

UNIVERSITE HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF

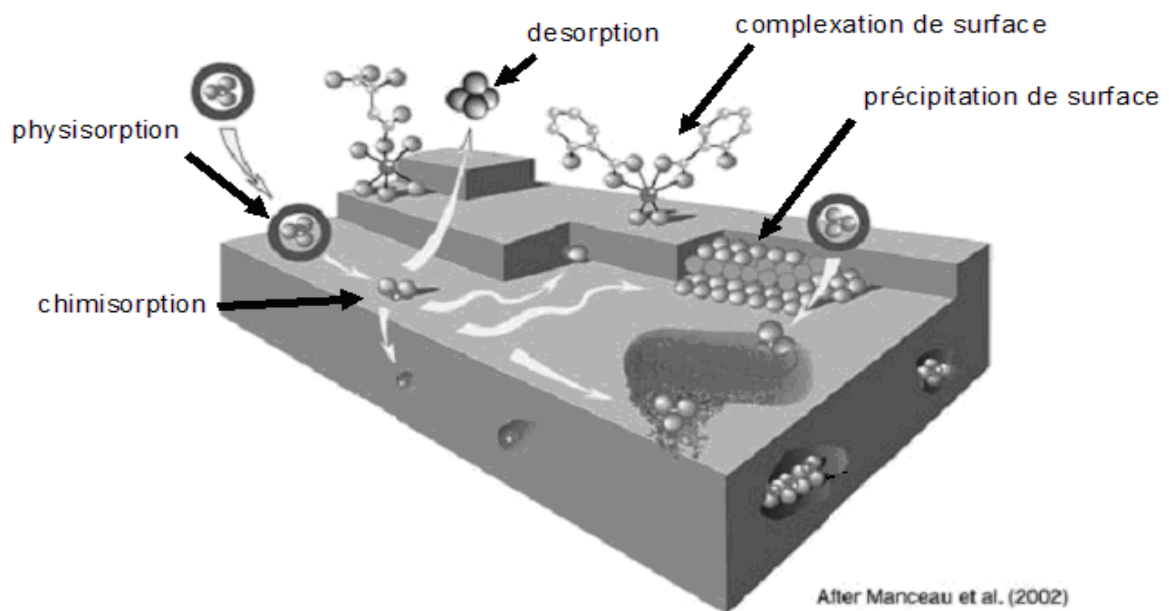
Faculté des Sciences

Département de Chimie

Catalyse Hétérogène et Mécanismes des Réactions Catalytiques.

Rappel de cours et exercices

BAILICHE Zohra



Année Universitaire : 2014-2015

Avant Propos

Dans un dossier récent concernant le développement de la catalyse, on trouve l'analyse suivante : « La catalyse est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre et performante ». Sans être consommé, un catalyseur est un moyen d'accéder à des nouvelles structures, d'améliorer la productivité des installations, de diminuer les consommations de matières premières et d'énergie, de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant les sous-produits ou en traitant des émissions et rejets divers.

En effet la catalyse hétérogène faisait souvent référence aux très grandes unités du raffinage ou de la pétrochimie ; la Chimie Organique Fine suggérant quant à elle la synthèse en petite quantité de produits complexes et très chers. Il est facile de constater, en effet, la croissance rapide de l'intérêt porté à la catalyse hétérogène par les spécialistes de science de surface et les ingénieurs chimistes. Cet intérêt provient du développement actuel des problèmes d'environnement, d'énergie, d'élimination et de matériaux. De nombreuses solutions ont déjà été fournies par la catalyse hétérogène. Citons, par exemple, la pollution et le traitement des gaz d'échappement d'automobile, la dégradation ou la synthèse photocatalytique et la synthèse d'essence à indice d'octane élevé.

Le support pédagogique contient des cours et des exercices sur la catalyse hétérogène et le mécanisme de réaction catalytique. La réalisation de ce support pédagogique est basée beaucoup sur des livres de notre bibliothèque notamment la thermodynamique, la cinétique et catalyse et la cinétique des réactions en catalyse hétérogène.

Table des matières

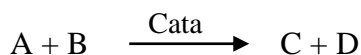
| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Concepts et définitions | 4 |
| 1.1 | Introduction | 4 |
| 1.1.1 | Importance industrielle de la catalyse hétérogène | 4 |
| 1.1.2 | Quelle est la nature des catalyseurs hétérogènes ? | 5 |
| 1.1.3 | Comment se déroule une réaction de catalyse hétérogène ? | 5 |
| 1.1.4 | Caractérisation des catalyseurs hétérogènes | 5 |
| 1.2 | Définitions sur les lois fondamentales de la cinétique | 6 |
| 1.2.1 | Equation stœchiométrique et coefficients stœchiométriques | 6 |
| 1.2.2 | Degré d'avancement de la réaction | 6 |
| 1.2.3 | Différents de vitesse de la réaction | 7 |
| 1.2.4 | Energie d'activation | 8 |
| 1.3 | Les principes ou les lois de la thermodynamique | 10 |
| 1.3.1 | premier principe | 10 |
| 1.3.2 | deuxième principe | 11 |
| 1.3.3 | Energie libre de Gibbs | 11 |
| 1.3.4 | La fonction de Gibbs la constante d'équilibre | 11 |
| 1.4 | Exercices d'application | 13 |
| 2 | Adsorption | 19 |
| 2.1 | Définition | 19 |
| 2.2 | Les deux types d'adsorption | 19 |
| 2.2.1 | Origine des forces d'adsorption | 20 |
| 2.2.2 | Chaleur d'adsorption | 20 |
| 2.2.3 | Applications | 21 |
| 2.3 | Equilibres d'adsorption | 21 |
| 2.3.1 | Modes des représentations | 21 |
| 2.3.2 | Isothermes | 21 |
| 2.3.3 | Isotherme de I. LANGMUIR (1916) | 23 |
| 2.3.4 | Isotherme de S. Brunauer, P.H Emmett et E. Teller (BET) | 24 |
| 2.3.5 | Diamètre des pores-Porosité d'une solide | 25 |
| 2.3.6 | Surfaces non uniformes | 26 |
| 2.4 | Exercices d'application | 28 |
| 3 | Cinétique des réactions en catalyse hétérogène | 37 |
| 3.1 | Introduction | 37 |
| 3.2 | Analyse du cycle catalytique | 37 |
| 3.2.1 | Différentes étapes du cycle catalytique | 37 |
| 3.2.2 | Diffusion des réactifs et des produits | 38 |
| 3.3 | Adsorption selon le modèle LANGMUIR | 39 |
| 3.3.1 | Adsorption d'un seul gaz | 39 |
| 3.3.2 | Adsorption d'un gaz avec dissociation | 41 |
| 3.3.3 | Adsorption de deux gaz | 41 |
| 3.3.4 | Influence de la température sur l'adsorption | 42 |
| 3.4 | Cinétique des réactions en catalyse hétérogène | 43 |
| 3.4.1 | Réaction simple | 43 |
| 3.4.2 | Réactions composées | 45 |
| 3.5 | Exercices d'application | 47 |

| | | |
|-------|--|-----------|
| 4 | Préparation et mise en œuvre des catalyseurs solides | 62 |
| 4.1 | Choix d'un catalyseur | 62 |
| 4.2 | Propriétés d'un bon catalyseur | 62 |
| 4.2.1 | Activité | 62 |
| 4.2.2 | Sélectivité | 63 |
| 4.2.3 | Stabilité | 63 |
| 4.2.4 | Prix | 63 |
| 4.3 | Types de catalyseurs - préparation | 63 |
| 4.3.1 | Catalyseurs massifs | 64 |
| 4.3.2 | Catalyseurs supportés | 65 |
| 4.4 | Activation du catalyseur | 66 |
| 4.5 | Désactivation des catalyseurs | 66 |
| 4.5.1 | Empoisonnement par des impuretés | 66 |
| | Bibliographie | 67 |

Chapitre 1

Concepts et Définitions

Un catalyseur est un composé qui permet une réaction souvent inobservable en son absence. Ajouté en quantité très inférieure à la stoechiométrie (entre 10^{-6} et 10^{-1}), il est en principe retrouvé intact en fin de réaction. Il ne figure donc pas dans le bilan stoechiométrique (pour souligner cet aspect essentiel, on l'écrit sur la flèche de réaction) :



Modifiant le chemin réactionnel, c'est-à-dire la cinétique, le catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique d'une réaction donnée. En particulier, il ne permet pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire. On distingue différents type de catalyse :

- **Catalyse acide et basique** : rencontrées généralement en chimie organique (exemple : hydrolyse des esters) mais parfois aussi dans la catalyse par les métaux de transition
- **Électrocatalyse** : catalyse par transfert d'électron ou d'atome en chaîne
- **Photocatalyse** : Cela peut être l'induction d'une réaction par la lumière ou par un photocatalyseur appelé photosensibilisateur. Dans ces deux cas une quantité stoechiométrique de lumière est utilisée. Par exemple dans la photocatalyse de coupure de l'eau, l'excitation en lumière visible d'un complexe catalyseur coloré tel que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ permet de stocker l'énergie correspondant à la coupure de l'eau par réaction entre l'eau et l'état photo-excité du catalyseur.
- **Catalyse homogène** : tout est soluble dans la phase liquid y compris le catalyseur, complexe moléculaire d'un metal de transition, lanthanide ou actinide. L'avantage est de pouvoir réaliser des études spectroscopiques et cinétique conduisant le plus souvent à la connaissance du mécanisme. Cette démarche permet d'améliorer l'efficacité et la sélectivité du catalyseur, l'inconvénient est que le catalyseur est difficile à séparer en fin de la réaction.
- **Catalyse rédox**: catalyse d'une réduction ou d'une oxydation peut être réalisée en phase homogène (chimie, photochimie, biologie) ou hétérogène (électrochimie) en utilisant un catalyseur rédox organique, inorganique ou organométallique.

1.1 Introduction

La catalyse hétérogène domaine de la dynamique est le point de convergence d'un ensemble de sciences fondamentales qui y trouvent un terrain de prédilection pour l'application de leurs théories. Le développement de la physicochimie des surfaces métalliques, a particulièrement amené les cinéticiens à reconsidérer, pour les concepts anciens de la catalyse par les métaux purs et alliages, pour les adapter aux situations nouvelles créées par l'avancement des recherches des découvertes et des techniques. La composition et la texture des catalyseurs dépendent évidemment de leur préparation ; celle-ci commence à être régie aujourd'hui d'une façon rationnelle, par les lois de la chimie des solutions et des colloïdes, de la chimie des organométalliques et de la chimie du solide.

1.1.1 Importance industrielle de la catalyse hétérogène

L'importance industrielle de la catalyse hétérogène est considérable : on cite souvent le chiffre 80% des produits manufacturés qui subissent une étape de catalyse hétérogène au cours de leur synthèse. Il faut ajouter le rôle joué par la catalyse hétérogène dans la dépollution des oxydes d'azote : soit leur formation est évitée par la mise en œuvre de combustions catalytiques. La catalyse hétérogène est aujourd'hui essentiellement impliquée dans des procédés conduisant à de forts tonnages. La catalyse hétérogène a un rôle important à jouer pour remplacer certains procédés de chimie fine, rappelons par exemple que dans les procédés d'acylation ou d'alkylation de Friedel et Crafts, l'acide de Lewis (chlorure d'aluminium le plus souvent) est introduit en proportions stœchiométriques ce qui conduit à des rejets très importants. Il serait très intéressant de mettre au point un procédé permettant de faire cette même réaction sur un catalyseur hétérogène sans rejet de sels métalliques dans l'environnement.

Les nanosciences connaissent en effet un développement considérable en raison d'applications déterminantes dans les domaines de l'électronique, du magnétisme, du stockage d'informations, des revêtements, ... Les nanomatériaux qui résultent de ces travaux ont des performances de plus en plus grandes, de plus en plus appropriées, voire nouvelles au fur et à mesure que leur « nanodéfinition » augmente. La catalyse hétérogène utilise ou tente d'utiliser depuis toujours des nanomatériaux, c'est d'ailleurs l'un des domaines d'application les plus anciens.

1.1.2 Quelle est la nature des catalyseurs hétérogènes ?

Les catalyseurs mis en œuvre dans toutes ces réactions font appel à : des métaux supportés, des solides acides, basiques ; des oxydes, sulfures, fluorures ; des matériaux multifonctionnels, de porosité contrôlée, des matériaux hybrides pouvant induire une chiralité des biocatalyseurs. Dans un premier temps des réactions simples ont été mises en œuvre, puis avec le développement des travaux sur la préparation, la chimie des surfaces, la chimie organométallique, des réactions multi-étapes (multistades) sont maintenant mises en œuvre.

1.1.3 Aspect qualitatif de l'acte catalytique en catalyse hétérogène

On distingue selon BALLANDIN cinq étapes

- Diffusion des réactifs
- Adsorption des réactifs
- Réaction en phase adsorbée
- Désorption des produits
- Diffusion des produits vers la phase solide

Les étapes 1 et 5 sont des étapes diffusionnaires qu'ils sont des processus physiques

Les étapes 2, 3 et 4 sont des étapes chimiques

- 1- **Diffusion** : la diffusion est un phénomène physique qui sert à égaliser les concentrations comme sur au niveau de la surface du catalyseur que les réactifs disparaissent c'est à cet endroit que leur concentration sera plus faible, donc il s'établit un courant de diffusion de la phase homogène vers la surface .

La diffusion se fait en deux étapes :

Diffusion externe : les grains du catalyseur sont entourés d'une couche laminaire immobile épaisse (formée de réactifs et de produits).

Pour atteindre la surface interne du catalyseur les réactifs doivent traverser cette couche qui présente une certaine résistance au passage des réactifs ce qui est traduit par une diminution de la concentration ce qui est la force motrice de la diffusion, le flux des réactifs est proportionnel avec $C_h - C_s$ avec

C_h : concentration en phase homogène

C_s : concentration à la surface externe du catalyseur

Diffusion interne : la porosité du catalyseur permet aux réactifs l'accès à la surface interne du solide.

- 2- **Adsorption** : au voisinage de la surface les molécules vont s'adsorber et deviennent plus réactives, elles interagissent entre elles, l'adsorption se fait en deux étapes

Adsorption physique

Les forces mises en jeu sont de nature physique (Van der Waals) elles ne détruisent pas l'individualité des molécules, sont de même type que celle qui assure la cohésion dans les liquides.

L'adsorption physique est caractérisée par une réversibilité parfaite c à d par un simple chauffage les molécules sont restituées.

L'équilibre est rapidement atteint entre la phase homogène et la phase hétérogène.

L'adsorption physique est un processus non activé, les molécules sont retenues à la surface dès qu'elles l'atteignent.

Dès qu'on augmente la pression il y a formation de multicouche.

Il est non spécifique c.-à-d. que tout solide a une affinité pour tout gaz

Désorption facile

Adsorption chimique

Les liaisons mises en jeu sont chimiques (covalente ou ionique) elles détruisent l'individualité de la molécule. La plupart des adsorptions chimiques sont réversibles.

Elle conduit à la formation d'une monocouche contrairement à l'adsorption physique.

- 3- **Transformation des espèces adsorbées**

Les atomes, radicaux, ou de façon plus générale les complexes de surface formés à l'issue de l'étape d'adsorption ne restent pas figés dans cet état adsorbé et si la température est suffisante ils s'activent à leur tour et accourent une certaine mobilité à la surface et la réaction chimique se déroule

Il est difficile de connaître le mécanisme intime de l'acte catalytique en catalyse hétérogène car il est difficile d'identifier la nature des complexes de surface à l'issue de l'étape d'adsorption.

Pour l'établissement du mécanisme réactionnel dans la cinétique hétérogène il est impératif d'identifier la nature des complexes de surfaces après l'adsorption des réactifs et avant la désorption des produits cette identification reste un problème difficile à résoudre même avec l'appui des techniques physicochimiques les plus modernes.

- 4- **Désorption des produits**

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption donc il obéit à les mêmes lois de l'adsorption.

Les produits ne doivent pas être fortement adsorbés si non ils peuvent empêcher l'accès des réactifs à la surface active.

1.2 Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

En cinétique formelle les équations de vitesse sont relatives à des concentrations, des pressions, ou toutes grandeurs directement reliées à la concentration. en cinétique hétérogène la vitesse est en fonction de la concentration en phase adsorbée. Le problème est de trouver une relation entre la concentration en phase adsorbée et celle en phase homogène. Cette relation nous y a donné par les isothermes d'adsorption.

1.2.1 Equation stœchiométrique et coefficients stœchiométrique

D'une façon générale, la relation entre les réactifs et les produits d'une réaction chimique globale peut toujours s'écrire sous la forme

$$\sum \nu_i A_i = 0 \dots\dots\dots 1$$

Où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques obéissant au principe de conservation de la matière ν_i est positif pour les produits et négatif pour les réactifs. la somme est prise sur tous les composants A_i du système.

1.2.2 Degré d'avancement de la réaction

Le degré d'avancement représente le nombre de mole de constituants transformés en produits, rapporté à un coefficient stœchiométrique unité :

$$\zeta(\text{mol}) = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \dots\dots\dots 2$$

n_i et n_{i0} sont respectivement les nombres de mole au $t=0$ et un temps t donné.

1.2.3 Différents de vitesse de la réaction

Une réaction chimique s'écrit :



Où A et B sont les molécules de réactifs ; C et D sont les molécules de produits :

a, b, c, d les coefficients stœchiométriques.

Vitesse totale

Dans ces conditions, on définit la vitesse totale de la réaction à un instant t rapportée au réactif A par l'expression :

$$V_A = -\frac{dn_A}{dt} \dots\dots\dots 3$$

Compte tenu des coefficients stœchiométriques, à ce même instant t , la vitesse par rapport au réactifs B s'écrit :

$$V_B = -\frac{dn_B}{dt} = -\frac{b}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{b}{a} V_A \dots\dots\dots 4$$

Dans le cas de réactions simples univoques, la vitesse peut être rapportée à l'apparition de l'un des produits, C par exemple :

$$V_C = + \frac{dn_C}{dt} = \frac{c}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{c}{a} V_A = \frac{c}{d} V_D \quad \dots\dots\dots 5$$

Vitesse spécifique

La vitesse spécifique est par définition la valeur de la vitesse totale rapportée à l'unité de volume réactionnel.

