

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hassiba Benbouali de Chlef

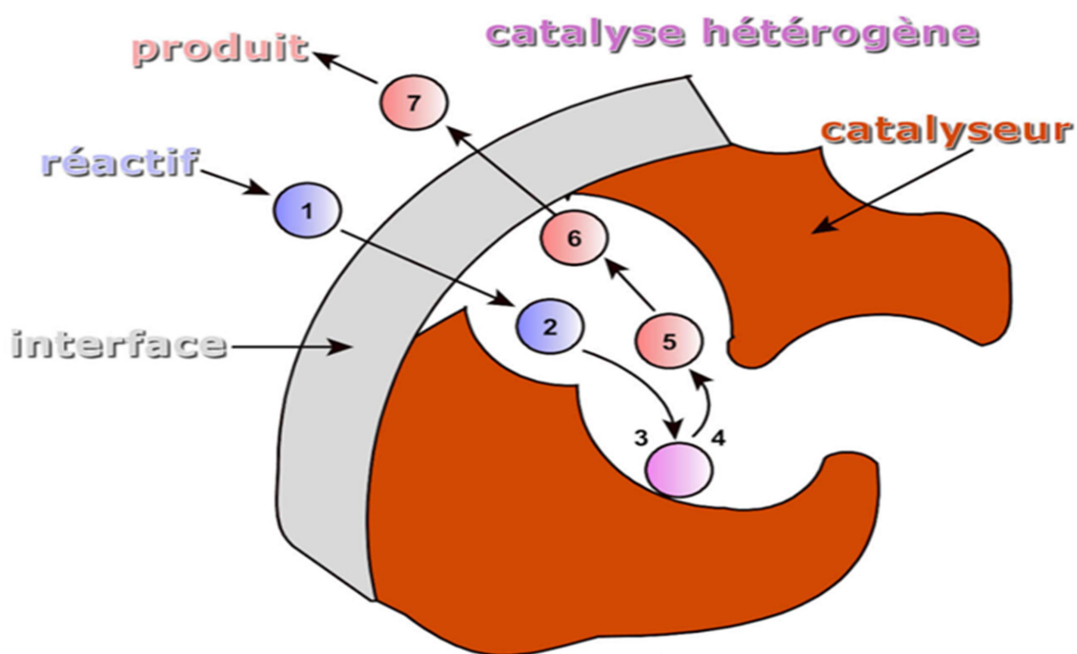
Faculté des Sciences Exactes & Informatique

Département de CHIMIE



Catalyse Hétérogène

COURS & APPLICATION



Intitulé de l'UE : UF2

Intitulé de la matière : Catalyse Hétérogène

Crédits : 4

Coefficients : 2

Programme détaillé :

Partie A :

1) Définition et but de la catalyse hétérogène

Aspect économique et secteurs principaux

2) Réactions importantes dans les 4 secteurs clés :

Raffinage,

Pétrochimie

Protection de l'environnement

Polymérisation

3) Grands types de réactions associées à la nature des solides :

Métaux,

Oxydes isolants

Oxydes semi-conducteurs

4) Préparations des catalyseurs en rapport avec leur structure et leur finalité Supports

Métaux massiques et supportés

Oxydes massiques et supportés

5) Monolithes

Catalyse appliquée à la dépollution automobile

Dr SADOU Mohammed 2022/2023

Partie B :

1 : Propriétés communes aux divers catalyseurs :

Description de surfaces, nature d'une surface inorganique

Préparations, mises en forme,

Types de réacteurs, grandeurs caractéristiques,

Phénomènes d'adsorption,

Phénomènes de transfert,

Les grandes familles de catalyseurs et le type de réactions catalytiques associé

Etude mécanistique et approche du site actif.

2 : Les catalyseurs acide-base (isolants) :

Propriétés, structures,

Corrélations propriétés acido-basiques et catalyse (alkylation, craquage,etc),

Sélectivité de forme, exemples en craquage (FCC)

3 : Les catalyseurs métalliques (conducteurs) :

- mise en forme, propriétés métalliques,
- corrélations,
- réactions : Gaz de synthèse, Fischer-Tropsch, Hydrogénations, Pots catalytiques.

4 : Les catalyseurs oxydes (semi-conducteurs) :

- mise en forme, propriétés métalliques,
- propriétés, structures,
- mécanisme redox, rôle de la morphologie,
- réactions d'oxydation ménagée pour fabrication des monomères, dépollution.

PREFACE

La leçon s'inscrira dans le cadre de la formation master catalyse. La leçon étant très vaste, le choix a été fait de traiter un maximum d'informations de manière concise, afin que les étudiants connaissent à l'issue de la leçon les enjeux, le principe et quelques chiffres sur la catalyse hétérogène.

Les pré-requis pour la leçon sont les suivants :

Cinétique formelle, lois de vitesse, ordre et vitesse de réaction L03.

Notion de base sur la thermodynamique L01 et L02

Thermodynamique du gaz parfait L01 et L03

Interactions non covalentes (Debye, Keesom et London) L03

Notions de catalyse enzymatique et homogène Master 01

Beaucoup d'objectifs sont à atteindre pour cette leçon :

Donner les caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption

Retrouver les expressions de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption avec et sans dissociation

Différencier les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal

Donner les ordres de grandeurs des grandeurs présentées

Connaître quelques applications simples de la catalyse hétérogène

Le plus difficile dans la conception de la leçon est de concilier la pratique et la théorie.

Table des matières

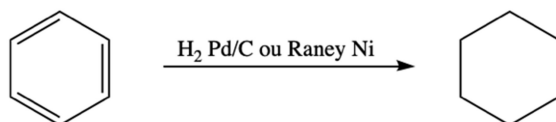
I.	Introduction :	6
II.	Définition et but de la catalyse hétérogène	7
II.1.	Les étapes d'une réaction en catalyse hétérogène	8
II.2.	Adsorption	9
III.	Éléments thermodynamiques et mécanistiques	10
III.1.	Isotherme d'adsorption de Langmuir	10
III.2.	Mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal	13
IV.	La catalyse hétérogène sur le plan industriel	16
IV.1.	Introduction	16
IV.2.	Application de la catalyse hétérogène à l'industrie de l'automobile :	16
IV.3.	Caractéristiques d'un catalyseur	17
IV.4.	Procédé Haber-Bosch	18
IV.5.	Le craquage du pétrole	20
V.	Craquage catalytique	23
V.1.	Introduction	23
V.2.	Définition	23
V.3.	Craquage catalytique en lit fluidisé	24
V.4.	Description du procédé de craquage catalytique	25
VI.	Méthodes de caractérisations	28
VI.1.	Diffraction de rayons X	28
Principe :		28
VI.2.	Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)	29
VI.3.	L'analyse chimique élémentaire	31
VI.4.	L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	31
VI.5.	L'analyse texturale	32
VI.5.1.	La surface spécifique	32
VI.5.2.	La porosité	33
VII.	Classification des catalyseurs solides	33

VIII.	Préparation des catalyseurs.....	37
VIII.1.	Méthodes de préparation.....	37
a.	Introduction	37
b.	Méthode d'imprégnation	37
c.	Méthode de Co-précipitation	38
d.	Méthode de précipitation	38
VIII.2.	Séparation.....	39
VIII.3.	Le séchage	39
VIII.4.	Calcination.....	39
VIII.5.	Mise en forme des catalyseurs.....	39
IX.	Généralités sur les catalyseurs solides acides	39
IX.1.	Définition et classement des solides acides.....	40
X.	les oxydes de métaux acides en catalyse	42
	EXERCICES D'APPLICATIONS.....	44
	Consigne:.....	44
	Questions de cours:	45
	SUJETS D'EXAMENS.....	46
	EXAMEN FINAL 2022/2023	46
	EXAMEN DE RATTRAPAGE 2022/2023	47
	EXAMEN FINALE 2021/2022.....	49
	EXAMEN FINALE 2020/2021.....	50
SERIE TD	CATALYSE HETEROGENE.....	52
	Correction série 01	53
	SERIE 02 :.....	54
	Correction série 02	55
	SERIE 03 :.....	56
	Correction série 03	56
	SERIE 04 :.....	57
	BIBLIOGRAPHIE:	58

I. Introduction :

La catalyse hétérogène se différencie de la catalyse homogène et de la catalyse enzymatique par le fait que le catalyseur et le réactif se situent dans des phases différentes. La catalyse est un phénomène cinétique défini pour la première fois par Berzelius en 1835. C'est au début du XX^e siècle qu'Ostwald et Sabatier développent la théorie de la catalyse d'un point de vue cinétique.

