à grande surface spécifique

- * Oxydation du métal
 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn(g)} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{ZnO(s)}$ $\text{S}_{\text{OET}} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ← faible.
- * Synthèse d'un précurseur inorganique, puis décomposition
 $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$
 $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \xrightarrow{\text{temp}} \text{MgO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $\text{S}_{\text{OET}} \sim 100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$



Zéolithes
 c'est un cristal formé d'un squelette microporeux d'alumino-silicate, dont les espaces vides encastrés sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau.

ex: Faujanite, sodalite, ZSM-5

structure + avec taille de pores + robuste

caractéristiques de zéolithes cristallines

Régio de densité de liaisons Al-O-Al interdites

Synthèse des zéolithes: en autoclave: $H_2O + Si + NaOH$ (pour favoriser condensation) + agent structurant.

échange cationique: $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$

clivage: $-NH_3$

très important

⚠ On peut faire des silice-alumine amorphe.

Catalyseurs métalliques

N_s atomes en surface de particule

Support

$D = \frac{N_s}{N_{tot}}$

D: dispersion
 N_s : atomes en surface
 N_{tot} : atomes métalliques dans la particule.

Mesure expérimentale: adsorption de molécules (H_2 , CO) avec une trappe sur le rapport Nombre de molécules adsorbées / atome métallique de surface = Expériences de chemisorption.

Exemple du N: de Roy: $N_2 / Al(s) + OH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow N_2(aq) + \frac{3}{2}H_2(g) + "Al(OH)_3" (aq)$

N: Al N: Al
 Al N: Al N:
 N: Al N: Al

N: H N: hydrogènes emprisonnés dans les pores.
 H N:
 N: H N: \rightarrow catalyseur pyrophorique. ros. actif en hydrogénation.

Préparation du support \rightarrow Séchage calcination \rightarrow Dépôt phase active \rightarrow Séchage calcination \rightarrow Activation

Mise en forme au broyeur.

Décomposition agent MEF. Modification support

proc. évitent interactions phase active-support

élim. évitent décomposition précurseur

réduction

III. Exemples d'applications

Production de carburants raff. roge: obtention de produits purs avec une valeur ajoutée.

\rightarrow on élimine les hétéroatomes.

* craquage catalytique \leftarrow chimie des carbocations

$\xrightarrow{+H^+}$ $\xrightarrow{\beta\text{-scission}}$ \rightarrow craquage

catalyseur à base de zéolithes \rightarrow sélectivité de forme

* reformage catalytique \rightarrow isomérisation, deshydrogénation voire deshydro-cyclisation

ex: CCCCCCCC (g) \rightleftharpoons C1=CC=CC=C1 (g) + $4H_2$ (g) \leftarrow réaction très importante.

indice d'octane d'une essence: proportion d'isooctane et un mélange iso-octane/n-heptane possèdent les mêmes propriétés anti-détonantes que le carburant étudié

\Rightarrow on utilise de la catalyse bifonctionnelle.