Soit :

$$V_A = \frac{V_A}{v} = - \frac{1}{v} \frac{dn_A}{dt} \quad \dots\dots\dots 6$$

Deux cas sont distingués alors :

La réaction se déroule à volume constant (cas de réaction dans un solvant liquide en générale et des réactions en phase gaz en autoclave) v : volume constant, l'expression de la vitesse spécifique s'écrit :

$$V_A = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{v} \right) = - \frac{dC_A}{dt} \quad \dots\dots\dots 7$$

C_A : est par définition la concentration du réactif A dans le volume réactionnel v
 C'est le cas des réactions en phase liquide mettant en œuvre des concentration élevées en réactifs et des réaction en phase gaz à pression constante avec variation du nombre totale de moles.

Dans ce cas v est une variable en fonction du temps ; la différentielle du rapport n_A/v s'écrit

$$- \frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{v} \right) = - \frac{1}{v} \frac{dn_A}{dt} + \frac{1}{v^2} n_A \frac{dv}{dt} \quad \dots\dots\dots 8$$

Ou $-\frac{1}{v} \frac{dn_A}{dt} = V_A$ et $\frac{n_A}{v} = C_A$ à l'instant t

Donc $-\frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{v} \right) = V_A + \frac{C_A}{v} \frac{dv}{dt} = - \frac{dC_A}{dt}$

Et comme $\frac{d \ln v}{dt} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$ il vient $-\frac{dC_A}{dt} = V_A + C_A \frac{d \ln v}{dt}$

Autrement dit $V_A = - \frac{dC_A}{dt} - C_A \frac{d \ln v}{dt} \quad \dots\dots\dots 9$

En phase gazeuse, en faisant l'hypothèse des gaz parfaits ; la vitesse s'écrit :

$$P_A v = n_A RT \quad P_A = \frac{n_A}{v} RT = C_A RT$$

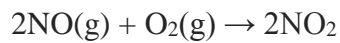
$$-\frac{dP_A}{dt} = -RT \frac{dC_A}{dt} \quad \dots\dots\dots 10$$

1.2.4 Energie d'activation

L'énergie d'activation est une notion introduite en 1889 par le scientifique suédois Svante August Arrhenius, après avoir constaté la loi empirique qui porte son nom et qui décrit l'évolution d'une vitesse de réaction chimique avec la température. Pour déterminer une énergie d'activation, il est nécessaire de déterminer la vitesse de la réaction à deux températures différentes. Le rapport des vitesses de réaction (donc des constantes de vitesses) fait disparaître le facteur préexponentiel et donne accès à E^\ddagger .

Les valeurs trouvées sont toujours positives sauf dans le cas d'une réaction dont la vitesse diminuerait quand la température augmente. Trois cas existent :

- les réactions enzymatiques dans la zone de température où l'enzyme se dégrade. La vitesse est alors de plus en plus lente quand la température augmente car l'enzyme est de moins en moins actif ;
- certaines réactions de polymérisation qui deviennent réversibles (dépolymérisation) à haute température ;
- le cas de l'oxydation de NO, qui est le seul cas de réaction en une étape. L'équation de la réaction est :



la vitesse est $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

avec : $k = 35$ (en valeur relative) à 0 °C, $k = 17,6$ à 100 °C, $k = 11,3$ à 300 °C.

Loi d'Arrhenius (1859-1927)

Svante Arrhenius proposa pour rendre compte de l'influence de la température sur la constante de vitesse une loi qui s'écrit :

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots 11$$

Où K_0 est une constante appelée facteur de fréquence dont la signification n'apparaît qu'avec le développement de la théorie des collisions ; cette constante est propre à la réaction étudiée.

E_a est une autre constante caractéristique de la réaction appelée d'activation ; elle s'exprime en calorie par moles ou joule par moles.

$$\ln K = -E_a/RT + \ln K_0 \dots\dots\dots 12$$

Cette équation prend la forme d'une droite $y=b+mx$, pour la quelle $\ln K_0$ est l'ordonnée à l'origine, et $-E_a/R$ est la pente, dans un graphique de $\ln K$ en fonction de $1/T$.

Un seul couple de mesure ne permet pas de calculer K_0 ni E_a . Il est indispensable d'avoir au minimum deux couples de mesure K_1 et T_1 d'une part, K_2 et T_2 d'autre part il vient alors :

$$\ln K_1 = -E_a/RT_1 + \ln K_0 \quad \text{et} \quad \ln K_2 = -E_a/RT_2 + \ln K_0$$

$$E_a = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(K_2/K_1) \dots\dots\dots 13$$

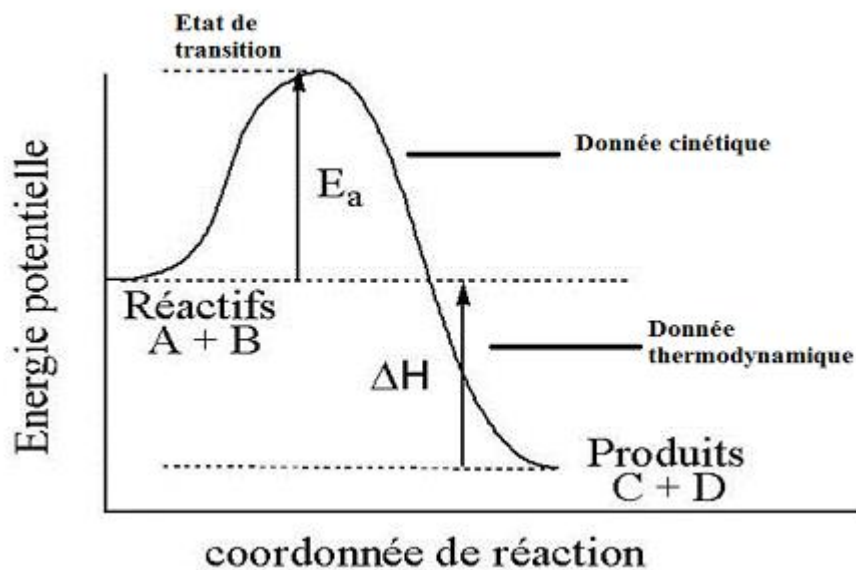


Figure signification de l'énergie d'activation.

Aux extrémités gauche et droite de la figure, l'énergie potentielle est la somme des énergies potentielles respectives des réactifs et des produits. Entre les extrémités, on remarque l'énergie potentielle accrue provoquant de la conversion de l'énergie cinétique en énergie potentielle dans le complexe activé, et cette énergie potentielle additionnelle doit nécessairement être ajoutée à l'énergie potentielle déjà présente dans le système.

Lorsque A et B entrent en collision l'énergie potentielle totale de A+B augmente car l'énergie cinétique de mouvement s'est transformée en énergie potentielle et s'est ajoutée à celle que l'ensemble A+B possède lorsque les molécules A et B sont largement séparées l'une de l'autre.

Le complexe activé représente le maximum d'énergie potentielle obtenue par le système A+B et à partir de ce moment le système peut évoluer dans les deux directions, soit vers les réactifs soit vers les produits.

Remarquez qu'il n'est pas essentiel de considérer que tous les complexes activés se décomposent en produits mais que seuls certains d'entre eux y parviennent.

1.3 Les facteurs cinétiques de la réaction.

1.3.1- Influence de la concentration des réactifs L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations en réactifs sont élevées. La réaction chimique se fait grâce aux chocs entre les molécules réactives. En augmentant leurs concentrations, on augmente la probabilité de chocs, et la réaction est plus grande.

Exemple: cas de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) : Plus la concentration en ion iodure est importante plus la vitesse de la réaction est importante.

1.3.2- Influence de la surface de contact Lorsqu'un des réactifs est un solide, la réaction est plus rapide si le solide présente une grande surface de contact. C'est le cas lorsqu'il est broyé finement. Le fer en poudre rouille plus rapidement qu'un clou. Pour une même quantité de fer.

1.3.3- Influence de la température En général, l'évolution d'un système chimique est plus rapide lorsque sa température augmente. L'élévation de température permet l'augmentation des chocs moléculaires entre réactifs. Ex : la cuisson des aliments dans un cocotte-minute. La température permet parfois de déclencher les réactions : exemple le mélange comburant-combustible est inerte. Il faut un amorçage par élévation de température, c'est le rôle de l'allumette. Une chute de température rapide, permet de ralentir voire d'arrêter les réactions chimiques : - c'est le rôle du réfrigérateur pour la conservation des aliments, le développement des bactéries se voit considérablement atténué. - C'est le rôle de la trempe (refroidissement brutale par un bain de glace) en chimie

1.3.4- Autres facteurs cinétiques La synthèse de la chlorophylle ou de la vitamine D dans l'organisme ne se font qu'avec de la lumière. L'éclairement du milieu réactionnel par une radiation joue le rôle de facteur cinétique. Le solvant dans lequel sont dilués les réactifs influent aussi sur la cinétique de la réaction. (Éthanol plutôt que eau)

Certaines substances, en très faible quantité, n'intervenant pas dans l'équation-bilan d'une réaction chimique, permettent cependant d'augmenter la vitesse de réaction, c'est le cas des catalyseurs. Au contraire un inhibiteur aura pour rôle de stopper ou d'empêcher la réaction.

En catalyse hétérogène c'est surtout l'adsorption chimique qui interviennent et comme elle se fait en couche monomoléculaire c'est le modèle de Langmir que l'on considère, d'après ce modèle la surface est homogène càd que les sites sont thermo équivalent ou encore que la chaleur d'adsorption est constante en fonction de taux de recouvrement.

1.4 Exercices d'application

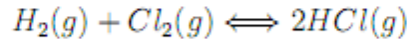
Exercice 1.1

La synthèse du chlorure d'hydrogène est effectuée à partir de 0,75 mol de dihydrogène et de 1,2 mol de dichlore.

- Quelle est la valeur maximale atteinte par l'avancement de la réaction ?
- Quelle est la quantité de chlorure d'hydrogène formé ?
- Quelle serait cette valeur si l'équation stoechiométrique de la réaction était écrite avec des nombres stoechiométriques égaux à la moitié des nombres stoechiométriques précédemment utilisés ?

Solution 1.1

On peut écrire l'équation stoechiométrique de la réaction proposée selon :



Les quantités initiales de réactif sont : $n_i(H_2) = 0,75 \text{ mol}$ et $n_i(Cl_2) = 1,2 \text{ mol}$

A la fin de la réaction, les quantités finales de réactifs et de produit peuvent s'exprimer en fonction

de la valeur finale de l'avancement de réaction (ζ_{max}) :

$$\begin{aligned} n_f(H_2) &= 0,75 \text{ mol} - \zeta_{max} \quad \text{et} \quad n_f(Cl_2) = 1,2 \text{ mol} - \zeta_{max} \quad \text{et} \\ n_f(HCl) &= 2\zeta_{max} \end{aligned}$$

a) Le réactif limitant est celui qui est minoritaire c'est-à-dire celui qui est en moindre grande proportion : ici c'est le dihydrogène dont la quantité initiale est inférieure à celle du dichlore

alors qu'elle devrait lui être égale (puisque leurs nombres stoechiométriques sont égaux).

Si la réaction est totale, le réactif limitant est épuisé le premier : la réaction s'arrête nécessairement

(il ne reste plus que du dichlore). On peut alors écrire :

$$n_f(H_2) = 0,75 \text{ mol} - \zeta_{max} = 0$$

On en déduit :

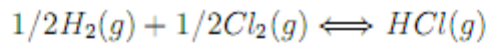
$$\zeta_{max} = 0,75 \text{ mol}$$

b) La quantité de chlorure d'hydrogène formé est donc :

$$n_f(HCl) = 2\zeta_{max} = 1,50 \text{ mol}$$

c) Réécrivons l'équation stoechiométrique de la réaction avec des nombres stoechiométriques

égaux à la moitié des précédents :



Les quantités finales de réactif s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} n_f(H_2) &= 0,75\text{mol} - 1/2\zeta_{\max} = 0 & n_f(Cl_2) &= 1,2\text{mol} - 1/2\zeta_{\max} = 0 \\ n_f(HCl) &= \zeta_{\max} = 0 \end{aligned}$$

On a donc :

$$\zeta_{\max} = 1,50\text{mol}$$

La valeur de ζ_{\max} dépend de la valeur des nombres stoechiométriques

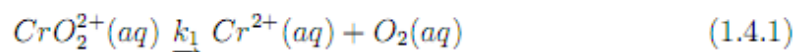
La quantité de chlorure d'hydrogène formé s'écrit dans ces conditions :

$$n_f(HCl) = \zeta_{\max} = 1,50\text{ mol}$$

La mesure de la quantité de chlorure d'hydrogène formé (1,50 mol) ne dépend pas de la valeur des nombres stoechiométriques.

Exercice 1.2

Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298\text{ K}$) :

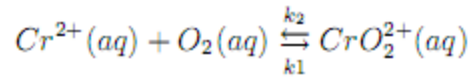


La réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. À l'instant $t_1 = 10^3 s$ la concentration en ion CrO_2^{2+} est : $[CrO_2^{2+}]_{t_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1}$.

- 1) Quel est l'ordre de cette réaction ?
- 2) Calculer la concentration initiale en CrO_2^{2+} ?
- 3) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, en secondes, pour la réaction (1).
- 4) Dans une deuxième expérience on effectue, dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298K$) :

Solution 1.2

de la réaction suivante :



- 1) L'unité de $k(s^{-1})$ nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 1
- 2) Soit C_0 la concentration initiale de CrO_2^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (1). Si la réaction suit une cinétique d'ordre 1 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de CrO_2^{2+}) s'écrit :

$$V_1 = -\frac{dC}{dt} = k_1 C$$

En intégrant cette équation, on peut écrire :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$
$$Cr^{2+}(aq) + O_2(aq) \xrightleftharpoons[k_2]{k_3} CrO_2^{2+}(aq)$$

Les conditions initiales sont : $[Cr^{2+}]_0 = [O_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $k_2 = 1,6 \cdot 10^8 mol^{-1}.L.s^{-1}$. Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $t_{1/2}$, en secondes.

5) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2), déterminer la constante d'équilibre k_3

$$k_3 = \frac{[CrO_2^{2+}]}{[Cr^{2+}][O_2]}$$

soit :

$$[CrO_2^{2+}]_0 = C_0 = \frac{C_1}{\exp(-k_1 t_1)} = 1,926 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1}$$

3) Pour une cinétique d'ordre 1 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ avec, ici : $\alpha = 1$ et $k = k_1$.

D'où :

$$t_{1/2} = \ln 2 k_1 = 2773 s$$

4) La réaction (2) est la réaction inverse de la réaction (1). Soit C_0 la concentration initiale de Cr^{2+} et C sa concentration instantanée au cours de la réaction (2).

- L'unité de $k(mol^{-1}.L.s^{-1})$ nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 2
- Les réactifs sont initialement en proportions stoechiométriques :

$$C_0 = \frac{[Cr^{2+}]_0}{1} = \frac{[O_2]_0}{1}$$

ils le sont donc à chaque instant :

$$\forall t \quad C = [Cr^{2+}] = [O_2]$$

• Si la réaction suit une cinétique d'ordre 2 la vitesse de la réaction (qui s'identifie avec la vitesse de disparition de Cr^{2+}) s'écrit :

$$V_2 = -\frac{dC}{dt} = k_2[Cr^{2+}]^p[O_2]^q = k_2C^{p+q} = k_2C^2$$

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} = k_2 \int_0^t dt \longrightarrow \text{soit } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2t$$

• Au temps

$$t = t_{1/2} : C = C_0/2 \quad \text{donne} \quad t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = 4,17 \cdot 10^{-5}$$

5) La réaction (3) résulte des deux réactions (1) et (2) se faisant en sens inverses. Bien comprendre : C'est un équilibre lorsque les 2 réactions ont la même vitesse, donc lorsque

$$V_1 = V_2$$

Donc :

$$V_1 = k_1[CrO_2^{2+}] = V_2 = k_2[Cr^{2+}][O_2]$$

$$k_3 = \frac{[CrO_2^{2+}]}{[Cr^{2+}][O_2]} = \frac{k_2}{k_1} = 6,4 \cdot 10^{11}$$

Exercice 1.3

Le toluène est le solvant ($M = 92g.mol^{-1}$; masse volumique $0,866 Kg.L^{-1}$). on suit la disparition du chlore en fonction du temps; l'ordre par rapport au chlore est 1. la concentration initiale en chlore est de $0,1 mol.L^{-1}$, celle du chlorure stannique est de $0,001 mol.L^{-1}$.

on a noté les résultats suivants :

| | | | | | |
|------------------------|-----|------|-----|-----|-----|
| t °C | 5,5 | 15 | 26 | 35 | 42 |
| t _{1/2} (min) | 20 | 11,8 | 7,5 | 5,1 | 3,7 |

calculer l'énergie d'activation de la manière la plus direct possible.
on calcule k à partir de la relation suivante

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

| | | | | | |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T (°C) | 5,5 | 15 | 26 | 35 | 42 |
| 1/T (1/K) | 3,59E-03 | 3,47E-03 | 3,34E-03 | 3,25E-03 | 3,17E-03 |
| t _{1/2} (min) | 20 | 11,8 | 7,5 | 5,1 | 3,7 |
| k | 0,03 | 0,06 | 0,09 | 0,14 | 0,19 |
| ln K | -3,51 | -2,81 | -2,41 | -1,97 | -1,66 |

On trace la courbe $\ln k = f(1/T)$ et on effectue une régression linéaire

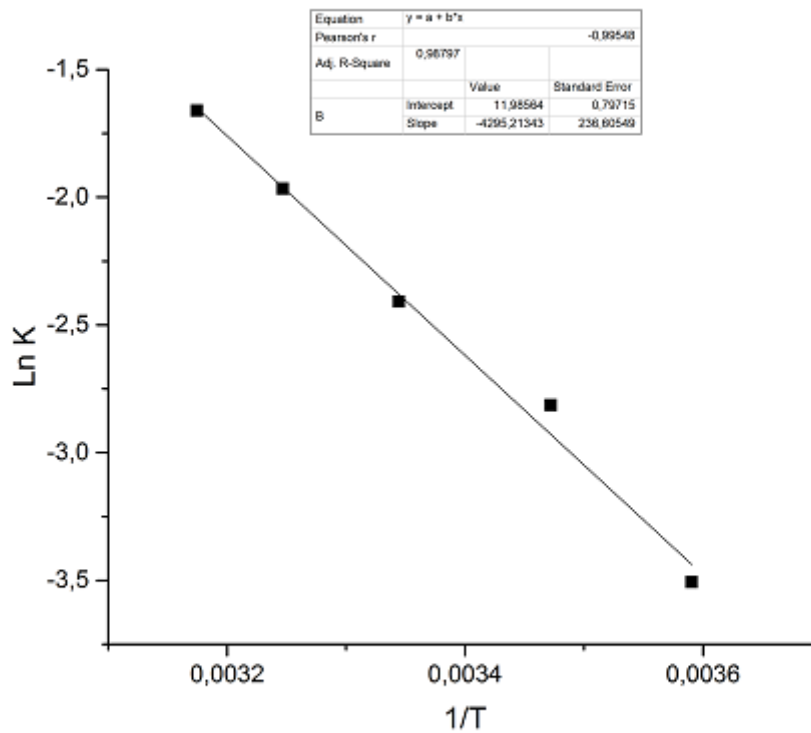


FIG. 1.4.1 – Courbe linéaire de la loi d'Arrhenius

- La droite obtenue a pour coefficient directeur E_a/R et pour ordonnée a l'origine $\ln K_0$:

Le coefficient directeur de la droite permet donc de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction

$$\begin{aligned} -\frac{E_a}{R} &= -4295,21 \\ E_a &= 4295,21 * 1,987 = 8,53 \text{ Kcal.mol}^{-1} \\ E_a &= 4295,21 * 8,314 = 35,71 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'ordonnée à l'origine permet de déterminer K_0

$$\begin{aligned} \ln K_0 &= 11,98 \\ K_0 &= 1,59.10^{+5} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Chapitre 2

Adsorption

2.1 Définition :

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature.