Le principal avantage de la catalyse hétérogène résulte dans le traitement du milieu réactionnel : dans l'écrasante majorité des réactions, on n'a pas besoin de séparer le catalyseur du mélange réactionnel. On peut donc utiliser la catalyse hétérogène dans un processus continu, caractéristique déterminante dans l'industrie. Un nombre très important de procédés industriels utilisent aujourd'hui la catalyse hétérogène : on estime que la proportion de procédés qui l'utilisent est d'environ 80 %. Dans la majeure partie des cas, le catalyseur est solide tandis que les réactifs sont introduits soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide dans le réacteur. Contrairement aux idées reçues, la conception et le choix du catalyseur résultent de tests et d'essais, ce qui en fait une science empirique.



Une réaction très employée en synthèse organique est l'hydrogénation d'un alcène : on utilise de nos jours du palladium sur charbon ou du nickel de Raney. Comment expliquer le mécanisme de l'hydrogénation ? Sur quelles propriété(s) du catalyseur jouer lorsque l'on s'intéresse aux procédés industriels ?

II. Définition et but de la catalyse hétérogène

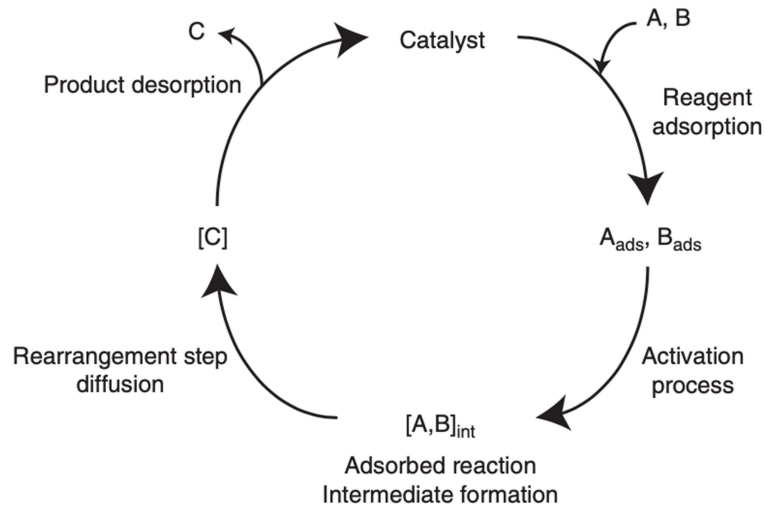


Figure 1 : Mécanisme général proposé par Sabatier [1]

Sabatier (prix Nobel en 1912) a apporté une contribution majeure à la compréhension de la catalyse hétérogène à travers ses travaux sur l'hydrogénation de l'éthylène et du dioxyde de carbone. Il utilisait des poudres métalliques pour réaliser ces réactions et a déduit un mécanisme général pour rendre compte des étapes dans une réaction impliquant de la catalyse hétérogène. La première étape est l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur, sur laquelle un procédé d'activation engendre la création d'un intermédiaire de réaction également absorbé sur la surface. Un réarrangement du système d'entités chimiques conduit au produit qui se désorbe tout en gardant le catalyseur intact.

II.1. Les étapes d'une réaction en catalyse hétérogène

Intéressons-nous plus spécifiquement aux différentes étapes d'une réaction de catalyse hétérogène. En premier lieu, le réactif arrive dans la couche de diffusion (1 et 2). Il est ensuite adsorbé à la surface du catalyseur (3), où il subit une transformation chimique (4). Le produit obtenu se désorbe (5), pour ensuite diffuser hors du catalyseur (6 et 7).

On appelle adsorbat une entité chimique réactive qui est absorbée. L'adsorbant est l'entité chimique située sur la surface du catalyseur et qui adsorbe l'adsorbat. La désorption est le processus où le produit se sépare de l'adsorbant.

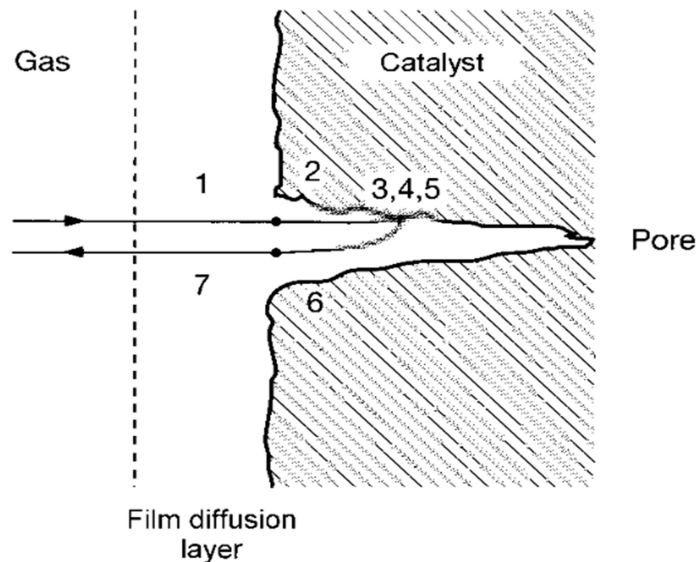


Figure 2 : Schématisation des étapes d'une réaction de catalyse hétérogène [2]

II.2. Adsorption

Le processus d'adsorption est l'élément central de la catalyse hétérogène. D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption est exothermique ($\Delta H < 0$). Comme le processus est spontané, on doit avoir $\Delta G = \Delta H + T\Delta S < 0$.

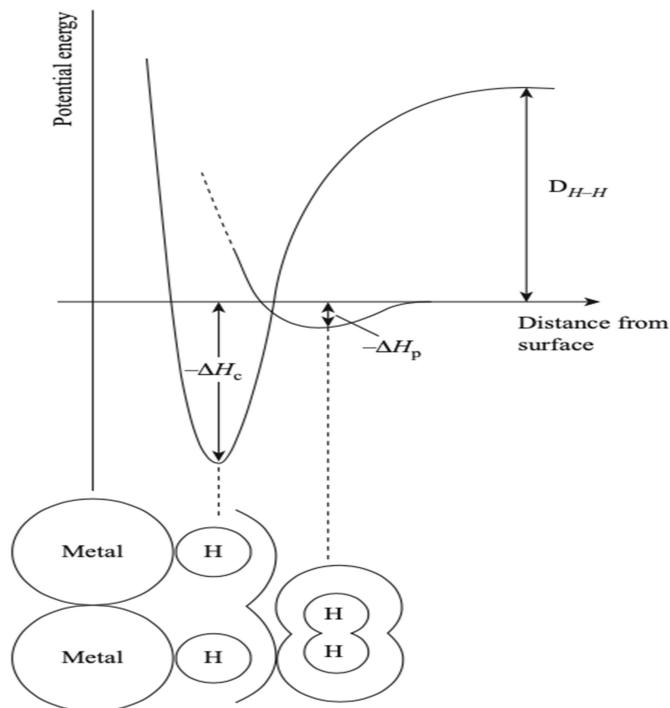
Le degré de liberté du mouvement de translation de l'absorbant est réduit, ce qui implique que ΔS est négatif. Il est donc obligatoire que la variation d'enthalpie soit négative.

Adsorbate	Adsorbent (substrate)		
	Cr	Fe	Ni
CH ₄	-427	-285	-243
CO		-192	
H ₂	-188	-134	
NH ₃		-188	-155

Figure 4 : Potentiel de Lennard-Jones appliqué à l'adsorption du dihydrogène sur un métal [4]

Adsorbate	$\Delta_{ad}H^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$
CH ₄	-21
H ₂	-84
H ₂ O	-59
N ₂	-21

Figure 3 : valeurs d'enthalpies de physisorption (à gauche) et de chimisorption (à droite) [3]



Deux processus sont rencontrés au cours de l'adsorption : la physisorption et la chimisorption. La physisorption met en jeu des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant de type Van der Waals (Keesom, Debye ou London, liaison hydrogène). Elles sont peu énergétiques (de l'ordre d'une dizaine de kJ/mol), est impliquent une réversibilité du processus. La chimisorption quant à elle mais enjeux des liaisons covalentes ou métallique, d'énergie importante (environ 100 kJ/mol) : ce processus est souvent irréversible. Aucun transfert d'électron(s) ne s'opère lors d'une physisorption, contrairement à la chimisorption. La physisorption peut s'effectuer sur plusieurs couches d'adsorbant alors que la chimisorption ne se fait que sur une seule. Les tableaux de la Fig.3 donnent quelques valeurs chiffrées.

Le lien entre physisorption et chimisorption peut être établi en utilisant le potentiel de Lennard-Jones (Fig. 4). À distance infinie, il n'existe aucune attraction entre le dihydrogène et le métal et l'énergie potentiel est nulle. Lorsque la molécule de H₂ s'approche de la surface, elle est soumise à une attraction régie par les interactions de Van der Waals. La distance d'équilibre est donnée par le minimum d'enthalpie de physisorption $-\Delta H_p$ et correspond à la somme des rayons de Van der Waals de H et du métal (ex : 320 pm pour H₂ sur Ni).

La répulsion électronique fait que le potentiel augmente drastiquement lorsque l'on se rapproche de la surface du métal.

En supposant que l'on arrive à dissocier H₂ (énergie de dissociation de 434 kJ) et qu'on a un atome d'hydrogène qui subit une forte attraction de la part du métal, on aura la formation d'une liaison métal-hydrogène via chimisorption (d'enthalpie $-\Delta H_c$). La chimisorption s'effectue à une distance correspondant à la somme des rayons de chaque atome (177pm pour H₂ sur Ni).

III. Éléments thermodynamiques et mécanistiques

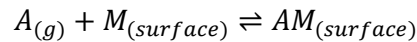
III.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Pour qu'une réaction de catalyse hétérogène soit efficace, il faudrait recouvrir au maximum la surface du catalyseur. On a introduit le taux de recouvrement, que l'on note θ et qui correspond au rapport entre les sites d'adsorption occupés et les sites d'adsorption disponibles :

$$\theta = \frac{\text{nombre de sites d'adsorption occupés}}{\text{nombre de sites d'adsorption disponibles}}$$

On appelle isotherme d'adsorption la variation de θ en fonction de la pression partielle à température fixée.

Considérons l'équilibre dynamique de l'acte élémentaire suivant :



Quelques hypothèses pour simplifier les calculs seront nécessaires, et sont les suivantes :

L'adsorption ne se fait que sur une seule couche

Tous les sites à la surface du catalyseur sont équivalents et la surface est uniforme

L'adsorption d'une molécule sur un site est indépendante de l'occupation des autres sites voisins : cela implique que les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

On note k_a et k_d les constantes de vitesse de l'adsorption et de la désorption. La vitesse d'adsorption v_a s'écrit :

$$v_a = k_a P_a N (1 - \theta)$$

P_a est la pression partielle de A, N le nombre total de sites et $(1-\theta)$ représente la proportion de sites vacants. On peut faire le lien avec la loi de vitesse « conventionnelle » qui s'écrirait $v_a = k_a [A][M]$ dans laquelle [A] a pour équivalent la pression partielle de A et [M] la partie en $N(1-\theta)$. De manière analogue, la vitesse de désorption s'écrit :

$$v_d = -k_d N \theta$$

À l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales :

$$k_a P_a N (1 - \theta) = -k_d N \theta$$

$$k_a P_a (1 - \theta) = -k_d \theta$$

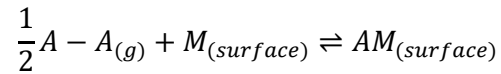
On définit la constante d'équilibre K comme étant le rapport entre les constantes de vitesse de l'adsorption et de la désorption :

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

Avec cette expression, on en déduit l'expression de θ :

$$\theta = \frac{K P_a}{1 + K P_a}$$

Cette expression s'appelle l'isotherme de Langmuir et est valable à température fixée. On peut comparer cette expression à celle que l'on obtiendrait en considérant une adsorption dissociative (comme pour H₂ sur un métal). Cette fois-ci, l'équilibre est le suivant (il s'agit toujours d'un acte élémentaire !) :



Les vitesses d'adsorption et de désorption font désormais intervenir une probabilité que chaque atome soit sur un site chacun. Cette probabilité est proportionnelle à $[N(1-\theta)]^2$ pour l'adsorption et à $(N\theta)^2$ pour la désorption. Ainsi :

$$v_a = k_a P_a [N(1 - \theta)]^2$$

$$v_d = -k_d (N\theta)^2$$

En appliquant la même méthode que précédemment, on en déduit l'expression du taux de recouvrement pour une adsorption dissociative : $\theta = \frac{\sqrt{K P_a}}{1 + \sqrt{K P_a}}$

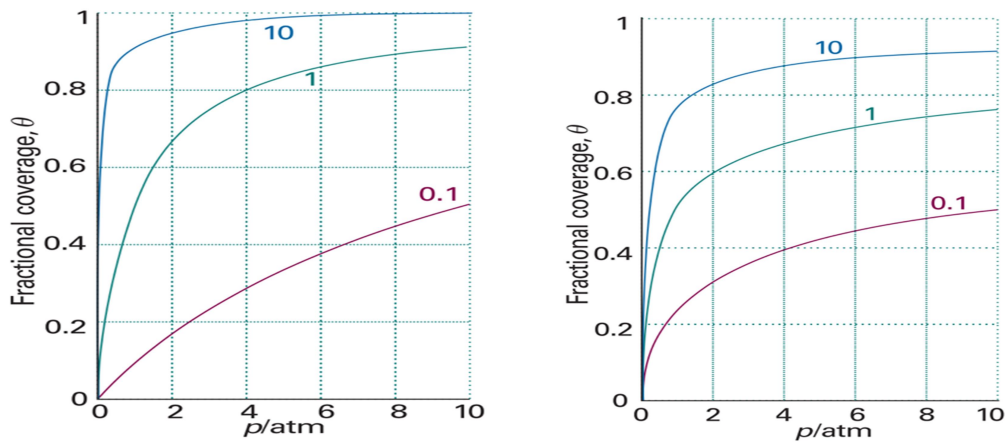


Figure 5 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (avec dissociation à gauche, sans dissociation à droite) pour différentes valeurs de K [5]

La présence de la racine carrée montre une dépendance moins importante de θ par rapport à la pression partielle de A pour l'adsorption dissociative. On voit aisément que lorsque l'adsorption se fait plus rapidement que la désorption, le taux de recouvrement tend plus rapidement vers 1.