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

À titre d'exemple, nous donnons les enthalpies de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé :

- liquéfaction normale $\Delta H = - 1360$ kcal/mol
- adsorption physique $\Delta H = - 2000$ kcal/mol
- adsorption chimique $\Delta H = - 3500$ kcal/mol

2.2 Les deux types d'adsorption

Il faut tout de suite distinguer chimisorption et physisorption. Les deux phénomènes sont très différents, cependant comme dans toute classification, il y a des cas limites.

2.2.1 Origine des forces d'adsorption

Physisorption

La physisorption entre dans le cadre des interactions qui font intervenir les forces de dispersion de London et éventuellement des forces liées aux polarités permanentes. Des calculs ont été effectués pour différents cas tenant compte des forces d'attraction et de répulsion. On obtient un bon ordre de grandeur des énergies mises en jeu pendant l'adsorption.

Chimisorption

En chimisorption, on peut rencontrer tous les types de liaisons chimiques : ioniques, covalentes et par transfert de charge. Parfois les propriétés massiques du solide suffisent pour expliquer la liaison. Souvent au contraire, on ne doit tenir compte que des propriétés superficielles. On a réussi à faire quelques évaluations de chaleurs d'adsorption à partir des énergies de rupture de liaison.

2.2.2 Chaleur d'adsorption

L'adsorption est généralement un phénomène spontané qui se produit avec diminution de ΔG l'enthalpie libre du système :

Le terme ΔS est très généralement négatif puisqu'on va dans le sens désordre à ordre. Si on veut que ΔG soit négatif, il faut donc que ΔH , l'enthalpie de la transformation état gazeux à état adsorbé, soit négative. Le processus d'adsorption est exothermique. cependant, comme il n'y a pas d'ambiguïté, on utilise souvent le terme « chaleur d'adsorption » sans lui donner de signe.

Physisorption

La physisorption fait intervenir des forces analogues à celles qui provoquent la condensation des liquides. D'ailleurs, s'il existe une tension de vapeur saturante pour l'adsorbat à la température d'adsorption, on ne peut faire croître indéfiniment la pression : quand P atteint cette pression saturante P_0 , la quantité adsorbée devient infinie. La couche d'adsorption est le liquide. La chaleur d'adsorption est alors la chaleur latente de condensation. A basse pression, la chaleur d'adsorption peut être bien plus grande, mais on doit toujours la comparer à la chaleur latente de condensation. Le passage de l'état adsorbé à l'état liquide montre que la physisorption est multicouche. Des molécules s'adsorbent sur la surface, mais de nouvelles molécules se fixent sur l'adsorbat. La valeur de la chaleur d'adsorption ne suffit pas à caractériser une physisorption, les chaleurs latentes ont en effet des valeurs très variables selon les composés.

Chimisorption

la chimisorption correspond à l'établissement d'un lien direct entre la molécule adsorbée et la surface : l'adsorption est monocouche. Les chaleurs de chimisorption sont en général élevées ; elles varient selon le recouvrement de la surface.

2.2.3 Applications

Les applications des deux types d'adsorption sont extrêmement différentes.

Le tableau résume ce qui vient d'être dit.

| Adsorption | | |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Chimisorption | | Physisorption |
| Utilisation de l'adsorption | | |
| Catalyse hétérogène | | Interface et texture |
| Calcul d'appareillage | | adsorbants |
| Caractéristique de l'adsorption | | |
| Liaisons | Affinité chimique | Van der waals |
| | Spécifique | Passage d'un adsorbant à un autre |
| Energies | Fortes-monocouches | Faible-multicouches |
| Vitesses | activées | Non activées |
| Emplois | Réaction chimique | Séparation connaissance des solides |

2.3 Equilibres d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

2.3.1 Modes des representation

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentations de l'équilibre :

- *Isothermes* où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante
- *Isobares* qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbant dans la phase gazeuse.
- *Isostères* qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.

2.3.2 Isothermes

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux :

-type I: c'est le type de LANGMUIR (1916). La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(P/P_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbant et en adsorption chimique.

Remarque: P: Représente la pression partielle ; P_0 : Tension de vapeur du soluté, et P/P_0 : Activité ou saturation relative du soluté.

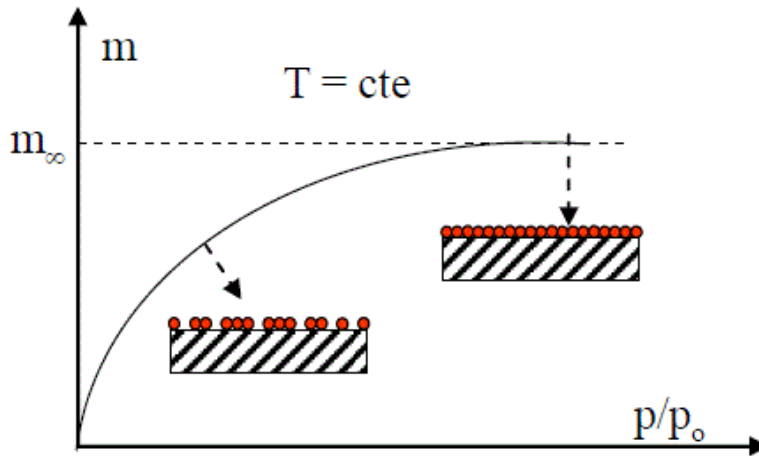


Fig 2.3.1 – Type I isotherme

-type II : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = f_i$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie

-type III : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers f_i . Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbant.

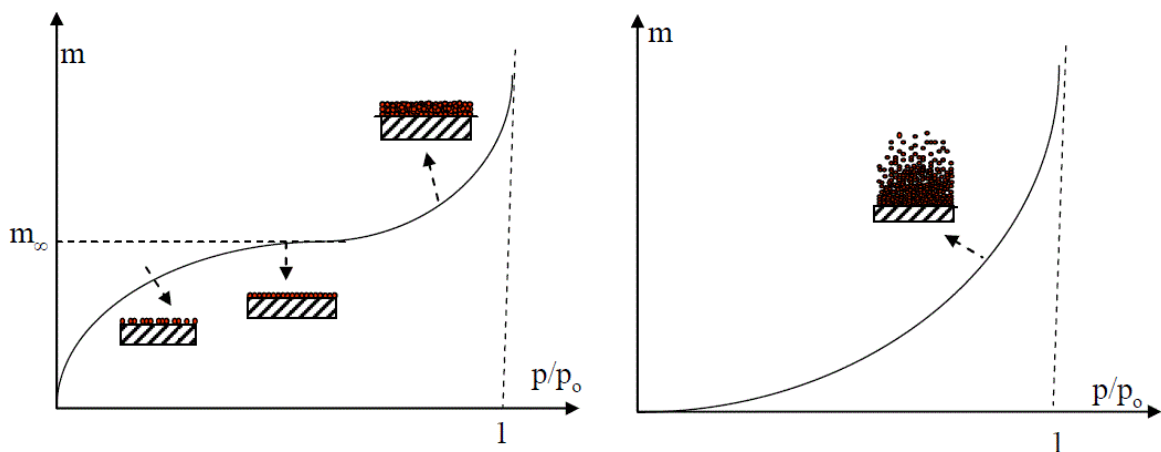


Fig 2.3.2 –Type II et III

-type IV : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type II mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = f_i$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

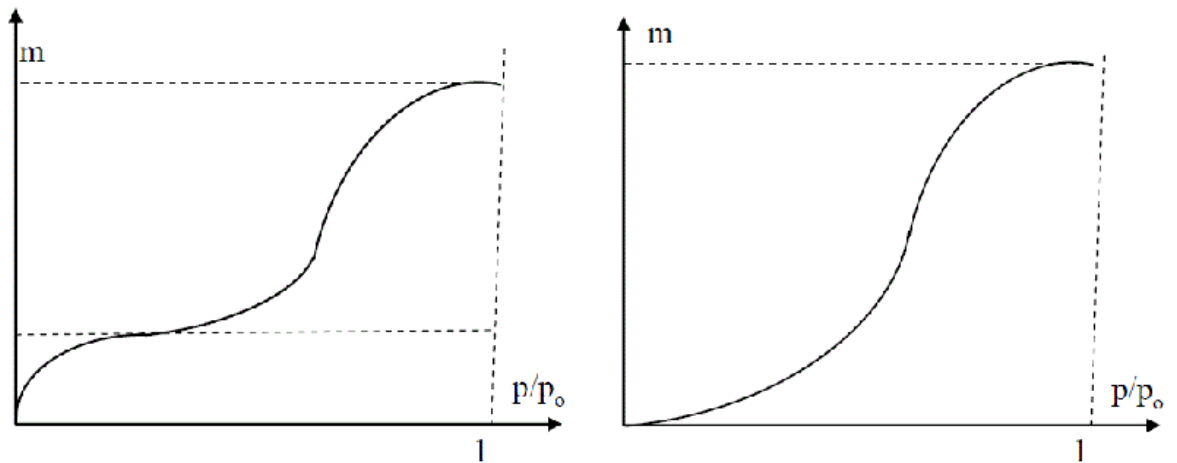


Fig 2.3.3 – Type IV et V

2.3.3 Isotherme de I. LANGMUIR (1916)

Moyennant les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
 - Tous les sites sont identiques.
 - Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
 - L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface
- LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

Il a établi une équation de la forme

$$V = V_m \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \frac{1}{P} \quad (2.3.1)$$

La valeur de V_m correspond au recouvrement par une couche monomoléculaire de gaz toute la surface accessible du solide; b est appelé coefficient d'adsorption; P : est la pression du gaz.

On vérifie la relation de Langmuir en représentant $1/V$ en fonction de $1/P$; la droite obtenue valide l'équation ; son ordonnée à l'origine permet de calculer V_m et sa pente donne la valeur de b . Le nombre de molécule de gaz adsorbé est déduit de V_m par la relation suivante :

$$n = \frac{PNV_m}{RT} \quad (2.3.2)$$

N : nombre d'Avogadro.

La surface (S) est obtenue en multipliant ce nombre par la surface moyenne occupée par une molécule σ , à cette température :

$$S = n\sigma \quad (2.3.3)$$

Cette surface σ est calculée à partir des caractéristiques de la molécule gazeuse. La surface spécifique est la surface du solide ramenée à l'unité de la masse solide:

$$A = \frac{S}{m} = \frac{n\sigma}{m} \quad (2.3.4)$$

m est la masse de l'échantillon de catalyseur utilisé.

2.3.4 Isotherme de S. Brunauer, P.H Emmett et E. Teller (BET)

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.3.5)$$

P est la pression du gaz ; P₀ sa pression de liquification à la température de l'expérience; P/P₀ est donc la pression réduite (P_r) :

$$\frac{P_r}{V(1 - PR)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot P_r \quad (2.3.6)$$

Vest le volume adsorbé sous la pression P

V_m est le volume adsorbé correspondant à une seule couche des molécules recouvrant totalement la masse de solide mis en jeu

C est une constante propre à ce système étudié.

La vérification de cette théorie à représenter la variation du premier terme P/V (P₀ - P) en fonction de P/P₀ ; la droite obtenue permet, en combinant pente et ordonnée à l'origine; de calculer V_m et éventuellement la constante C.

Notons que l'équation de B.E.T., pour un nombre n fini de couches, s'écrit sous la forme

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{1 - \frac{P}{P_0}} \left[\frac{1 - (n + 1) \left(\frac{P}{P_0}\right)^n + n \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}}{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} - C \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}} \right] \quad (2.3.7)$$

Si C > 1 et n = 1 : on obtient une isotherme de type 1

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{1 + C \frac{P}{P_0}} \quad (2.3.8)$$

C > 1 et n > 1 : on obtient une isotherme de type 2

C < 1 et n > 1 : une isotherme de type 3

Hystérésis, loi de Kelvin

L'isotherme de BET donne des résultats corrects des pressions réduites (P_r) inférieures à 0,5 ; au-delà ; les phénomènes de condensation dans les cavités du solide entraînent des perturbations ; en effet, la loi de Kelvin montre qu'il y a condensation (ou liquéfaction) à une pression P inférieure à la pression de liquéfaction P_0 lorsque la surface du liquide au lieu d'être plane présente la forme d'un ménisque de rayon de courbure r ; P et P_0 sont liés par la relation :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (2.3.9)$$

où γ est la tension superficielle de liquide, V_m son volume molaire, T la température en Kelvin

Cette liquéfaction "anticipée" se produit notamment dans les cavités du solide désignées par le terme de pores.

Lorsque la pression du gaz est abaissée, la courbe de désorption ne se superpose pas à celle d'adsorption : dans les pores, la vaporisation est retardée, il y a hystérésis.

2.3.5. Diamètre des pores - Porosité d'une solide

La géométrie des pores n'est pas accessible directement : le microscope électronique ne permet d'observer qu'une cavité à la fois ; comme ces défauts de surface sont très irréguliers, les mesures reposent sur deux hypothèses grossières : les pores d'un échantillon donné ont tous le même diamètre et la même profondeur.

Méthode de Gurrich

Mesure du volume des pores. Pycnométrie à l'hélium et au mercure. La méthode au mercure est la plus utilisée ; elle consiste à mesurer le volume occupé par une masse m de solide par déplacement du volume V_1 de gaz d'hélium d'une part, du volume V_2 de mercure d'autre part. L'hélium gaz monoatomique faible, donc de volume atomique très petit, pénétrera dans la quasi-totalité des pores, tandis que le mercure, atome de volume plus élevé ne le pourra pas. Le volume V_2 est donc plus grand que V_1 et la différence $V_2 - V_1$ représente le volume des pores. En appelant d le diamètre, h la profondeur et n le nombre de pores, la différence $V_2 - V_1$ est égale à :

$$V_2 - V_1 = \frac{\pi d^2 h n}{4} \quad (2.3.10)$$

Comme la surface mesurée pour la même masse de solide est égale pratiquement à la surface interne des pores, soit $\Pi d h n$, la valeur de d est

$$\frac{V_2 - V_1}{A} = \frac{\pi d^2 h n}{4\pi d h n} = \frac{d}{4} \quad (2.3.11)$$

$$d = 4(V_2 - V_1)/A \quad (2.3.12)$$

Si la porosité est due à des mésopores cylindriques, l'expression mathématique reliant le diamètre moyen d (nm) des pores au volume et à la surface des pores est la suivante :

V = volume mésoporeux (mJ.g^{-1})

A = surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

Avec une approche similaire, si la porosité est engendrée par un agrégat de sphères, l'expression mathématique suivante nous renseignera sur le diamètre moyen des sphères d (μm) :

$$d = \frac{6}{S_p}$$

S = surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

ρ = masse volumique du matériau (g.cm^{-3})

Il faut garder à l'esprit que les résultats donnés par ce type de méthode sous-entendent que les particules ou les pores sont uniformes. Dans le cas contraire il s'agira d'une évaluation moyenne.

La porosité d'un solide est égale au rapport entre le volume occupé par les pores et le volume apparent d'une masse m de solide :

$$\varphi = \frac{V_2 - V_1}{V_2} = \frac{1 - V_1}{V_2} \quad (2.3.13)$$

φ s'exprime aussi en fonction des masses volumiques. Si ρ est la masse volumique vraie et ρ' la masse volumique apparente, la relation devient :

$$\varphi = 1 - \frac{\rho}{\rho'} \quad (2.3.14)$$

2.3.6 Surfaces non uniformes

Voyons maintenant très rapidement les modèles proposés par Temkin et Freundlich

Modèle de Temkin

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le taux de recouvrement. Adoptons, comme le veut la coutume, la notion :

$$Q_\epsilon = -\Delta H_\epsilon \quad (2.3.15)$$

Q_ϵ : est la chaleur d'équilibre d'adsorption et ΔH_ϵ , l'enthalpie d'adsorption on a donc :

$$Q_\epsilon = Q_{\epsilon 0}(1 - \alpha\theta) \quad (2.3.16)$$

Avec

$Q_{\epsilon 0}$ = chaleur d'adsorption quand $\Theta = 0$

ainsi :

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)P} = \lambda = A e^{\frac{Q_\epsilon}{RT}} \quad (2.3.17)$$

Soit:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = P A e^{\frac{Q_{\epsilon 0}(1 - \alpha\theta)}{RT}}$$

et si l'on pose

$$Ae^{\frac{Q_{e0}}{RT}} = A_0$$

On obtient

$$\ln P + \ln A_0 = \frac{Q_{e0}\alpha\theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (2.3.18)$$

on peut comparer l'importance des deux termes du deuxième membre de cette égalité. le terme αQ_{e0} étant grand devant RT (chimisorption), si le recouvrement est "moyen", on pourra négliger

$$\ln \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad \text{on obtient donc :}$$

$$\Theta = \frac{RT}{Q_{e0}\alpha} \ln A_0 P = B \ln A_0 P \quad (2.3.19)$$

Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a une origine purement empirique. On a trouvé qu'un certain nombre d'isothermes d'adsorption de type I se représentaient bien par la forme:

$$q = bp^{1/2}$$

on peut trouver cette isotherme en supposant une distribution de sites particulière du type :

$$n_i = n_0 e^{Q_i/Q_{e0}}$$

En sommant les n_i et pour de faibles valeurs de Θ , on peut justifier la formule :

$$\ln \Theta = \frac{RT}{Q_{e0}} \ln A + \frac{RT}{Q_{e0}} \ln P \quad (2.3.20)$$

et on peut facilement vérifier que le modèle est suivi en traçant $\ln q = f(\ln P)$

On obtient une droite pour chaque isotherme. De plus, ces droites convergent en un point : $q = q_M$

Il est évident que les valeurs de q supérieures à prendre en considération.

L'isotherme de Freundlich représente certaines chimisorption, mais aussi certains types d'adsorption physique. C'est une autre forme de l'équation de Dubinin représentant des solides microporeux que l'on étudiera plus loin. À signaler enfin que la même représentation de Freundlich convient pour les adsorptions dissociatives.

2.4 Exercices d'application

Exercice 2.1 surface réelle d'un gel de silice

À partir de l'isotherme de B.E.T. Calculer la surface réelle d'un gel de silice à l'aide des résultats expérimentaux suivants :

| | | | |
|---------------------|------|------|-------|
| VN2 ml/g | 96,6 | 110 | 121,3 |
| P mmHg | 44,6 | 81,7 | 119,1 |
| P ₀ mmHg | 801 | 801 | 801 |

Faire un premier calcul en supposant que $C - 1$ est peu différent de C , puis faire un calcul plus précis et comparer

La surface occupée par une molécule de N_2 à cette température : $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

Solution 2.1

on trace la courbe $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f(P/P_0)$

On calcule avec $C - 1 \Rightarrow V_m = 110,66 \text{ cm}^3 \Rightarrow A = 1782 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

$C - 1 \simeq C \Rightarrow V_m = 112,2 \text{ cm}^3 \Rightarrow A = 1818 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Exercice 2.2 Adsorption du butane

L'adsorption physique du butane est suivie à 0°C en mesurant le volume de gaz adsorbé ramené à 1 atm. Sur un échantillon de 6,602 g de TiO_2 .

| | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|-------|
| P mmHg | 53 | 85 | 137 | 200 | 328 | 570 |
| V mL | 2,94 | 3,82 | 4,85 | 5,89 | 8,07 | 12,65 |

- Calculer le volume de butane (V_m) nécessaire pour recouvrir par une couche monomoléculaire de TiO_2
- Calculer le constante C de l'isotherme de B.E.T pour cette expérience
- Quelle est la surface spécifique de cet échantillon ?
- Déterminer le diamètre moyen des grains d'oxyde de titane, en supposant que l'échantillon est constitué de particules sphériques

Données : Pression de liquéfaction du butane à 0°C : 777 mmHg . Surface occupée par une molécule de butane : $32,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$; masse volumique de $TiO_2 = 4,26 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

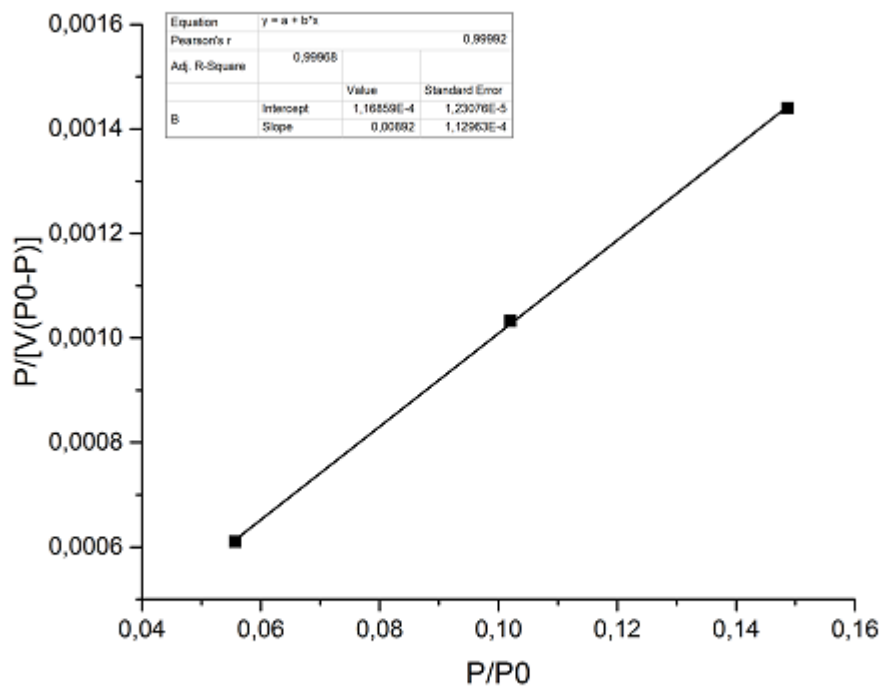


FIG. 2.4.1 – Transformation linéaire de BET

Solution 2.2

on trace la courbe $\frac{P}{V(P_0-P)} = f(P/P_0)$

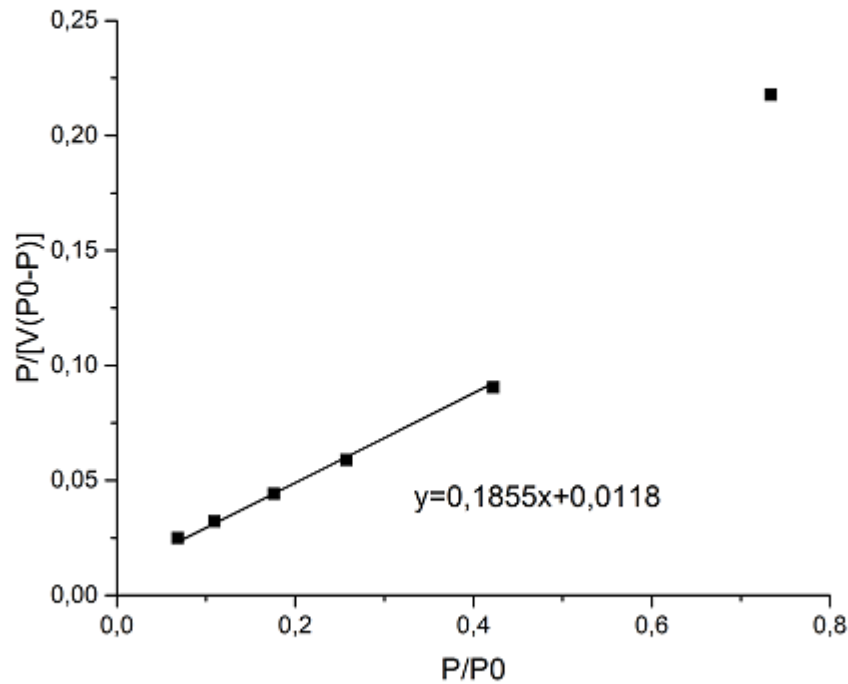


FIG. 2.4.2 – Courbe linéaire de BET

le volume de butane nécessaire pour recouvrir par une couche monomoléculaire de TiO_2 est $V_m = 5,1 \text{ mL}$ et $C = 16,61 \text{ mmHg}$
la surface spécifique

Le nombre de molécule de gaz adsorbé est déduit de V_m par la relation

$$n = \frac{PV_m N}{RT}$$

avec N est le nombre Avogadro $N = 6,023 \cdot 10^{+23}$

$$n = \frac{1,022 * 5,1 \cdot 10^{-3} * 6,023 \cdot 10^{+23}}{0,0821 * 273} = 1,4 \cdot 10^{+20} \text{ molécule}$$

la surface moyenne occupée par une molécule

$$S = n\sigma = 1,4 \cdot 10^{+20} * 32,1 \cdot 10^{-20} = 44,95 \text{ m}^2$$

la surface spécifique

$$A = \frac{S}{m} = \frac{44,95}{6,602} = 6,81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

le diamètre moyenne des grain d'oxyde de titane en supposant que l'échantillon est constitué de particules sphériques

Avec une approche similaire, si la porosité est engendrée par un agrégat de sphères, l'expression mathématique suivante nous renseignera sur le diamètre moyen des sphères d (μm) :

$$d = \frac{6}{S\rho}$$

S = surface spécifique (m^2/g)

ρ = masse volumique du matériau (g/cm^3)

avec

$$d = \frac{6}{6,81 * 4.26} = 0,20 \mu m$$

Exercice 2.3 Aire spécifique d'un catalyseur $Fe - Al_2O_3$

On a étudié l'adsorption de l'azote à $-195,8^\circ C$ par un catalyseur $Fe - Al_2O_3$ utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. les résultats obtenus sont consigne dans le tableau ci-dessous donnant le volume de gaz adsorbé V (en $Cm^3 CNTP$) en fonction de la pression P de gaz à la surface de l'adsorbant (en $mmHg$).

| | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P | 8 | 30 | 50 | 102 | 130 | 148 | 233 | 258 | 320 | 442 | 480 | 507 |
| V | 103 | 116 | 130 | 148 | 159 | 163 | 188 | 198 | 221 | 270 | 294 | 316 |

Calculer l'aire spécifique de cet échantillon (en $m^2.g^{-1}$) sachant que :

- Lamasse d'adsorbant est de $50,4g$
- La tension de vapeur de l'azote à $-195,8^\circ C$ est $P_0 = 1atm$
- La masse volumique de l'azote liquide à $195,8^\circ C$ est $\rho = 808 kg.m^3$ (surface occupée par une molécule d'azote à cette temérature : $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$)

Solution 2.3

on trace la courbe $\frac{P}{V(P_0-P)} = f(P/P_0)$

penste et ordonnée à l'origine nous donnent : $V_m = 133 cm^3$ pour $50g$ soit $2,66 mL.g^{-1}$ et l'on l'aire spécifique : $A = 11,5 m^2.g^{-1}$

Exercice 2.4 Adsorption de l'hydrogène sur le germanium

On a déterminé les isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur un film de germanium à trois température. Le tableau ci-dessous donnent les résultats expérimentaux : volume adsorbé V ($cm^3 CNTP$) en fonction de la pression P ($mmHg$).

| T= 278 °C | | T= 318 °C | | T= 348 °C | |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| V | P | V | P | V | P |
| 0,0226 | 0,084 | 0,0214 | 0,25 | 0,0131 | 0,189 |
| 0,0353 | 0,219 | 0,0322 | 0,599 | 0,015 | 0,25 |
| 0,0439 | 0,356 | 0,0407 | 1 | 0,0214 | 0,527 |
| 0,0629 | 0,815 | 0,0465 | 1,346 | 0,0288 | 1 |
| 0,0685 | 1 | 0,0581 | 2,25 | 0,0418 | 2,25 |

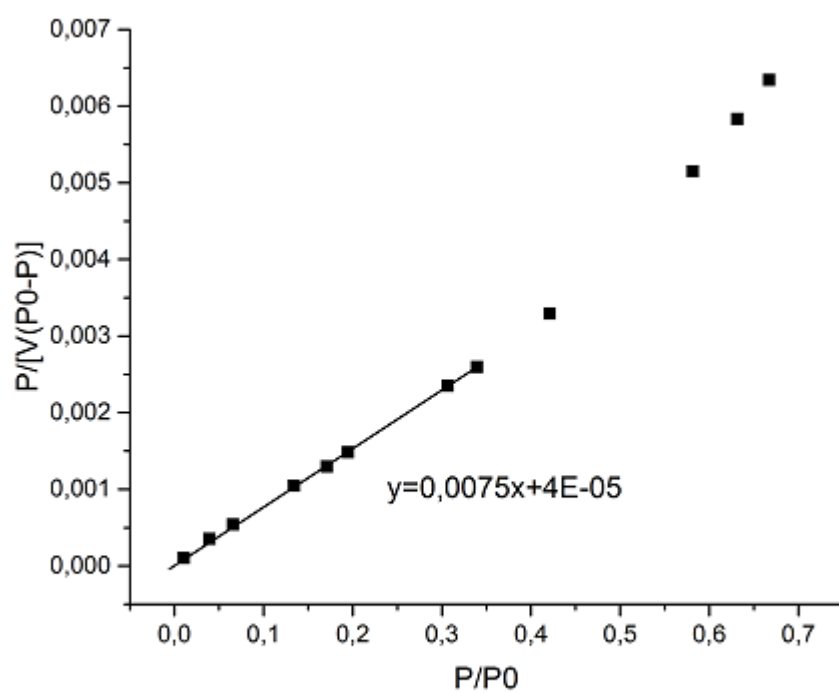
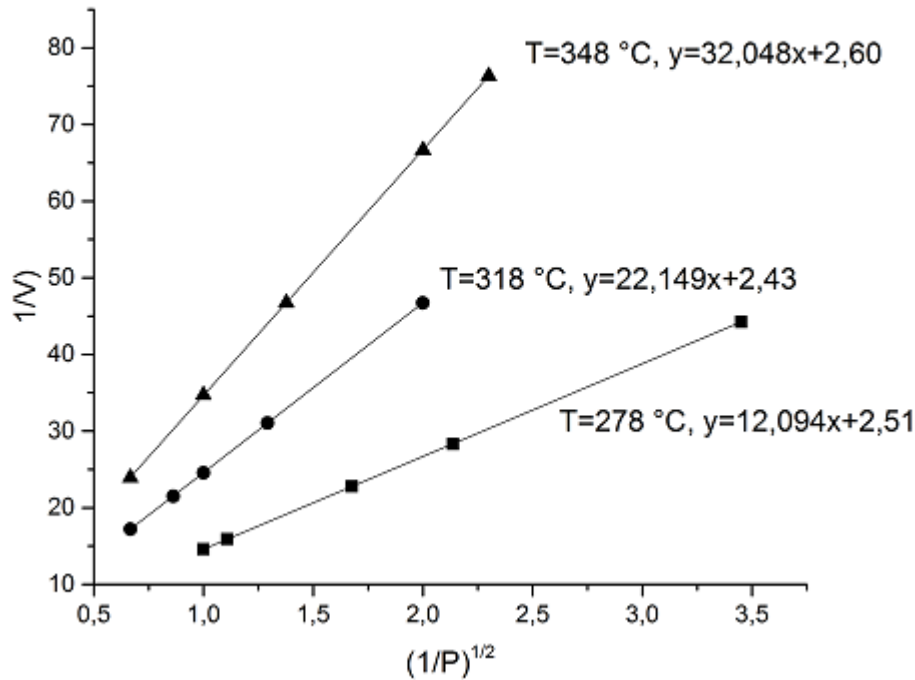


FIG. 2.4.3 – Courbe linéaire de B.E.T



On sait plus que, si on met un mélange d'hydrogène et de deutérium au contact du germanium.

On demande de discuter les représentations par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

1. Calculer le volume maximal adsorbé (saturation).
2. Calculer la chaleur isostérique d'adsorption pour un taux de recouvrement ($\theta = 0,076$).