On rencontre également les isothermes de Temkin et de Freundlich qui possèdent les expressions suivantes :

$$\text{Temkin} : \theta = n \ln(n_2 X)$$

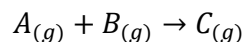
$$\text{Temkin} : \theta = n X^{\frac{1}{n_2}}$$

où n_1 et n_2 sont des constantes.

Un autre isotherme très employé est l'isotherme BET, qui est avant tout utilisé pour déterminer les surfaces spécifiques des catalyseurs. Il est essentiel de rappeler que les hypothèses faites pour déterminer l'expression de différentes isothermes leur donnent un caractère purement empirique (ce qui justifie l'affirmation donnée en introduction).

III.2. Mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal

Partons désormais sur un aspect purement mécanistique où nous allons explorer deux mécanismes largement employés pour rendre compte des processus d'adsorption lors d'une réaction de catalyse hétérogène. Commençons par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. On va considérer la réaction suivante :



Les isothermes d'adsorption pour les entités chimiques A et B sont données ci-dessous :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)}$$

L'étape cinétiquement déterminante correspond à l'étape où A et B, alors adsorbés, réagissent à la surface du catalyseur pour donner C. De ce fait, cette étape impose sa vitesse et on peut écrire :

$$v_{LH} = k_{LH}\theta_A\theta_B = k_{LH} \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

La vitesse est maximale lorsque A et B s'adsorbent de manière égale (autrement dit :

$\theta_a = \theta_b$). On peut également observer les différentes formes en fonction de la facilité de l'adsorption de A ou de B. Si aucun des réactifs ne s'adsorbent facilement, on aura alors $K_a P_a + K_b P_b \ll 1$ et la vitesse s'écrira : $v_{LH} = k_{LH} K_a P_a K_b P_b$

Le schéma suivant permettra de visualiser plus aisément le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

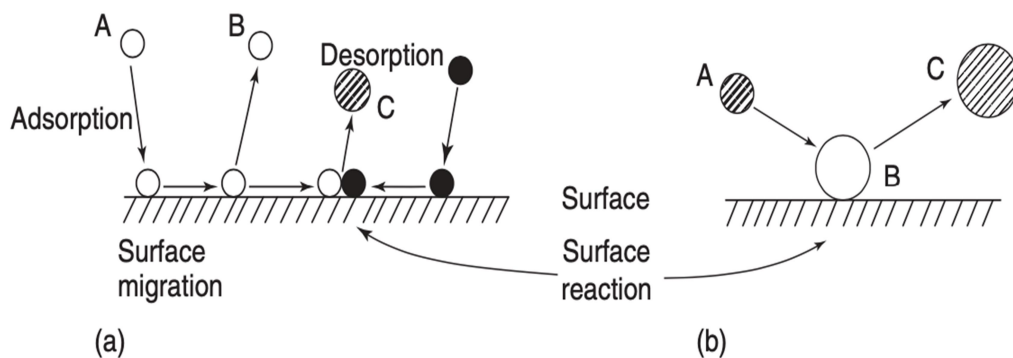
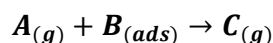


Figure 6 : Schéma des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood (à gauche) et d'Eley-Rideal (à droite) [6]

Considérons désormais un processus bimoléculaire où une molécule de A sous forme gazeuse réagit à la surface du catalyseur avec une molécule adsorbée B. Le produit C se désorbe ensuite.



L'expression de la vitesse peut se déterminer selon la même méthode que pour l'isotherme de Langmuir, où l'on assimile la concentration de A à sa pression partielle et le taux de recouvrement pour B :

$$v = k'[A][B] = k'P_A\theta_B$$

En utilisant l'expression de l'isotherme de Langmuir pour B, on a :

$$v = k'P_A\theta_B = k'P_A \frac{K_b P_b}{(1 + K_b P_b)}$$

Bien entendu, dans le cas où B s'adsorbe avec dissociation, il faudra prendre en compte l'expression de l'isotherme de Langmuir avec dissociation.

L'expression de la vitesse peut être différente en fonction de la pression de B : lorsqu'elle est élevée ($K_b P_b \gg 1$), on a un recouvrement presque total et la vitesse est alors proportionnelle à $k'P_A$. En revanche, si la pression de B est faible ($K_b P_b \ll 1$), on en déduit que la vitesse est proportionnelle à $k'P_A K_b P_b$. Le taux de recouvrement peut alors être un des facteurs déterminants de la vitesse.

Les différents mécanismes proposés sont suivis par quelques réactions de catalyse hétérogène classiques. Quelques exemples sont proposés dans le tableau suivant :

Réactions suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood	Réactions suivant un mécanisme d'Eley-Rideal
$2 CO + O_2 \rightarrow CO_2$ sur Pt	$4 NH_3 + 3 O_2_{(ads)} \rightarrow 3 N_2 + 6 H_2O$
$2 CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$ sur ZnO	$CO_2 + H_2_{(ads)} \rightarrow CO + H_2O$
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ sur Cu	$C_2H_2 + H_2_{(ads)} \rightarrow C_2H_4$
$NO_2 + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ sur Pt	

IV. La catalyse hétérogène sur le plan industriel

IV.1. Introduction

Très employée industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes,...), elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur, en général solide. La séparation est donc concrètement facilitée.

La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. Le catalyseur est un solide et les réactifs sont gazeux ou liquides. La surface du catalyseur en contact avec les réactifs est appelée « surface active ». Un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande.

Dans l'industrie chimique, la synthèse de l'ammoniac NH_3 est un exemple d'utilisation de la catalyse hétérogène.

L'équation de la réaction est la suivante :



Cette réaction est pratiquement irréalisable. Pour quelle soit réalisée en phase homogène (sans catalyseur), il serait nécessaire de travailler à haute température de façon à dissocier les molécules d'hydrogène et d'azote qui sont très stables. A ces températures, l'équilibre est malheureusement déplacé vers la dissociation de NH_3 .

La réaction est en pratique réalisée en présence d'un catalyseur solide à base de fer métallique (Fe_3O_4) qui permet d'activer les molécules à plus basse température, donc dans des conditions thermodynamiquement plus favorables pour la formation de NH_3 .

IV.2. Application de la catalyse hétérogène à l'industrie de l'automobile :

Pour lutter effectivement contre la pollution atmosphérique, les voitures sont aujourd'hui équipées de pots catalytiques. En effet, les voitures à essence contribuent à la pollution de l'air car le moteur ne réalise pas une combustion parfaite du mélange air-essence.

Le moteur produit ainsi de l'eau, du CO_2 mais aussi des gaz nocifs tels que du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures et des oxydes d'azote (NOx).

Pour remédier ces émissions polluantes, un mélange de catalyseurs solides composé de palladium (Pd), de platine (Pt) et de rhodium (Rh) est ajouté sur le trajet de ces gaz c à d dans le pot d'échappement.

Les gaz nocifs (indésirables) sont ainsi réduits ou oxydés selon le cas :

- Réduction de NO_x en N₂ sur (Rh),
- Oxydation de CO en CO₂ sur (Pt),
- Oxydation des hydrocarbures imbrulés sur le (Pd).

IV.3. Caractéristiques d'un catalyseur

Pour qu'un processus de catalyse hétérogène soit le plus efficace possible, il est essentiel d'avoir un maximum de sites disponibles tout en ayant une surface la plus petite possible. Une grandeur permet de rendre compte de cette disponibilité de site par unité de surface : on l'appelle la surface spécifique. Les meilleurs catalyseurs aujourd'hui possèdent une surface spécifique d'environ allant de 100 à 500 m²/g. Les surfaces spécifiques sont déterminées à l'aide d'un modèle empirique: l'isotherme **BET** (Brunauer, Emmett, Teller).

La sélectivité du catalyseur est tout aussi importante : on peut jouer sur la chiralité des molécules adsorbées où tout simplement favoriser des interactions plutôt que d'autres. Deux exemples :

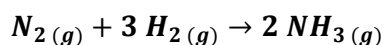
H₂ s'adsorbe facilement sur Ni mais ne s'adsorbe pas sur l'alumine (Al₂O₃).

O₂ s'adsorbe sur le carbone mais ne s'adsorbe pas sur l'oxyde de magnésium.

On peut également jouer sur la taille de molécules adsorbées par l'intermédiaire de la porosité du catalyseur. Nous verrons un exemple dans l'une des deux applications qui vont suivre.

IV.4. Procédé Haber-Bosch

Le procédé Haber-Bosch a été l'un des premiers procédés adaptés à l'industrie. Il a été l'objet d'années de recherches pour établir d'une part les conditions de réactions (température et pression), déterminées par Fritz Haber, et la nature du catalyseur pour améliorer le rendement de la réaction dont les travaux ont été entrepris par Carl Bosch. On en produit des centaines de millions de tonnes par an. La réaction correspond à la production de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène.



La particularité de la synthèse de l'ammoniac par ce procédé est d'ordre thermodynamique : en augmentant la température, l'équilibre se déplace dans le sens de formation des réactifs, ce qui a longtemps posé un problème. La pression et la température actuellement mises en œuvre sont les suivantes : 300 bars et 500°C.

Le catalyseur employé est un mélange de magnétite (Fe_3O_4) dans lesquels sont introduits des promoteurs en quantités infimes composés d'oxydes d'alcalino-terreux et d'alcalins (CaO , Al_2O_3 et K_2O). Seul le ruthénium montre une meilleure conversion tout en abaissant à la fois la pression et la température, mais il est bien plus cher. Historiquement, il n'a pas été encore découvert à l'époque de Haber et Bosch (le ruthénium a été découvert dans les années 1960). La présence d'alumine et de d'oxyde de calcium maintient une haute surface spécifique des sites actifs de fer à partir de la magnétite tandis que le l'oxyde de potassium accélère l'adsorption dissociative du diazote.

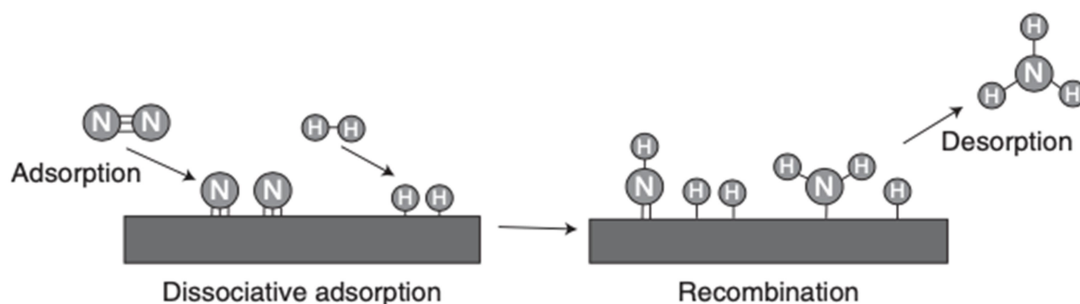
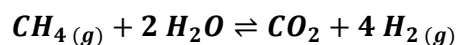
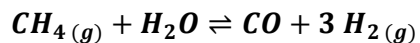


Figure 7 : Processus moléculaires rencontrés lors de la synthèse de l'ammoniac [7]

Le mécanisme (Fig. 7 ci-contre) comprend deux adsorptions dissociatives (une pour chaque gaz diatomique) et une recombinaison avant la désorption. En raison de la forte énergie de liaison de N_2 (autour de 900 kJ/mol), la dissociation du diazote est l'étape qui impose sa vitesse.

La synthèse d'ammoniac est réalisable également à partir de gaz naturel, où l'on extrait le dihydrogène avec un flux de vapeur d'eau via les réactions suivantes :



Le monoxyde de carbone formé est converti en dihydrogène toujours avec un flux de vapeur d'eau via la réaction :

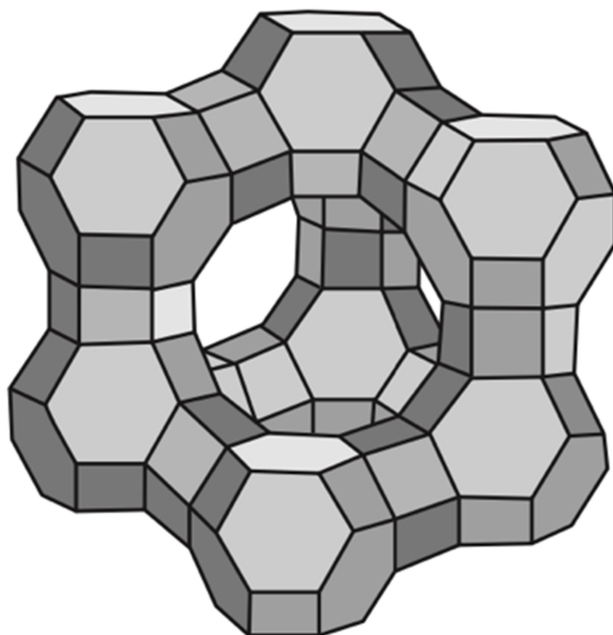
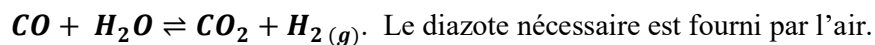


Figure 8 : Structure d'une zéolite [8]

IV.5. Le craquage du pétrole

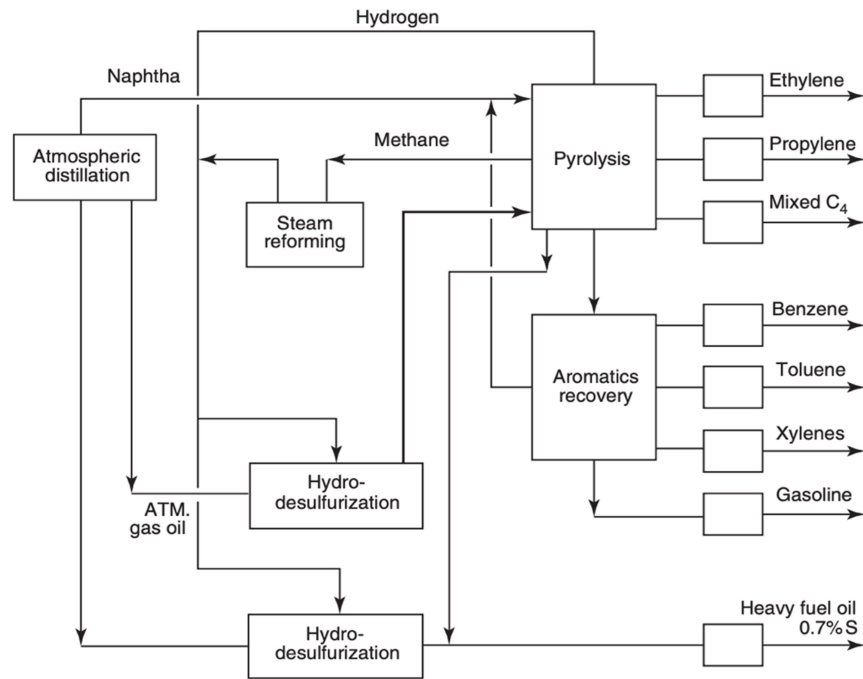


Figure 9 : Voies d'obtention d'hydrocarbures à partir du naphtha ou directement du pétrole [9].