Solution 2.4

Les réactions possibles entre H_2 et D_2 font penser qu'une dissociation appréciable existe. On essaie donc le modèle de Langmuir avec dissociation. Si on porte $1/V = f(1/P)^{1/2}$ on obtient des droites donnant toutes la même valeur $V_m = 0,4\text{ mL}$

FIG. 2.4.4 – Représentation de Langmuir avec dissociation à trois températures

On en tire aussi les valeurs de b à chaque température :

| $T\text{ °C}$ | 278 | 318 | 348 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $b\text{ (mmHg}^{-1}\text{)}$ | $4,30 \cdot 10^{-3}$ | $1;20 \cdot 10^{-2}$ | $6,60 \cdot 10^{-2}$ |

On peut tracer $\ln b = f(1/T)$ on obtient une bonne droite

d'où

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T}$$

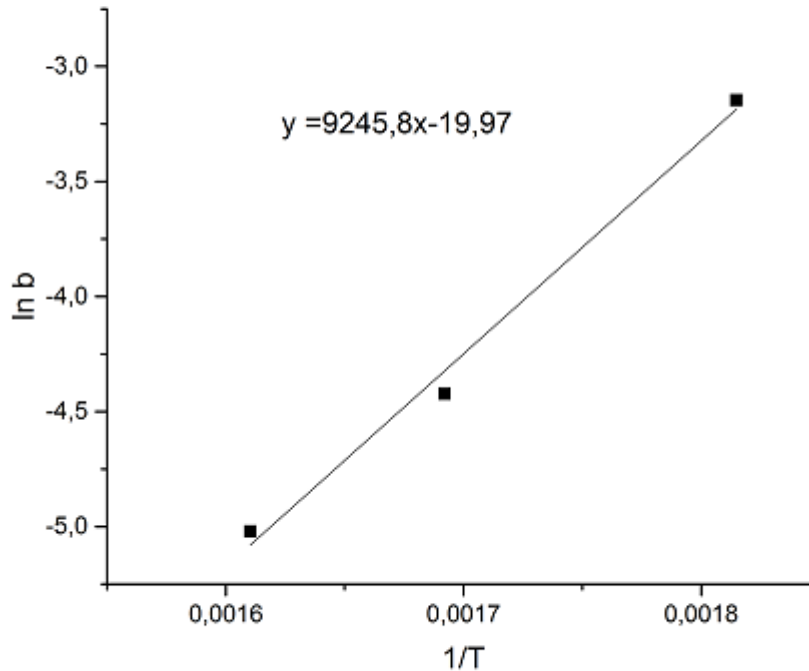


FIG. 2.4.5 - Variation de b avec la température

donc

$$\Delta H = -76,9 \text{ KJ.mol}^{-1} = 18,49 \text{ KCal.mol}^{-1}$$

Cependant on ne peut pas en tirer la valeur du volume maximal adsorbé par le point de convergence de ces droites. Si on utilise la valeur V_m déterminée par le modèle de Langmuir, on peut calculer le volume V correspondant à un taux de recouvrement $\theta = 0,076$: on trouve $V_m = 0,0304 \text{ cm}^3$. On obtient une bonne droite et la valeur de la chaleur d'adsorption qui en découle est très voisine de celle calculée précédemment : $\Delta H = -83,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Les autres ont signalé qu'en prenant une gamme bien plus large, seul le modèle de Freundlich convenait (il est susceptible de représenter une adsorption avec dissociation). Les droites de Freundlich convergent alors en donnant une valeur du volume maximal : $V_m = 0,4 \text{ cm}^3$.

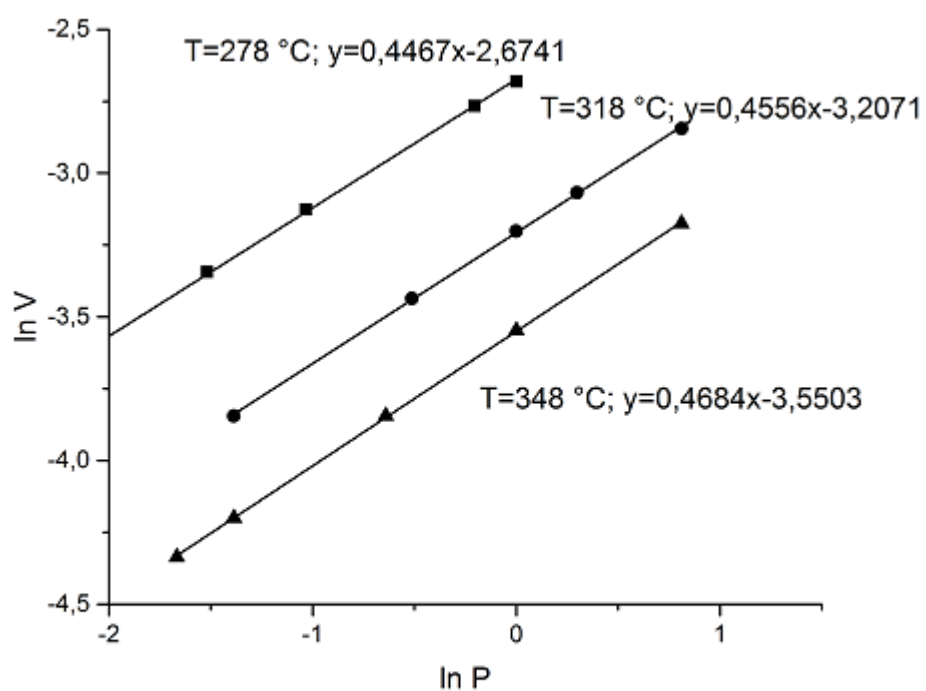
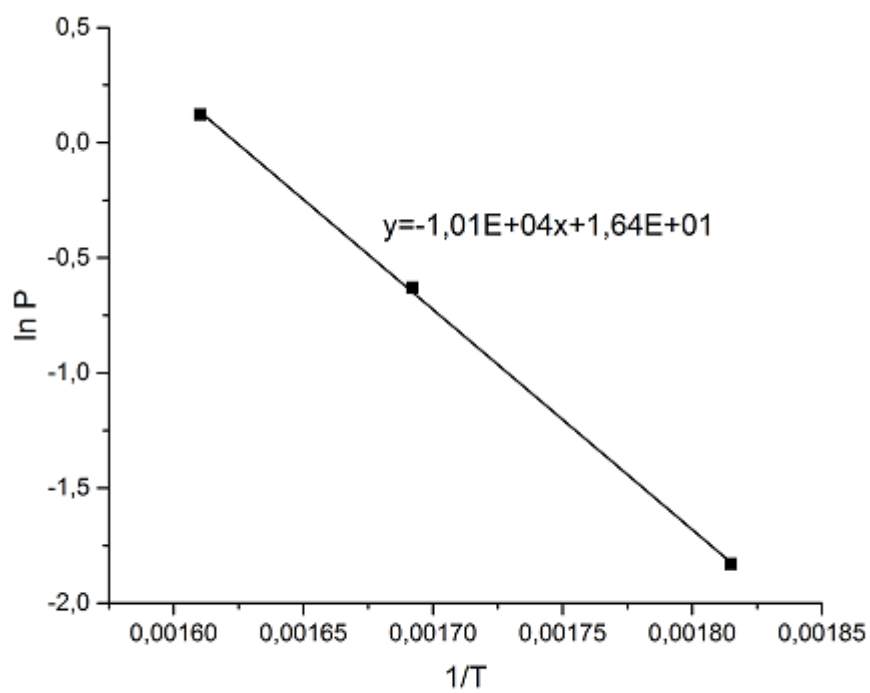


FIG. 2.4.6 – Représentation Freundlich



variation de P en fonction de T avec un volume de 0,034 cm³

Un échantillon de 8,01g de glaucosil est par adsorption de l'azote à 77K. On a obtenu les résultats suivant :

| | | | | | | | | |
|------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (mmHg) | 6 | 25 | 140 | 230 | 285 | 320 | 430 | 505 |
| V ml (TPN) | 61 | 127 | 170 | 197 | 215 | 230 | 277 | 395 |

A 77K, l'azote bout sous pression normal de 760 mmHg. Déterminer la surface spécifique de cet échantillon en $m^2.g^{-1}$.

Surface occupée par une molécule d'azote : $16,2.10^{-20}m^2$

Solution 2.5 $S = 274 m^2.g^{-1}$

Deux catalyseurs de craquage à base de silice et d'alumine ont la caractéristique suivant

| | 1 | 2 |
|---------------------------------------|-------|-------------------------------|
| masse volumique apparente $g.mL^{-1}$ | 1,126 | 0,962 (par déplacement de Hg) |
| masse volumique réelle $g.mL^{-1}$ | 2,37 | 2,37 (par dépalcement de Hg) |
| Surface $m^2.g^{-1}$ | 467 | 372 |

les surfaces ont été déterminées par la méthode de B.E.T.

Claculer le rayon moyen de chaque pore dans chaque échantillon ; conclusion.

Solution 2.6 $r_1 = 20.10^{-10} m$ $r_2 = 33.10^{-10} m$

Chapitre 3

Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

3.1 Introduction

En cinétique formelle les équations de vitesse sont relative a des concentrations, des pressions, on atouts grandeurs directement reliés à la concentration. En cinétique hétérogène, la vitesse est fonction de la concentration en phase adsorbé. Le problème est de trouver une relation entre la concentration en phase adsorbé et celle en phase homogène. Cette relation nous y donné par les isotherme d'adsorption.

3.2 Analyse du cycle catalytique

3.2.1 Différentes étapes du cycle catalytique

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

- 1– transfert des réactifs vers la surface du solide;
- 2– adsorption des réactifs sur le catalyseur;
- 3– interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;
- 4 – désorption des produits de la surface catalytique;
- 5 – transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

Considérons une quantité élémentaire de catalyseur en régime permanent. À chaque instant, c'est le même nombre de molécules qui est impliqué dans chacune des étapes du cycle. Par conséquent, toutes les étapes se déroulent à la même vitesse, qui est celle du processus global. Selon les cas, c'est l'une ou l'autre des étapes qui limitent la vitesse. La loi de vitesse expérimentale permet en principe de cerner l'étape **limitante**.

Souvent, c'est l'étape chimique 3 qui est limitante (par abus de langage, on la nomme étape lente). Le renouvellement des molécules au voisinage immédiat de la surface est assuré sans délai par les étapes de transfert, et la concentration de ces molécules est la même à toute distance de la surface. L'énergie d'activation est alors celle de l'étape 3.

Mais parfois les étapes chimiques sont plus efficaces que les étapes de transfert. Au voisinage immédiat de la surface, il y a donc appauvrissement en molécules de départ et enrichissement en produits formés. Il apparaît autour du catalyseur un gradient de concentration pour chacun des réactifs et des produits. On observe alors une limitation diffusionnelle, qui se traduit par une valeur très faible de l'énergie d'activation mesurée.

Analysons brièvement chacune des étapes du cycle.

3.2.2. Diffusion des réactifs et des produits

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide-fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration.

En régime permanent, le flux J_i (exprimé en $\text{molS}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de la concentration C_s de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

Dans la pratique, le catalyseur se présente sous forme de grains de surface externe S_{ext} et l'on a :

$S_{\text{ext}} * J_i$ = nombre de moles M_i converties par le grain en une seconde. Deux cas sont à considérer.

La diffusion externe

Dans une couche fluide d'épaisseur δ entourant le grain de catalyseur, il s'établit un flux permanent de réactif M_i qui a pour effet d'abaisser sa concentration de la valeur C_h au sein de l'espace intergranulaire à la valeur C_{ext} sur la face externe du grain. Un gradient de signe opposé s'établit pour les molécules des produits formés. C'est la diffusion externe.

La diffusion interne

L'extérieur du grain ne représente qu'une faible fraction de la surface du catalyseur si celui-ci est poreux. La surface interne du catalyseur est formée de canaux dont l'accès est toujours réglé par la diffusion. Celle-ci tend à abaisser la concentration en réactif M_i de la valeur C_{ext} à la valeur C_{int} au fur et à mesure que celui-ci pénètre dans le grain. Plusieurs mécanismes de diffusion interne sont à considérer selon que le diamètre moyen des pores est supérieur ou inférieur au libre parcours moyen des molécules. L'abaissement de la concentration C_{int} du réactif M_i le long du pore résulte non seulement de la diffusion, mais aussi de la disparition de M_i par la réaction, de sorte que l'on obtient le profil de concentration donné par la figure suivante.

En conclusion, les limitations diffusionnelles abaissent la vitesse de réaction au-dessous de celle qui serait observée si le flux de réactif était suffisant (c'est-à-dire si l'on avait $C_h = C_{\text{ext}} = C_{\text{int}}$). Dans le cas d'une limitation diffusionnelle intragranulaire, on définit un facteur d'efficacité, qui est le quotient de la vitesse observée par la vitesse attendue en l'absence de limitation diffusionnelle. De plus, beaucoup de réactions sont exothermiques et le transfert de chaleur peut provoquer l'apparition de gradients de température, à l'intérieur comme à l'extérieur du grain. Au laboratoire, ils sont minimisés en diluant le catalyseur à l'aide d'un solide inerte. Dans la pratique industrielle, où des taux de conversion élevés sont recherchés, on observe des gradients de température qui peuvent être très importants.

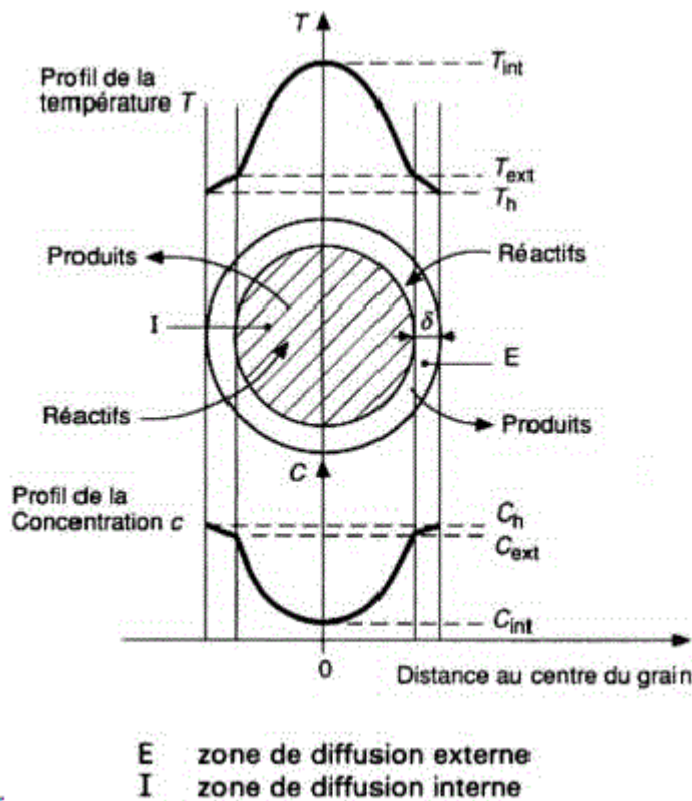


FIG. 3.2.1 – Influence de la diffusion sur la concentration du catalyseur et sur la température dans un grain sphérique

3.3 Adsorption selon le model LANGMUIR

3.3.1 Adsorption d'un seul gaz

Soit la relation :



$$V_a = k_a P_A [*]$$

$$V_a = k_a P_A (1 - \theta) S$$

$$V_d = k_d [A*] = k_d \theta S$$

À l'équilibre

$$V_a = V_d \implies k_a P_A (1 - \theta) S = k_d \theta S$$

$$\frac{k_a}{k_d} P_A (1 - \theta) = \theta$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.3.2)$$

avec S : la surface totale

Θ : fraction des sites occupés (Θ : varié en fonction de taux de recouvrement :
 $0 < \Theta < 1$).

ΘS : la surface des sites occupés.

$(1-\Theta)S$: la surface des sites libre

b : coefficient d'adsorption ($b = \frac{K_a}{K_d}$) à la concentration d'équilibre.

- A faible taux de recouvrement ($\Theta \rightarrow 0$)

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \theta \rightarrow 0 \quad \rightarrow bP \ll 1$$

$$\theta = bP \quad (3.3.3)$$

A taux de recouvrement élevé ($\Theta \rightarrow 1$)

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \theta \rightarrow 1 \quad \rightarrow bP \gg 1$$

$$\theta = 1 \quad (3.3.4)$$

3.3.2. Adsorption d'un gaz avec dissociation

Il arrive dans le cas des molécules diatomiques ou polyatomiques, qu'il est dissociation au même temps qu'adsorption



$$V_a = k_a P_A [(1 - \theta) S]^2$$

$$V_d = k_d (\theta S)^2$$

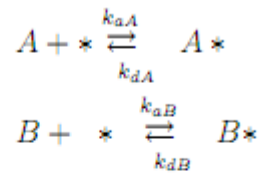
à l'équilibre:

$$V_a = V_d \implies k_a P [(1 - \theta) S]^2 = k_d (\theta S)^2$$

$$\frac{k_a}{k_d} P (1 - \theta)^2 = \theta^2$$

$$\theta = \frac{\sqrt{bP}}{1 + \sqrt{bP}} \quad (3.3.6)$$

3.3.3 Adsorption de deux gaz



$$V_{aA} = k_{aA}P_A(1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$V_{dA} = k_{dA}\theta_A$$

$$V_{aB} = k_{aB}P_B(1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$V_{dB} = k_{dB}\theta_B$$

à l'équilibre

$$V_{aA} = V_{dA} \Rightarrow k_{aA}P_A(1 - \theta_A - \theta_B) = k_{dA}\theta_A \dots (1) \quad (3.3.7)$$

$$V_{aB} = V_{dB} \Rightarrow k_{aB}P_B(1 - \theta_A - \theta_B) = k_{dB}\theta_B \dots (2) \quad (3.3.8)$$

$$\frac{(1)}{(2)} = \frac{k_{aA}P_A(1 - \theta_A - \theta_B)}{k_{aB}P_B(1 - \theta_A - \theta_B)} = \frac{k_{dA}\theta_A}{k_{dB}\theta_B}$$

$$\theta_B = \frac{k_{dA}k_{aB}P_B}{k_{aA}k_{dB}P_A}\theta_A$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{b_A P_A}\theta_A \dots (3) \quad (3.3.9)$$

en remplace l'équation (3) dans (1)

$$k_{aA}P_A(1 - \theta_A - \frac{b_B P_B}{b_A P_A}\theta_A) = k_{dA}\theta_A$$

$$b_A P_A(1 - \theta_A - \frac{b_B P_B}{b_A P_A}\theta_A) = \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (3.3.10)$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (3.3.11)$$

D'une façon générale, si on a (i) gaz qui s'adsorbent

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (3.3.12)$$

3.3.4 Influence de la température sur l'adsorption

La température est influencée sur l'adsorption et désorption selon l'équation d'Arrhenius :

$$k_a = k_{a0} e^{-E_a/RT}$$

$$k_d = k_{d0} e^{-E_d/RT}$$

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{k_{a0} e^{-E_a/RT}}{k_{d0} e^{-E_d/RT}}$$

$$b = b_0 e^{(E_d - E_a)/RT} \quad (3.3.13)$$

k_a : constant de vitesse d'adsorption

k_b : constant de vitesse désorption

b : coefficient d'adsorption

elle déplace l'équation selon l'équation de Vant hoff

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad (3.3.14)$$

$$\ln b = \ln b_0 + \frac{E_d - E_a}{RT}$$

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H_a}{RT}$$

par identification :

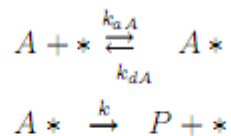
$$E_d - E_a = -\Delta H_a = Q \quad (3.3.15)$$

3.4 Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

on va considerer que l'étape déterminante est la réaction proprement dite ; et c'est le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (la réaction se fait entre deux réactifs adsorbés)

3.4.1 Réaction simple

- Réaction d'ordre un



$$V = k' [A*] = k'\theta_A S = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A + b_P P_P}$$

i) cinétique initiale :

Catalyseur saturé

$$\theta \rightarrow 1 \Rightarrow b_A P_A \gg 1 ; V = k \longrightarrow \text{ordre apparent} = 0$$

Catalyseur peu couvert

$$\theta \rightarrow 0 \Rightarrow b_A P_A \ll 1 ; V = k b_A P_A = k_{app} P_A \longrightarrow \text{ordre apparent} = 1$$

ii) Cinétique courante

$$V = k\theta_A$$

Il faut tenir compte de concentration des produits en surface

- Produits faiblement adsorbés

$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{1 + b_A P_A + b_P P_P} \rightarrow 0 \Rightarrow 1 + b_A P_A \gg b_P P_P$$

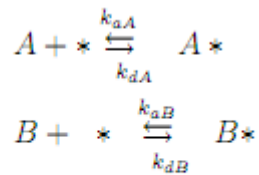
$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{1 + b_A P_A} \Rightarrow V = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad \text{on retombe sur la cinétique initiale}$$

- Produits fortement adsorbés

$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{1 + b_A P_A + b_P P_P} \rightarrow 1 \Rightarrow 1 + b_A P_A \ll b_P P_P$$

$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{b_A P_A} \rightarrow 1 \Rightarrow V = k \frac{b_A P_A}{b_P P_P} = k_{app} \frac{P_A}{P_P}$$

b) réaction d'ordre deux



$$V = k[A*][B*] = k\theta_A^1\theta_B^1$$

i) Cinétique initiale

$$V = k\theta_A\theta_B = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

$$V = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

- Catalyseur saturé

$$\theta_A + \theta_B \rightarrow 1 \Rightarrow b_A P_A + b_B P_B \gg 1 ; V = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

montre dans ce cas que la vitesse passe par un maximum quand $\frac{dV}{db_A P_A} = 0 \Rightarrow b_A P_A = b_B P_B$

- Catalyseur peu couvert

$$\theta_A + \theta_B \rightarrow 0 \Rightarrow b_A P_A + b_B P_B \ll 1 ; \theta_A + \theta_B = b_A P_A + b_B P_B$$

$$V = k b_A P_A + b_B P_B = k_{app} P_A P_B$$

ordre un pour le reactif A et reactif B en globale ordre deux.

ii) Cinétique courante

$$V = k\theta_A\theta_B = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P} \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P}$$

$$V = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P)^2}$$

-Produits faiblement adsorbés

$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P} \rightarrow 0 \Rightarrow b_P P_P \ll 1 + b_A P_A + b_B P_B$$

$$V = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

on retombe sur la cinétique initiale

-Produits fortement adsorbés

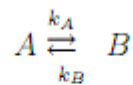
$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P} \rightarrow 1 \Rightarrow 1 + b_A P_A + b_B P_B \ll b_P P_P$$

$$V = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(b_P P_P)^2} = k_{app} \frac{P_A P_B}{(P_P)^2}$$

ordre un par rapport A et B et ordre (-2) par rapport le produit.

3.4.2 Réaction composées

a) réaction opposée



$$V = k_A \theta_A - k_B \theta_B$$

à l'équilibre

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P}; \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P}$$

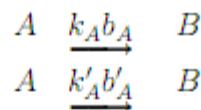
$$V = \frac{k_A b_A P_A - k_B b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_P P_P} = 0 \Rightarrow V = k_A b_A P_A - k_B b_B P_B = 0$$

$$\frac{k_A b_A}{k_B b_B} = \frac{P_B}{P_A} = K$$

K = constant d'équilibre

b) Réaction parallèles

1) Réaction gumelles



$$\frac{dP_B}{dt} = k_A \theta_A$$

$$\frac{dP_C}{dt} = k'_A \theta'_A$$

$$\frac{\frac{dP_B}{dt}}{\frac{dP_C}{dt}} = \frac{k_A b_A P_A}{k'_A b'_A P_A} \Rightarrow \frac{dP_B}{dP_C} = \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A}$$

$$\int dP_B = \int \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} dP_C$$

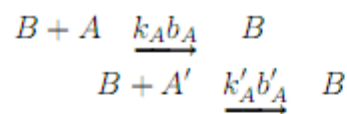
$$P_B = \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} P_C + C$$

à $t = 0 \Rightarrow P_B = 0$ et $P_C = 0$

$$P_B = \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} P_C \implies \frac{P_B}{P_C} = \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A}$$

$\frac{k_A b_A}{k'_A b'_A}$ c'est le rapport de réactivité

2) Réaction concurrentes



$$\begin{aligned} -\frac{dP_A}{dt} &= k_A \theta_A \theta_B \\ -\frac{dP_{A'}}{dt} &= k'_A \theta'_A \theta_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{-\frac{dP_A}{dt}}{\frac{dP_{A'}}{dt}} &= \frac{k_A b_A \theta_A}{k'_A b'_A \theta'_A} \implies \frac{dP_A}{dP_{A'}} = \frac{k_A b_A P_A}{k'_A b'_A P_{A'}} \\ \implies \int \frac{dP_A}{P_A} &= \int \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A P_{A'}} dP_{A'} = \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} \int P_{A'}^{-1} dP_{A'} \\ \ln P_A &= \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} \ln P_{A'} + C \end{aligned}$$

$$t = 0, P_A = P_{A_0}, P_{A'} = P_{A'_0} \Rightarrow C = \ln P_{A_0} - \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} \ln P_{A'_0}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_{A_0}}{P_A} &= \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} \ln \frac{P_{A'_0}}{P_{A'}} \\ \ln \frac{P_{A_0}}{P_{A_0} - P_1} &= \frac{k_A b_A}{k'_A b'_A} \ln \frac{P_{A'_0}}{P_{A'_0} - P_2} \quad \text{avec } P_{\text{totale}} = P_1 + P_2 \end{aligned}$$

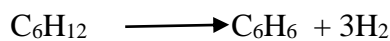
b) Réaction successive

$$\begin{array}{c}
 A \quad \underline{k_A b_A} \quad B \quad \underline{k_B b_B} \quad C \\
 \\
 -\frac{dP_A}{dt} = k_A \theta_A = \frac{k_A b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} \Rightarrow \frac{dP_A}{dt} = -\frac{k_A b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} \\
 \\
 \frac{dP_B}{dt} = k_A \theta_A - k_B \theta_B = \frac{k_A b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} - \frac{k_B b_B P_B}{1 + \sum_i b_i P_i} \\
 \\
 \frac{dP_B}{dP_A} = -\frac{(k_A b_A P_A - k_B b_B P_B)}{k_A b_A P_A} = -1 + \frac{k_B b_B P_B}{k_A b_A P_A} \\
 \\
 \frac{dP_B}{dP_A} = -1 + K \frac{P_B}{P_A} \text{ avec } K = \frac{k_B b_B}{k_A b_A}
 \end{array}$$

3.5 Exercices d'application

Exercice 3.1 étude de la déshydrogénation du cyclohexane sur oxyde de chrome

La réaction est effectuée en phase gazeuse, à volume constant et suivie par variation de la pression totale :



A partir d'une série d'expériences effectuées à 350°C sur 0,55g de catalyseur (15% d'oxyde de chrome dispersé sur du charbon actif) pour des pressions initiales P_0 de cyclohexane différentes, on détermine les vitesses initiales V_0 par la méthode des tangentes à l'origine des courbes.

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P_0(\text{cmHg})$ | 0,154 | 0,423 | 0,538 | 0,846 | 1,385 | 2,538 | 4,385 | 6,731 |
| $10^5 * V_0(\text{cmHg.S}^{-1})$ | 1,25 | 2,95 | 3,42 | 4,67 | 6,27 | 8,42 | 9,95 | 10,06 |

Ecrire l'expression de la vitesse initiale en fonction de la pression initiale.

Calculer les grandeurs accessibles (constante de vitesse, coefficients d'adsorption).

A 427°C, on trouve un coefficient d'adsorption du cyclohexane de 0,380 cmHg⁻¹.

Déterminer

alors la chaleur d'adsorption du cyclohexane sur l'oxyde de chrome. Conclure.

Partant de cyclohexane pur, la vitesse initiale pourra être déterminé par mesure de la variation de pression totale un intervalle de temps suffisamment faible pour qu'elle soit négligeable devant la pression initiale (et que $\Delta P/\Delta t$ soit constant).

$$V_0 = \frac{\Delta P_{Benz}}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

pour savoir si la réaction admet un ordre, $\ln V_0 = f(\ln P_0)$

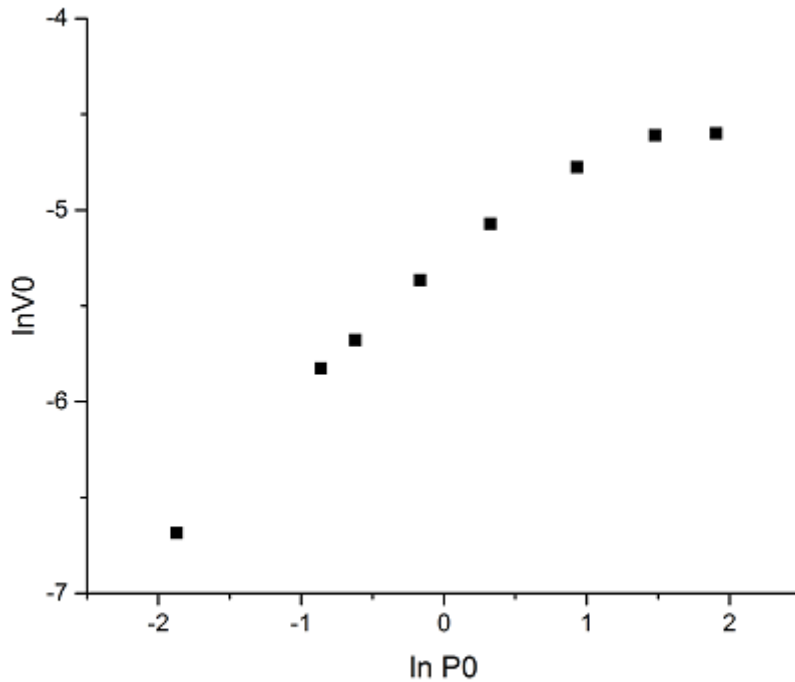


FIG. 3.5.1 – Recherche d'un ordre pour la réaction

la relation n'étant pas linéaire, la réaction n'admet pas ordre.

Si l'on imagine maintenant une réaction unimoléculaire en surface, toujours en cinétique initiale ; on doit considérer que le cyclohexane s'adsorbe (équilibre instantané) et que la réaction en surface est l'étape limitative. dans ces condition, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V_0 = \frac{kb_C P_C}{1 + b_C P_C}$$

avec C étant attribué au cyclohexane. et

On porte de tracer $1/V_0 = f(1/P_0)$

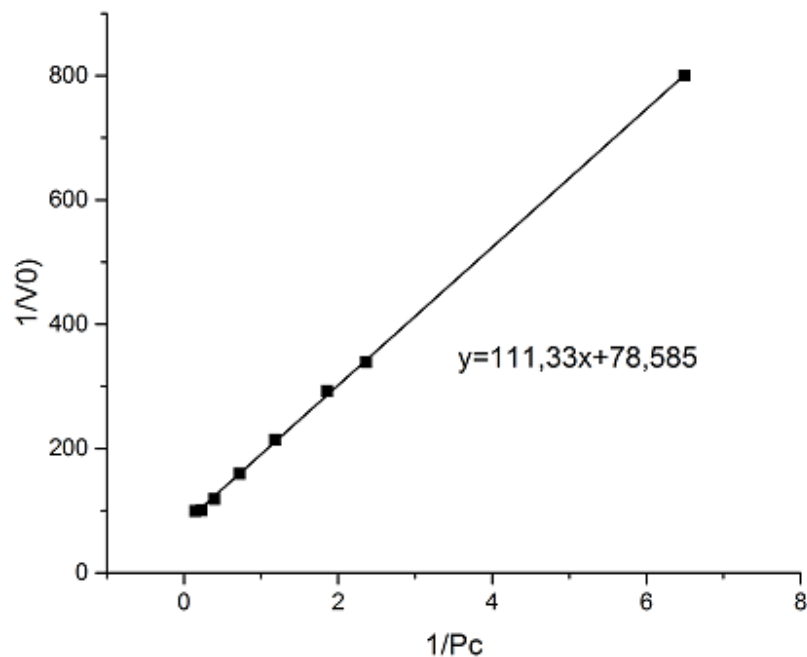


FIG. 3.5.2 – Influence de la pression de cyclohexane sur la vitesse initiale de la réaction

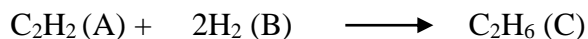
D'où l'on tire : $k = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ CmHg} \cdot \text{S}^{-1}$ et

$b_C = \text{ordonnée à l'origine} / \text{pente} = 0,706 \text{ CmHg} \cdot \text{S}^{-1}$

A l'aide des deux valeurs de b_C à deux températures, on peut évaluer la chaleur isostérique d'adsorption du cyclohexane sur ce catalyseur : $\Delta H_{\text{iso}} = -29,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 3.2: hydrogénation catalytique de l'acétylène

La réaction d'hydrogénation de l'acétylène sur le nickel à 30°C est représentée par l'équation suivante :



On se propose dans cette étude, de déterminer des valeurs absolues des coefficients d'adsorption des réactifs ; à partir de mesures de vitesse de réaction (ramenées à la surface unitaire de catalyseur).

On considère que seuls réactifs peuvent s'adsorber sur le catalyseur et que la réaction est d'ordre n_i par rapport à chacun d'eux.

En supposant que la réaction de surface régit la cinétique, donner l'expression de la vitesse initiale (V_0) de la réaction dans les divers cas suivants :

On se propose dans cette étude, de déterminer des valeurs absolues des coefficients d'adsorption des réactifs ; à partir de mesures de vitesse de réaction (ramenées à la surface unitaire de catalyseur).

On considère que seuls réactifs peuvent s'adsorber sur le catalyseur et que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun d'eux.

En supposant que la réaction de surface régit la cinétique, donner l'expression de la vitesse initiale (V_0) de la réaction dans les divers cas suivants :

1.1 Seul l'acétylène adsorbé (sans dissociation) sur le catalyseur.

1.2 L'acétylène et l'hydrogène sont tous deux adsorbés (sans dissociation) de façon importante, mais la réaction de surface a lieu entre l'acétylène adsorbé et hydrogène gazeux

1.3 L'acétylène et l'hydrogène sont tous deux adsorbés (sans dissociation), et la réaction de surface a lieu uniquement entre espèces adsorbées.

On effectue plusieurs séries d'expérience au cours desquelles on mesure la vitesse initiale de réaction pour des pressions identiques en hydrogène et variable en acétylène.