Le pétrole a fait sensation dès sa découverte, et il a été essentiel d'en extraire toute l'énergie nécessaire pour le fonctionnement de moteurs présents dans les véhicules (avions, voiture, bateaux, etc...). L'image ci-contre (Fig. 9) présente les différentes voies permettant la production d'hydrocarbures aromatique ou non, cycliques ou aliphatiques. Le naphtha et le pétrole sont distillés et différents hydrocarbures sont obtenus suivant différents procédés (pyrolyse pour obtenir les hydrocarbures « légers », hydrodésulfuration pour le kérosène par exemple).

Avant les années 1960, des poudres d'alumine et de silice étaient utilisées. Depuis, des catalyseurs ont révolutionné le fractionnement des hydrocarbures : les zéolites. Ces catalyseurs sont des aluminosilicates extrêmement acides (équivalents à de l'acide sulfurique à 90%), présentant des cavités de taille modulables. La structure est semblable à celle de la faujasite (Fig.8). On utilise ces zéolites pour fractionner les longues chaînes hydrocarbonées, et ce processus se fait en deux étapes : la protonation des chaînes (rupture et formation de liaison C-H) et la rupture de liaisons C-C.

Il existe deux possibilités pour la protonation: la formation d'un ion carbénium (carbocation) et d'un hydrure ou la formation d'un carbanion et d'un proton (le premier étant le plus observé dans les processus car il requiert moins d'énergie). La substitution du carbocation étant le paramètre principal de sa stabilité, on observe des réarrangements lorsque l'on protone un alcène terminal (on forme préférentiellement le carbocation secondaire plutôt que le primaire). Un exemple : lorsque l'on protone le propylène ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$), l'alcène agit comme une base faible vis-à-vis de la zéolite. On forme préférentiellement le carbocation secondaire. Une fois l'étape de protonation réalisée, la rupture de liaison C-C peut se faire (c'est cette réaction que l'on appelle craquage). Elle se fait généralement en β du carbénium.

La fragmentation des chaînes étant endothermique (casser une liaison C-C requiert de l'énergie), il était fondamental de trouver un catalyseur qui soit stable à haute température : la zéolite remplit ce rôle.

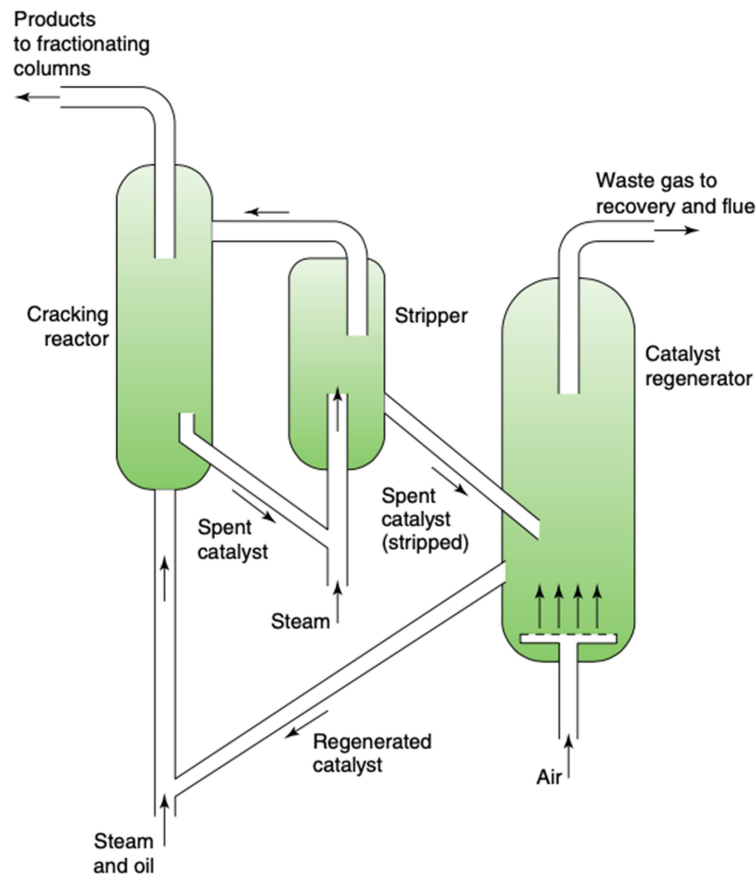


Figure 10 : Régénération des zéolites lors du craquage [10]

Un désavantage important dans le procédé est la formation de coke, qui inhibe l'activité du catalyseur. Une première alternative est de trouver des structures de zéolites qui limitent la production de coke pendant le procédé de craquage. L'autre moyen, plus utilisé est de mettre en place un système de régénération des zéolites (Fig. 8). Une fois le catalyseur « souillé », il est conduit vers un décapeur dans lequel un flux de vapeur permet d'éliminer le coke formé. Le catalyseur est ensuite amené dans un dernier réacteur où circule un flux d'air, où les gaz non souhaités sont évacués. Le catalyseur est alors régénéré et peut être impliqué dans un nouveau cycle.

V. Craquage catalytique

V.1. Introduction

Le craquage catalytique date du début du 20^{ième} siècle. Ce procédé transforme, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères destinées à la fabrication du carburant.

La première opération de craquage a été effectuée par McAfee en 1915. McAfee avait découvert que le chlorure d'aluminium était capable de craquer du pétrole lourd pour donner des produits à faible poids moléculaire. Le point faible du procédé de McAfee était la grande perte de catalyseur due au dépôt de coke sur sa surface. La première unité commerciale de craquage catalytique a été mise au point en 1942 à partir des recherches intenses d'Eugène Houdry (breveté en 1928). Son procédé, considéré le plus performant à l'époque, consistait en une série de réacteurs à lit fixe en parallèle opérant en mode cyclique. Pendant que le catalyseur était utilisé, il se formait du coke à la surface ce qui diminuait son efficacité. Houdry a découvert que ce coke pouvait être brûlé, ce qui réactiverait le catalyseur et permettrait son utilisation. Ce processus fut appelé régénération. On a très vite constaté qu'un lit fixe n'était pas la solution. C'est alors qu'est venue l'idée de constituer un circuit de recyclage entre le réacteur (riser plus séparateur) et le régénérateur. Ce mouvement assurait une activité constante du catalyseur minimisant la formation du coke. Ce système à lit mobile a augmenté le rendement de la production de l'essence de 15%. De nos jours, le craquage catalytique à lit fluidisé est le procédé de raffinage le plus utilisé dans le monde.

V.2. Définition

Le craquage catalytique est un craquage dans lequel les grosses molécules d'alcanes se brisent lorsqu'elles sont portées à 500 °C environ. En résulte un alcane et un alcène de masse molaire plus faible. Des catalyseurs à base de platine-molybdène sont utilisés pour favoriser et accélérer cette réaction de craquage. Les produits obtenus sont donc des molécules plus légères telles :

- des gaz de chauffe ;
- de la matière première, par exemple l'éthylène ;
- des essences ; après disparition de l'essence au plomb; le plomb étant un "poison" pour les pots catalytiques.

V.3. Craquage catalytique en lit fluidisé

Le craquage catalytique en lit fluidisé est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbonées en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication du carburant.

En présence du catalyseur, à haute température (450 à 550 °C) et à pression atmosphérique, on casse les grosses molécules hydrocarbonées pour avoir de petites molécules ayant un indice d'octane élevé.

Les premiers catalyseurs étaient constitués par des silices-aluminés dont le caractère acide active la rupture des liaisons entre les atomes de carbone. Ces catalyseurs ont été améliorés par l'incorporation de tamis moléculaires et de terres rares. Ainsi, les opérations de craquage peuvent être conduites à des températures moins élevées sous pression normale. Les dépôts de coke constituent un problème technologique principal à résoudre car il impose une régénération permanente du catalyseur.