2.1 Transformer les expressions de la vitesse correspondant à chacun des cas proposés à la question 1 pour obtenir une forme linéaire : $Y = MP_A + N$

(Y en fonction de P_A et V_0 , M et N sont des constantes, à une température donnée)

2.2 On donne le tableau de valeurs expérimentales ci-dessous :

- Permet-il de trancher entre les trois processus proposés ?
- Si oui, calculer M et N pour chaque série d'expérience

2.3 Montrer que l'on peut donner une expression linéaire du rapport N/M en fonction de la pression d'hydrogène P_B

-Déduire des résultats expérimentaux les valeurs des coefficients d'adsorption de l'hydrogène et l'acétylène, ainsi que la constante de vitesse.

| $P_B = 5$ | | $P_B = 17$ | | $P_B = 35$ | | $P_B = 92$ | |
|-----------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|
| P_A | $V_0 \cdot 10^2$ | P_A | $V_0 \cdot 10^2$ | P_A | $V_0 \cdot 10^2$ | P_A | $V_0 \cdot 10^2$ |
| 2 | 15,4 | 3,5 | 17,2 | 3,1 | 26,7 | 5 | 31,3 |
| 3,2 | 10,3 | 5,3 | 12,5 | 6,2 | 16,7 | 10 | 10,4 |
| 4,8 | 8,1 | 5 | 10,1 | 9,1 | 12,6 | 14 | 15,9 |
| 6,2 | 6,6 | 9 | 8,2 | 13 | 9,3 | 19,2 | 12,3 |

Les pressions sont données en cmHg et la vitesse en $\text{cmHg} \cdot \text{min}^{-1}$

Solution 3.1

Expressions des vitesses :

$$1.1 \quad V_{01} = K_1 S_A P_B \quad \text{soit} \quad V_{01} = K_1 \frac{b_A P_A P_B}{1 + P_A b_A}$$

$$1.2 \quad V_{02} = K_2 S_A P_B \quad \text{soit} \quad V_{02} = K_2 \frac{b_A P_A P_B}{1 + P_A b_A + P_B b_B}$$

$$1.3 \quad V_{03} = K_3 S_A P_B \quad \text{soit} \quad V_{03} = K_3 \frac{b_A P_A b_B P_B}{[1 + P_A b_A + P_B b_B]^2}$$

et les transformations linéaires respectives : $Y = MP_A + N$

$$1.1 \quad \frac{P_A}{V_{01}} = \frac{1}{K_1' P_B} P_A + \frac{1}{K_1' b_A P_B}$$

$$1.2 \quad \frac{P_A}{V_{02}} = \frac{1}{K_2' P_B} P_A + \frac{b_B}{K_2' b_A}$$

$$1.3 \quad \sqrt{\frac{P_A}{V_{03}}} = \sqrt{\frac{b_A}{K_3' b_B P_B} P_A} + \frac{1 + b_B P_B}{\sqrt{K_3' b_A b_B P_B}}$$

On recherche alors la meilleure représentation (1.1; 1.2 et 1.3) : c'est celle qui correspond à la dernière expression.

donc on peut tracer les quatre droite avec l'expression (1.3).

avec les pentes et les ordonnées à l'origine, on peut exprimer le rapport N/M en fonction de la pression P_B

$$\frac{N}{M} = \frac{b_B}{b_A} P_B + \frac{1}{b_A}$$

D'où l'on tire : $b_A = 2,5 \text{ cmHg}^{-1}$ $b_B = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ CmHg}$ et $K' = 4 \text{ cmHg} \cdot \text{min}^{-1}$

Exercice 3.3 *Estérification de l'acide acétique par le méthanol*

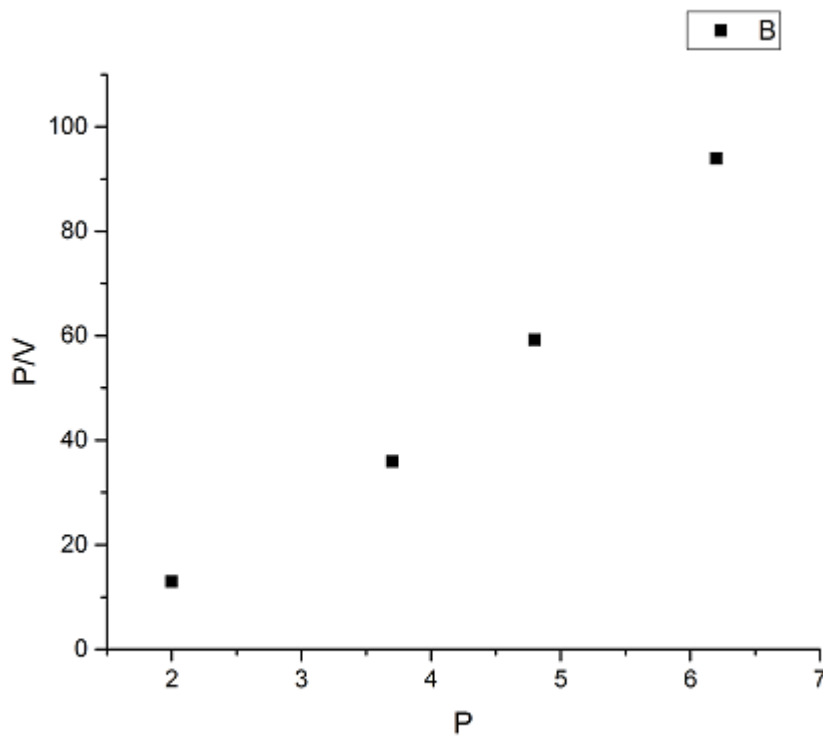


FIG. 3.5.3 – Modèles 1.1 et 1.2

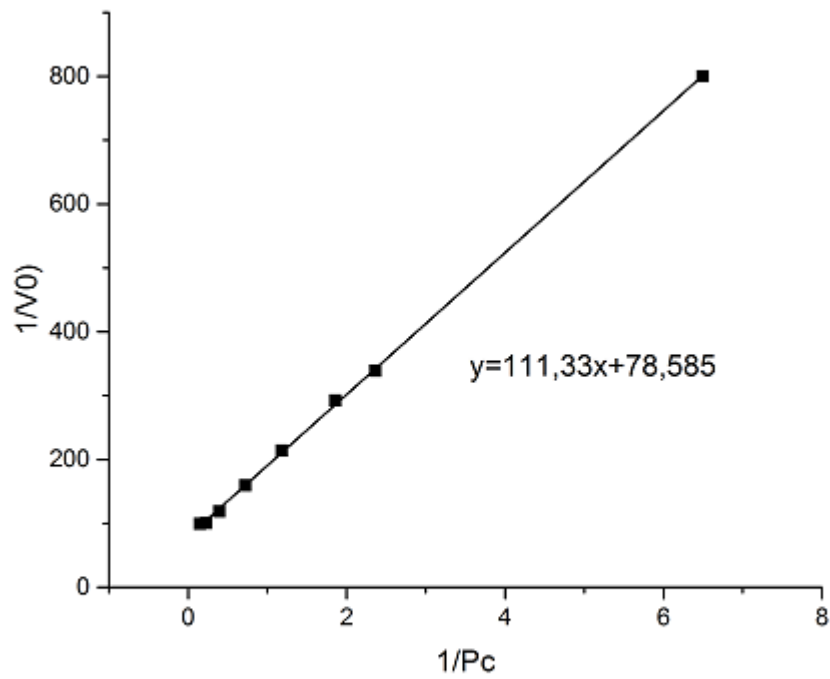


FIG. 3.5.4 – Modèle 1.3

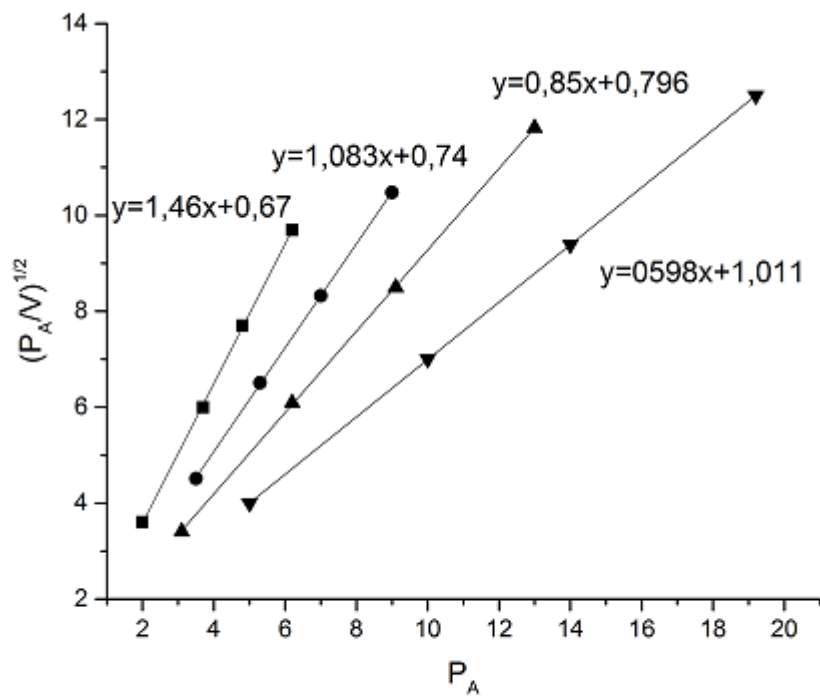


FIG. 3.5.5 – Modèle 1.3 pour différentes pressions d'hydrogène

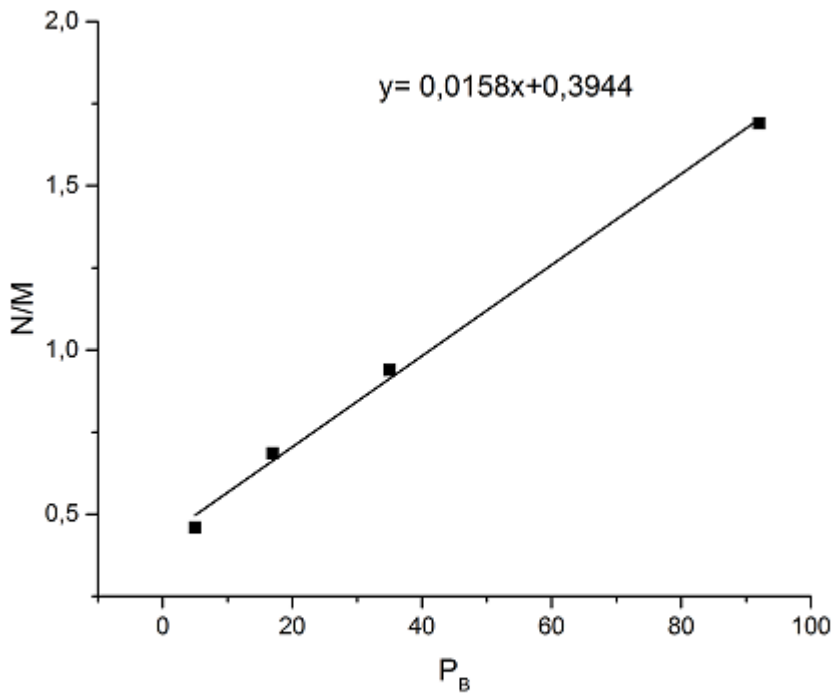
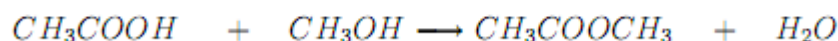


FIG. 3.5.6 – Rapport N/M en fonction de la pression d'hydrogène

L'étude de la réaction d'estérification de l'acide acétique par le méthanol en phase gazeuse sur ThO_2 à $260^\circ C$ conduit aux conclusions suivantes :

- le réaction est biomoléculaire à la surface du catalyseur ;
- le catalyseur est saturé ;
- l'isotherme de Langmuir est bien vérifiée ;
- la vitesse initiale passe par un maximum pour une pression partielle de méthanol égale à $0,8 \text{ atm}$ et une pression partielle d'acide acétique égale à $0,2 \text{ atm}$

1 Ecrire l'équation de vitesse V_i de la réaction :



2 Montrer que la vitesse initiale passe par un maximum lorsque $b_A P_A = b_M P_M$.

3 Calculer le rapport des coefficients d'adsorption b_A/b_M .

4 Lorsque l'acide acétique est mis en contact seul avec la Thorine, on observe la réaction de décarboxylation :



Le catalyseur étant saturé, quelle est l'expression de la vitesse initiale V_2 de cette réaction ?

5 En réalité, les deux réactions se produisent simultanément lorsqu'il y a acide acétique et méthanol en présence ; exprimer la vitesse initiale de la réaction de décarboxylation V_2 en présence de méthanol ; écrire ensuite l'expression du rapport V_2/V_1 .

Quelle est la valeur de ce rapport lorsque la vitesse d'estérification est maximum à 260°C ?

Solution 3.2

La vitesse initiale :

$$V_i = k\theta_A\theta_M = k \frac{b_A P_A b_M P_M}{(1 + b_A P_A + b_M P_M)^2}$$

le catalyseur est saturé $\implies \theta_A + \theta_M \approx 1 \quad \rightarrow \quad b_A P_A + b_M P_M \gg 1$

$$V_i = k \frac{b_A P_A b_M P_M}{(b_A P_A + b_M P_M)^2}$$

Posons : $R = b_A/b_M$ et $N = P_A/P_M$

$$V_i = k \frac{RN}{(1 + RN)^2}$$

au maximum : $\frac{dV_i}{dN} = 0 \quad \longleftrightarrow RN = 1 \quad \longleftrightarrow R = 1/N$
soit :

$$\frac{b_A}{b_M} * \left(\frac{P_A}{P_M} \right)_{\max} = 1$$

au maximum : $\left(\frac{P_A}{P_M} \right) = 1/4 \quad \implies \quad \frac{b_A}{b_M} = 4$

calcul de la vitesse de la réaction II sans méthanol

$$V_{i2} = k_2$$

calcul de la vitesse de la réaction II en présence méthanol

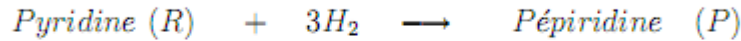
$$V'_{i2} = k_2 \left(\frac{b_A P_A b_M P_M}{b_A P_A + b_M P_M} \right)^2$$

$$\frac{V_{i2}}{V'_{i2}} = \frac{k_2}{k_2 \left(\frac{b_A P_A b_M P_M}{b_A P_A + b_M P_M} \right)^2}$$

au maximum $b_A P_A = b_M P_M \quad \implies \quad \frac{V_{i2}}{V'_{i2}} = 4$

Exercice 3.4 Hydrogénation de la pyridine en phase liquide de présence de Ni de Raney

Sous une pression constante en hydrogène de 50 atm. La réaction est ordre un par rapport à la pyridine et d'ordre Zéro par rapport à l'hydrogène :



La pipéridine reste adsorbée en partie comme le montrent les mesures de vitesse expérimentales. La vitesse exprimée en mole d'hydrogène par minute et par gramme de catalyseur est donnée à 200 °C en fonction du rapport des concentrations de pyridine (C_R) et de la pipéridine (C_P).

| | | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $V \times 10^{+2}$ | 2,1 | 1,9 | 1,7 | 1,5 | 1,4 | 1,2 | 0,95 |
| C_P/C_R | 0,1 | 0,2 | 0,35 | 0,55 | 0,78 | 1,10 | 1,56 |

1 Ecrire l'équation de vitesse de la réaction en tenant compte des conditions de la réaction.

2 Calculer le rapport des coefficients b_P/b_R ; et, la constante de vitesse de la réaction.

3 Après avoir complété le tableau ci-dessous, déterminer la différence entre les chaleurs d'adsorption de pipéridine et de la pyridine sur le catalyseur.

| | | | | | |
|-----------|-----|-----|------|-----|-----|
| T (°C) | 140 | 160 | 170 | 180 | 200 |
| b_P/b_R | 0,3 | 0,4 | 0,55 | 0,7 | ? |

1) En phase liquide , le catalyseur est saturé; donc la vitesse égale :

$$V = k\theta_R = k \frac{b_R C_R P_H}{1 + b_R C_R + b_P C_P}$$

$$\begin{aligned} V &= k' \frac{b_R C_R}{b_R C_R + b_P C_P} \\ \Rightarrow \theta_R + \theta_P &\approx 1 \quad \rightarrow \quad b_R C_R + b_P C_P \gg 1 \\ \frac{1}{V} &= \frac{1}{k'} + \frac{1}{k'} \frac{b_P C_P}{b_R C_R} \end{aligned}$$

2) on trace $\frac{1}{V} = f\left(\frac{C_P}{C_R}\right)$

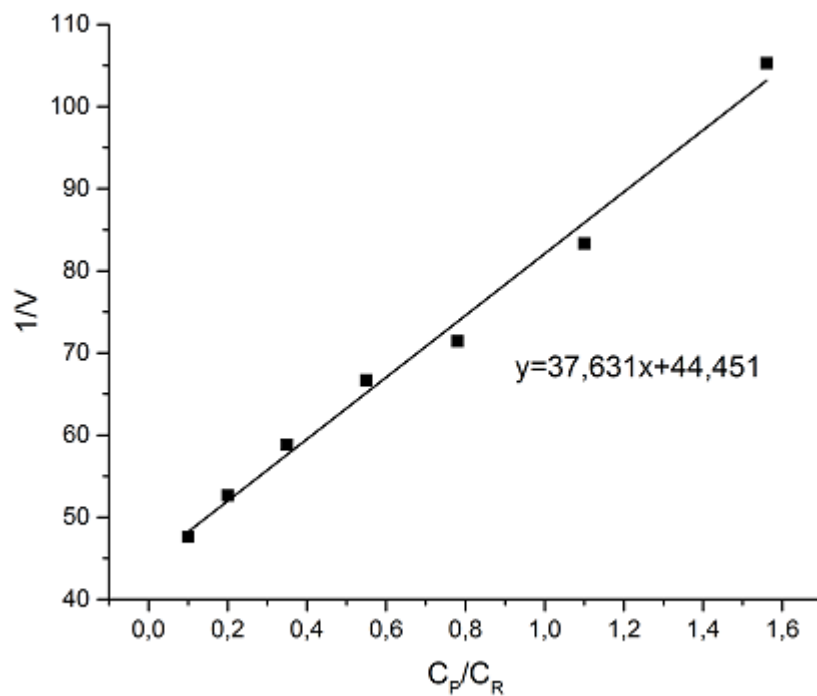


FIG. 3.5.7 – Vitesse en fonction du rapport des concentration (C_P/C_R)

donc $\frac{b_P}{b_R} = 0,9$ $k' = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol de } H_2 \text{ min}^{-1} (\text{g de cata})^{-1}$

3) Détermine la différence entre les chaleurs d'adsorption de pipéridine et de la pyridine sur le catalyseur

$$\begin{aligned}
 b_R &= b_{R0} e^{-\lambda_R/RT} \\
 b_P &= b_{P0} e^{-\lambda_P/RT} \\
 \frac{b_P}{b_R} &= \frac{b_{P0}}{b_{R0}} e^{-(\lambda_P - \lambda_R)/RT}
 \end{aligned}$$

\Rightarrow

$$\ln \frac{b_R}{b_P} = \ln \frac{b_{R0}}{b_{P0}} + \frac{-(\lambda_P - \lambda_R)}{R} \frac{1}{T}$$

on trace la courbe $\ln \frac{b_R}{b_P} = f(1/T)$

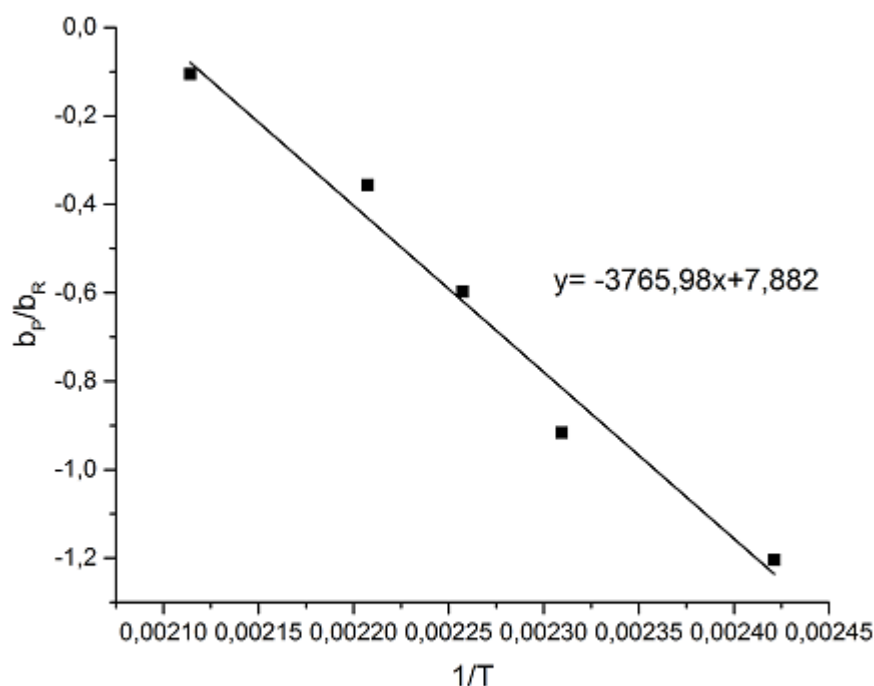


FIG. 3.5.8 – Rapport b_P/b_R en fonction de la température

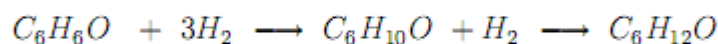
$$-\frac{(\lambda_P - \lambda_R)}{R} = -3765,98 \quad \Rightarrow \quad \lambda_P - \lambda_R = 7,53 \text{ KCal.mol}^{-1} = 31,48 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

comme une conclusion, L'adsorption chimique de la pipéridine est plus exothermique que celle de la pyridine et $(\lambda_P > \lambda_R) \Rightarrow$ donc le produit est plus adsorbé que le réactif

donc le produit est un inhibiteur.

Exercice 3.5 Hydrogénation du phénol en cyclohexanone et en cyclohexanol sur Ni de Raney.

L'hydrogénation du phénol conduit au cyclohexanol



Dans l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol, il apparaît intermédiairement de la cyclohexanone et le tableau suivant, donne en fonctions molaire, la répartition du réactif et des produits au cours de l'hydrogénation d'une charge de phénol en présence Ni de Raney à $140^\circ C$ sous pression d'hydrogène de 33 atmosphères.

| Phénol | Cyclohexanone | Cyclohexanol |
|--------|---------------|--------------|
| 1,00 | 0,00 | 0,00 |
| 0,87 | 0,08 | 0,05 |
| 0,72 | 0,12 | 0,16 |
| 0,65 | 0,14 | 0,22 |
| 0,58 | 0,14 | 0,28 |
| 0,52 | 0,135 | 0,35 |
| 0,39 | 0,12 | 0,50 |
| 0,26 | 0,09 | 0,65 |
| 0,14 | 0,05 | 0,81 |
| 0,05 | 0,01 | 0,94 |
| 0,00 | 0,00 | 1,00 |

- Déterminer le rapport des réactivités du phénol (indice 1) et de la cyclohexanone (indice 2)

$$R = \frac{k_1 b_1}{k_2 b_2}$$

- Les vitesses initiales d'hydrogénation du phénol et de cyclohexanone sont dans les conditions données :

Pour phénol :

$$V_1 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. min}^{-1} (\text{g de cata})^{-1}$$

Solution 3.3 En utilisant l'abaque pour des réaction consécutive d'ordre 1; on obtient $\frac{k_1 b_1}{k_2 b_2} = 0,20$ et $\frac{b_1}{b_2} = 0,465$

Exercice 3.6 Déshydrogénation d'alcools secondaire en concurrence.

On opère en phase liquide; en présence de Ni comme catalyseur en maintenant les cétones dans le mélange réactionnel à l'aide d'un réfrigérant ascendant. La vitesse est mesurée par dégagement d'hydrogène et composition du système est suivie sur des prises d'échantillons.

Les cétone produits sont séparées par distillation et dosées séparément. Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux, les concentration étant exprimées en $mol.L^{-1}$

| 1. $C_A^0 : 7,15 mol.L^{-1}$ $C_B^0 : 3,58 mol.L^{-1}$ $T = 90 ^\circ C$ $X_{max} = 10\%$ | | 2. $C_A^0 : 3,04 mol.L^{-1}$ $C_B^0 : 6,08 mol.L^{-1}$ $T = 104 ^\circ C$ $X_{max} = 26,5\%$ | | 3. $C_A^0 : 1,73 mol.L^{-1}$ $C_B^0 : 6,85 mol.L^{-1}$ $T = 110 ^\circ C$ $X_{max} = 32\%$ | |
|--|-------|---|-------|---|-------|
| C_p | C_q | C_p | C_q | C_p | C_q |
| 0,29 | 0,059 | 0,34 | 0,235 | 0,33 | 0,47 |
| 0,37 | 0,070 | 0,40 | 0,350 | 0,42 | 0,62 |
| 0,50 | 0,113 | 0,58 | 0,480 | 0,46 | 0,87 |
| 0,70 | 0,140 | 0,68 | 0,670 | 0,61 | 0,107 |
| 0,86 | 0,180 | 0,92 | 0,740 | 0,76 | 1,20 |
| - | - | 1,01 | 0,930 | 0,95 | 1,90 |
| - | - | 1,20 | 1,19 | - | - |

Mélange : Isopropanol : A ; Méthyl - 4pentanol - 2 : B; Acétone : P; Méthyl - 4 pentanone

A partir de ces résultats, pouvez-vous calculer pour chaque température, le rapport des réactivité des deux alcools secondaire :

$$S = \frac{k_A b_A}{k_B b_B}$$

Les deux réactions ayant la même énergie d'activation, quelle est l'influence de la température sur le rapport coefficients d'adsorption ?

Solution 3.4 Exprimer V_A et V_B et après intégration, construire le graphe $\ln C_A = f(\ln C_B)$; $S = 2,5$; les chaleurs d'adsorption des deux alcools sont voisines. les énergies d'activation des deux réaction sont identique. la température n'a pas d'influence sur le rapport $\frac{k_A b_A}{k_B b_B}$ et donc sur le rapport $\frac{b_A}{b_B}$

Pour la cyclohexanone :

$$V_2 = 9,3 \cdot 10^{-3} mol. min^{-1} (g de cata)^{-1}$$

En admettant que le catalyseur est toujours totalement saturé, Calculer le rapport des coefficient d'adsorption du phénol et la cyclohexaone.

Chapitre 4

Préparation et mise en œuvre des catalyseurs solides

4.1 Choix d'un catalyseur

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées ci-après.

En premier lieu viennent les caractéristiques chimiques. L'activité du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique (par kg), ou par la vitesse intrinsèque (par m²). Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation diffusionnelle. Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement. Cependant, il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement : le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

Parmi les caractéristiques physiques, il faut citer la texture du support (surface spécifique, porosité) et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage.

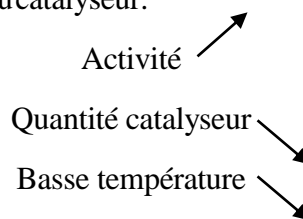
Les caractéristiques mécaniques : résistances à l'écrasement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et sa mise en forme.

Les considérations de prix de revient conduisent à éviter le plus possible de recourir à des constituants rares et chers ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe. Un dernier critère essentiel est la dépendance ou l'indépendance vis-à-vis de brevets : l'utilisation d'un catalyseur pour une application faisant l'objet d'un brevet nécessite une licence.

4.2 Propriétés d'un bon catalyseur

4.2.1 Activité

Capable d'accélérer les réactions désirées mesure la vitesse de réaction(s) en présence de catalyseur. La principale conséquence d'une bonne activité est la réduction du volume du réacteur ou éventuellement du prix du catalyseur.



$$A = \frac{n_{Ri} - n_{Rf}}{S_{BET} * t} \text{ (mol.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}$$

on peut calculer la conversion à partir le nombre de mole des réactifs à t_0 et t_f :

$$Con(\%) = \left(\frac{n_{i0} - n_{if}}{n_{i0}} \right) * 100$$

4.2.2. Sélectivité

Accélère uniquement la réaction désirée fraction du réactif A converti en produit voulu P. La vitesse de formation des sous produits doit rester faible même pour des taux de conversion élevés. En général en le couple activité-sélectivité varie avec la température de la réaction, mais aussi avec les pressions partielles à l'intérieur du réacteur. Une réaction parasite, très souvent rencontrée, le dépôt de coke, qui fait baisser l'activité du catalyseur impose souvent l'intervalle entre deux régénérations.

$$Sp\% = (np/\sum np) * 100$$

4.2.3 Stabilité

L'activité et la sélectivité varient au cours du temps et pour maintenir une production sensiblement constante on est amené à augmenter la température de réaction. Il faut donc réaliser un solide peu sensible aux poisons, au dépôt de coke. Mais il faut aussi que le solide supporte bien des chocs provoqués par le démarrage de l'installations ainsi que les écarts par rapport au fonctionnement idéal. Un autre aspect essentiel est la résistance mécanique qui doit se maintenir pendant le fonctionnement du catalyseur.

4.2.4 Prix

Le prix d'un catalyseur qui, n'intervient que pour une faible part dans la fabrication, s'évalue souvent par le rapport du coût du catalyseur à la tonne produite. Cependant, qui détient le catalyseur détient le procédé. Il n'est donc pas du tout étonnant que de nombreux aspects de la catalyse restent secrets.

4.3 Types de catalyseurs - préparation

L'obtention de catalyseurs performants relève du savoir faire des laboratoires, et des industriels. Cependant, il a toujours été difficile d'établir l'influence des étapes du procédé et de comprendre l'importance du choix des matières premières (supports, précurseurs métalliques, solvant. . .) sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur (propriétés d'usages du catalyseur).

4.3.1 Catalyseurs massifs

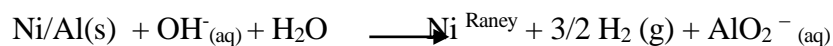
La première étape dans l'élaboration d'un catalyseur est souvent l'obtention d'un oxyde à texture développée. Un tel solide peut constituer une phase active, telle la silice-alumine. Le plus souvent, il servira de support sur lequel on fixera ensuite une phase active. L'obtention d'un oxyde divisé implique d'abord une étape de précipitation en phase aqueuse; le contrôle de cette étape et des suivantes permet de maîtriser la structure et, dans une certaine mesure, la texture du solide recherché. Schématiquement, on distingue plusieurs types de processus, suivant la nature, amorphe ou cristallisée, du produit recherché.

Précipitation par la filière sol-gel

Certaines réactions de précipitation en milieu aqueux fournissent des gels, amorphes ou très mal cristallisés (silice, zircone, etc.). La première étape est la formation d'un sol, qui est une solution colloïdale limpide dont les micelles ont des tailles allant de 5 à 100 nm.

Ces micelles résultent d'une condensation tridimensionnelle de motifs tels que $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et portent une charge extérieure négative qui empêche leur coagulation en particules plurimicellaires.

Par agglomération des micelles, le sol se transforme ensuite en un gel. Selon les cas, on obtient un hydrogel, charpente solide emprisonnant un grand nombre de molécules d'eau, ou un floculat, précipité gélatineux résultant de la diminution ou de l'annulation des charges micellaires. Les vitesses de gélification ou de floculation dépendent des conditions de milieu, mais, dans les deux cas, la particule élémentaire du solide a les dimensions de la micelle d'origine. On peut modifier la taille des micelles ou des agglomérats par un mûrissement. L'hydrolyse d'un alkoxyde en hydroxyde métallique passe en général par cette filière sol-gel. métaux finement divisés (Ni Raney)



oxydes métalliques, matériaux supportés (silice, alumine, charbon actif, ...)

Obtention de précipités cristallisés

Ils sont constitués de particules organisées de taille variant de f μm à quelques dizaines de microns. La structure du produit formé dépend très précisément de la composition et du pH de la solution de départ, mais aussi de la température. Ainsi la précipitation d'une alumine en milieu basique, par action de CO_2 sur un aluminate, conduit à un hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec la structure de l'hydrargillite (= gibbsite, produit stable) ou la structure de la bayerite (métastable).

La précipitation d'un sel d'aluminium par l'ammoniaque se produit à un pH moins basique et fournit la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ ou un précipité amorphe.

La formation d'un solide à partir d'une solution sursaturée se déroule en deux étapes : nucléation puis croissance des cristaux. la formation des germes est d'autant plus rapide que la sursaturation est plus importante. La vitesse de croissance V_C des faces cristallines varie de façon plus lente. Il en résulte que, aux faibles sursaturations, la nucléation est limitante et les cristallites seront plus gros que ceux obtenus à forte sursaturation. On peut jouer sur l'étape de nucléation par apport de germes.

Catalyseurs supportés

Imprégnation des supports par un précurseur

L'imprégnation d'un support par un précurseur de phase active peut être envisagée par voie sèche (méthode de dépôt chimique en phase vapeur) mais, plus généralement, on mouille le solide par une solution des sels précurseurs, puis on chasse le solvant par chauffage.

L'objectif est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur de façon que la phase active obtenue par réduction ou sulfuration ultérieure soit elle-même bien dispersée. Il est donc souhaitable de créer une interaction entre le composé actif et le support dès la phase d'imprégnation. Les techniques employées varient selon les supports.

4.4 Activation du catalyseur

La calcination, effectuée à l'air et à une température supérieure à celle de tous les traitements ultérieurs, permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées. Elle provoque aussi un ajustement des propriétés texturales permettant d'obtenir une bonne résistance mécanique. Les catalyseurs métalliques sont enfin réduits par l'hydrogène ou par CO et la dispersion du métal dans le catalyseur final est d'autant meilleure que les conditions de calcination et de réduction sont plus douces. La tendance au frittage est générale et malaisée à contrôler. On doit en particulier éviter les conditions de réduction favorisant la formation de composés volatils du métal, qui peut intervenir dans le cas du platine et du palladium.

Imprégnation capillaire L'interaction obtenue est minime. Une solution contenant un sel (nitrate de nickel, molybdate d'ammonium) ou un complexe neutre (acétylacétonate) pénètre dans les pores du solide préalablement séché. Le phénomène est très exothermique et le grain doit résister à des pressions internes considérables, opposées à celles qui s'exercent lors de la déshydratation. Le remplissage des plus petits pores n'est pas instantané ; par exemple pour des pores de 10 nm, le temps de remplissage est de l'ordre de dix minutes. Dans le mouillage avec une solution, il faut évaporer le liquide en excès ; le dépôt est alors moins uniforme et le contrôle de la quantité déposée est moins précis.

Imprégnation-précipitation La technique a été développée pour réaliser des dépôts d'hydroxyde de nickel sur des surfaces de silice. La technique repose sur le fait que, lorsque l'on ajoute une base à une solution de Ni^{2+} , le pH auquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ précipite est abaissé si l'on met de la silice en suspension dans la solution. Les premiers germes prennent naissance sur la surface du support. L'ajout contrôlé de base provoque la croissance de la couche d'hydroxyde à la surface du support et, si les sursaturations locales sont évitées par une bonne agitation du milieu, il n'y a pas de précipitation au sein de la solution.

L'hydrolyse de l'urée à 90 °C peut être employée pour provoquer l'ajout contrôlé de base. En raison de l'interaction initiale entre le précurseur au nickel partiellement hydrolysé et la surface, la phase active est mieux dispersée que dans l'imprégnation classique.

4.5. Désactivation des catalyseurs

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif des centres actifs. Si la baisse d'activité a une cause chimique, présence d'impuretés dans les réactifs ou encrassement par des produits non désorbables, on peut tenter de régénérer le catalyseur. Si la désactivation est due à une évolution de la structure ou de la texture, le catalyseur doit souvent être remplacé.

4.5.1 Empoisonnement par des impuretés

Des impuretés, comme le monoxyde de carbone ou les amines contenues en faible quantité dans les réactifs, abaissent nettement l'activité catalytique des métaux pour l'hydrogénation des alcènes et des aromatiques. Les composés sulfurés (H_2S , mercaptans...), encore plus toxiques, affectent aussi l'hydrogénolyse des liaisons carbone-carbone.

En général, les produits considérés comme poisons des catalyseurs métalliques sont des molécules hétéroatomiques portant des doublets libres. Les ions (ou atomes) métalliques ayant une couche électronique d pleine (Pb, Hg) ou plus qu'à demi remplie (Cu^{2+}) sont également nocifs. De même, les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage ou en isomérisation. Raisonons sur des molécules gazeuses. La fraction de la surface couverte par le poison P pendant la réaction du réactif A est égale à :

réactif A est égale à :

$$\theta_P = \frac{b_P P_P}{1 + b_A P_A + b_P P_P}$$

La constante d'adsorption b_P du poison est très élevée si sa chaleur d'adsorption Z_P est très supérieure à celle (Z_A) du réactif A. La fraction de la surface restant disponible pour l'adsorption des réactifs, et donc pour la réaction, sera approximativement :

$$\theta_P = \frac{1}{1 + b_P P_P}$$

Bibliographie

- [1] Michel BOUDART et G. DJEGA-MARIADASSOU, *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, Masson, 1982.
- [2] Bernard FERMAUX, *Eléments de cinétique et de catalyse 2^e édition*, TEC-DOC, 1998.
- [3] Françoise ROUQUEROL, Gilberte CHAMBAUD et Roland LISSILLOUR, *Exercice résolu de chimie physique, cours de Paul arnaud 3^e édition*, Dunod, 1995.
- [4] Daniel CORNET, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés "Catalyse hétérogène"*, Doc. J 1 250, Ellipses, 1992.
- [5] Bernard GILOT et Roland GUIRAUD, *Génie chimique, Cinétique et catalyse hétérogènes*; Ellipses, 2004