Le procédé industriel, toujours utilisé actuellement, est breveté par le Français Eugène Houdry en 1928, c'est le « FCC » ou « Fluid Catalytic Cracking ». Il est basé sur l'utilisation d'un lit fluidisé de catalyseur qui circule entre un réacteur et un régénérateur. Le catalyseur, d'une grosseur de quelque 50 micromètres environ, est en suspension à l'aide d'une soufflante d'air et sa circulation est assurée par la différence de pression entre le réacteur et le régénérateur elle-même régulée par des stack-valves disposées sur la sortie des fumées du régénérateur.

La charge est injectée dans le catalyseur entrant dans le réacteur dans une canalisation appelée « riser » à l'aide d'injecteurs. Les effluents, débarrassés des entraînements de catalyseurs au moyen de deux ou même trois étages de cyclones, sont envoyés dans la tour de fractionnement. Dans ce procédé, le catalyseur s'écoule de manière continue entre le réacteur et le régénérateur dans lequel est soufflé l'air de combustion, puis retourne au réacteur après avoir été débarrassé du coke accumulé sur le catalyseur lors de la réaction. C'est pour cette raison qu'on appelle **Fluid Catalytic Cracking (FCC)**.

Les charges qui alimentent le **FCC** viennent de la distillation sous vide, ce sont les distillats légers et lourds sous-vide et aussi de résidus issus des distillations atmosphériques. Après passage des charges dans le réacteur, les effluents sont dirigés vers la tour de fractionnement principale.

- Le fuel gaz est dirigé vers le réseau fuel gaz.
- La coupe C3/C4 sera traitée au gaz plant, cette coupe contient beaucoup d'alcènes telles que le butadiène et les butènes.
- L'essence totale de FCC, après désulfuration, sera utilisée dans la fabrication de carburants.
- Le gazole léger de FCC sera utilisé pour fabriquer le gazole moteur ou le gazole de chauffage.
- Le gazole lourd de FCC sera utilisé dans la fabrication du fioul.

À partir des coupes C3 et C4 qui contiennent beaucoup d'alcènes, on peut, par polymérisation produire des bases pétrochimiques.

V.4. Description du procédé de craquage catalytique

Un craqueur catalytique (Figure 11) est constitué de deux parties majeures, à savoir la partie où a lieu la réaction de craquage avec le dépôt de coke sur le catalyseur et la partie où se produit la régénération caractérisée par la combustion du coke. La réaction de craquage de l'alimentation en hydrocarbure se produit au niveau du riser tandis que le régénérateur réactif le catalyseur en brûlant le coke déposé à sa surface.

L'alimentation du FCC est préchauffée à une température comprise entre 450-600K. Ensuite, elle est injectée à la base du riser avec une petite quantité de vapeur et se vaporise en rentrant en contact avec le catalyseur chaud de l'ordre de 900 à 1100K. Les vapeurs d'hydrocarbures subissent une réaction endothermique pendant leur ascension dans le riser qui est due à une pression plus élevée à la base du riser et à la faible densité du mélange catalyseur/vapeur. Le temps de séjour du catalyseur et des vapeurs d'hydrocarbures (en supposant que le catalyseur solide et les vapeurs ont le même temps de séjour) dans le riser est de l'ordre de quelques secondes. La température au sommet du riser est comprise entre 750 et 820K. Le réacteur situé en haut du riser sert comme désengagement. Il permet de séparer les particules de catalyseur des vapeurs à l'aide de cyclones. Les vapeurs récupérées entrent dans le fractionneur principal. Le catalyseur utilisé s'écoule dans le stripper situé en bas du réacteur ou les hydrocarbures restant sur sa surface sont extraits par injection de vapeur. Le catalyseur usé est renvoyé à travers une ligne de transport vers le régénérateur.

Dans le régénérateur, le catalyseur est réactivé par combustion du coke déposé à sa surface en utilisant l'air injecté à la base du régénérateur. Cette réaction de combustion sert également à maintenir la température du lit entre 950-980K pour un craquage de gazole. Le catalyseur régénéré est renvoyé en continu dans le riser à travers un autre circuit contenant une vanne dont le rôle est de réguler l'écoulement du catalyseur régénéré, de maintenir la pression nécessaire dans le régénérateur et de le protéger d'un écoulement inverse.

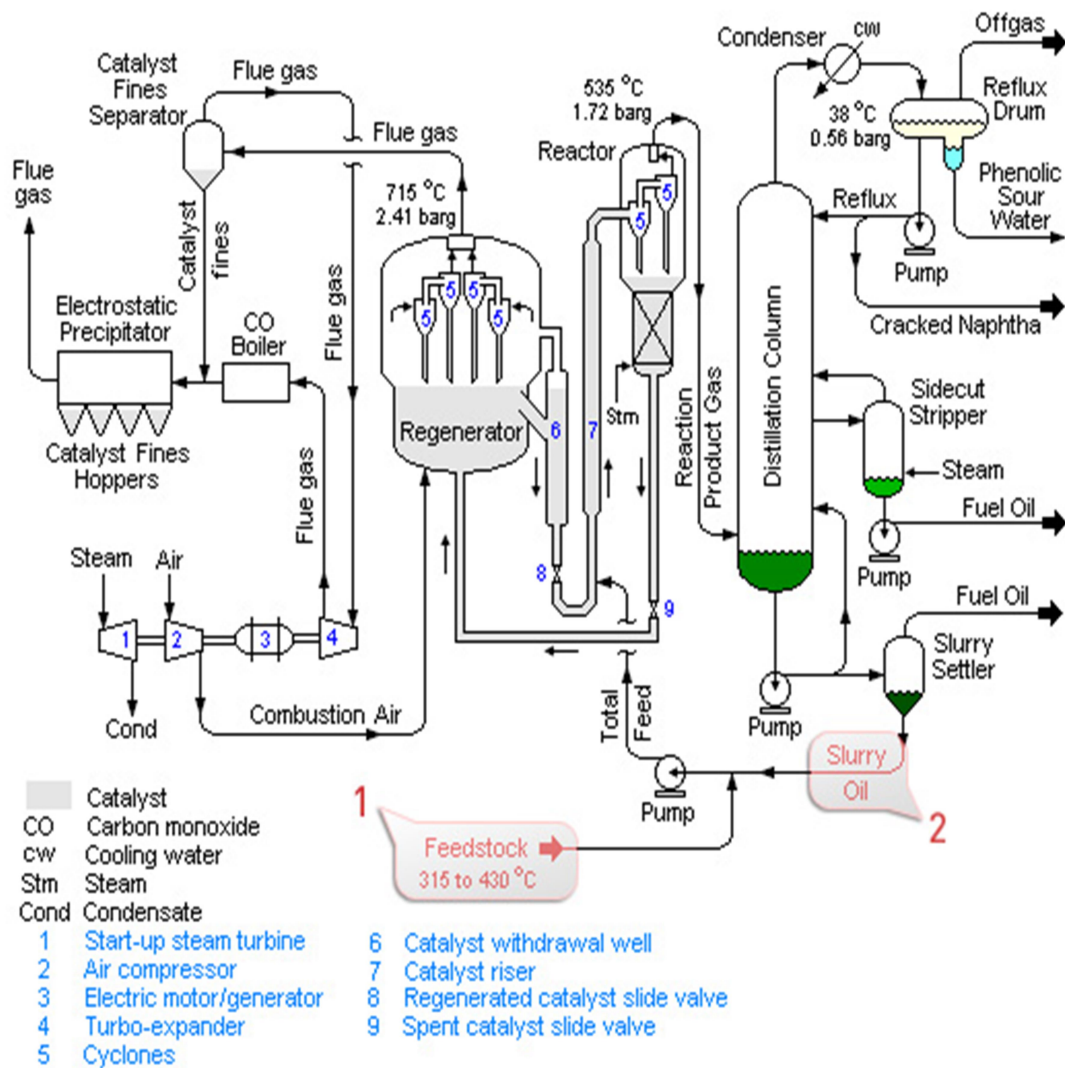


Figure 11 : Craquage Catalytique.

VI. Méthodes de caractérisations

Les techniques les plus utilisées pour la caractérisation des apatites sont :

- La diffraction des rayons-X (DRX)
- La spectroscopie d'absorption infrarouge IR (FTIR)
- L'analyse chimique élémentaire (SAA)
- L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATD/ATG)
- L'analyse texturale (BET/BJH).

VI.1. Diffraction de rayons X

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations préférentielle. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion élastique», ou «diffusion de Rayleigh».

Principe :

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), et sont destructives dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction

Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans «distance interréticulaire», alors les interférences sont constructives si : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$

où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en rayonnement monochromatique), c'est la loi de Bragg (figure 12).

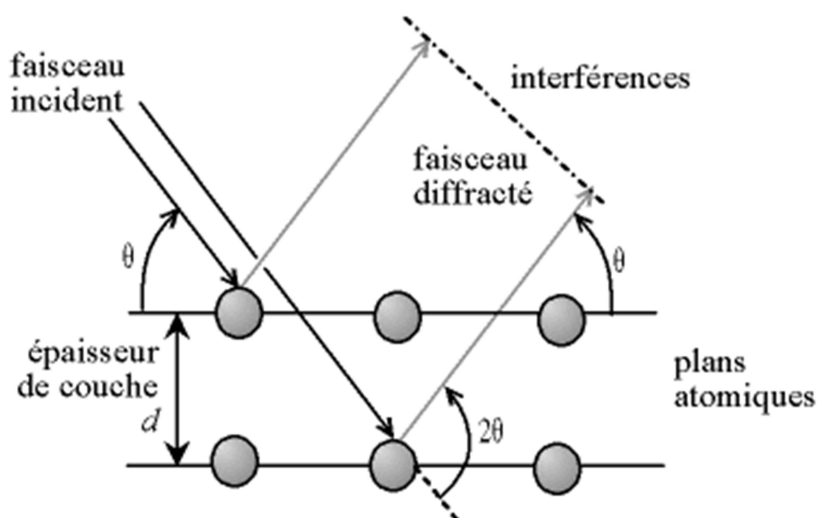


Figure12: Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d_{hkl}

VI.2. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) figure 13, est une technique largement utilisée en catalyse pour estimer la nature de catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbat-adsorbant et les intermédiaires réactionnels. La caractérisation des bandes de vibration Métal-Oxygène ou Métal- Oxygène-Métal.

Les propriétés superficielles d'un catalyseur, lorsqu'elles sont dues à l'existence d'un groupement dont les vibrations se trouvent dans le domaine de 4000 à 1000 cm^{-1} , peuvent être étudiées directement. C'est le cas, par exemple, des groupements hydroxyles. Mais un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être révélés que par l'utilisation d'une sonde, c'est-à-dire d'une molécule, susceptible de s'adsorber sur ces sites et présentant des vibrations dont les changements de fréquences seront reliés à la nature des sites. Cette méthode indirecte permet de caractériser l'acidité de Lewis d'un support, les propriétés des particules métalliques supportées.

L'adsorption de molécules sondes, suivie par IR est un excellent outil de caractérisation de l'acidité et de la basicité des solides. Dans notre travail nous avons travaillé avec le dioxyde de carbone et la pyridine comme molécules sondes pour caractériser nos échantillons

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon.l.c$), on peut calculer ou mesurer l'intensité de l'absorbance intégrée et donc on peut calculer le nombre des sites acides à l'aide de

l'équation :
$$A = \frac{\epsilon.n}{S}$$

ϵ : coefficient d'extinction ($\text{cm}.\mu\text{mol}^{-1}$)

n : quantité de pyridine adsorbée (μmol)

S : surface de la pastille (cm^2)

A : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm^{-1})

En utilisant des valeurs de ϵ obtenus au laboratoire ou disponible dans la littérature, on peut suivre l'évolution de surface A d'une bande en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc on peut calculer la quantité de pyridine adsorbé à la surface.



Figure 13: Photo de spectromètre Thermo Nicolet série NEXUS, 5700.

VI.3. L'analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique nous permet de doser les différents éléments formant l'apatite afin d'en déduire sa formule (stoechiométrie déficitaire ou excédentaire).

VI.4. L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

Grâce à cette analyse on peut déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors de l'analyse thermique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), donne la variation de la masse en fonction du temps et de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, à la suite des travaux de H. Le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique de nos échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage

Les échantillons préparés ont été analysés par analyse thermique (ATG/ATD) à l'aide d'un appareil de type SDT Q600 instrument (figure 14). L'échantillon, de masse 20 à 30 mg environ, est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance situé dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 5 °C/min dans l'intervalle de 25 à 1200 °C.



Figure 14 : Appareil d'analyse thermique SDT Q600.

VI.5. L'analyse texturale

La texture recouvre à la fois la notion de particules et celle de porosité. Dans les deux cas on fait appel aux mêmes paramètres, à savoir la taille, la forme et la distribution. Les grandeurs les plus utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- La surface spécifique
- Le volume poreux spécifique
- La forme des pores
- La distribution des tailles des pores ou répartition poreuse, nécessite des hypothèses sur la forme des pores.

VI.5.1. La surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux molécules S (m^2/g). La technique la plus utilisée pour la détermination de l'aire spécifique est celle de BET basée sur l'adsorption de gaz à basse température sur la surface du catalyseur, ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des faibles forces (Van Der Waals). Le calcul de la surface spécifique s'effectue grâce à une isotherme déterminée expérimentalement. Il est alors possible de déterminer la quantité de gaz adsorbée à la surface du catalyseur en monocouche puis de calculer l'aire de cette couche donc la surface spécifique du solide.

L'équation de la physisorption d'un gaz sur un solide dite équation de BET qui permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche s'écrit :

$$\text{Où : } \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

P_0 : la pression atmosphérique

v et v_m sont respectivement le volume adsorbé à une pression P et le volume du gaz correspondant à une monocouche.

C : une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat.

VI.5.2. La porosité

Pour avoir un bon catalyseur il faut aussi que ce dernier à une bonne porosité évaluée par le volume et la répartition des pores.

La méthode utilisée pour le calcul de la répartition des rayons des pores est celle proposée par Barret, Joyner et Halenda, connue sous le nom de la méthode B.J.H par exemple pour un catalyseur dont les pores sont supposés cylindriques, les auteurs proposent la relation reliant la surface spécifique S , volume total poreux V_p et le rayon des pores R_p : $S = 2V_p / R_p$

Le volume est calculé arbitrairement pour une pression relative $P/P_0 = 1$, qui correspond selon l'équation de kelvin à un rayon de pores de 46 nm.

VII. Classification des catalyseurs solides

Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe. Il comporte une **phase active** qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un **support**, parfois à dose très faible s'il s'agit d'éléments coûteux comme les métaux précieux.

Exemple : La surface spécifique du nickel déposé (Ni/MgO) peut être multipliée par un facteur de 10 comparée au nickel seul.

En plus, le support donne aux particules métalliques une bonne dispersion et une bonne stabilité thermique et mécanique. Quand la taille d'une particule de phase active diminue, la dispersion augmente.

Les supports les plus employés sont : l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates et les oxydes céramiques.

Cependant, certains catalyseurs dits massiques sont uniquement constitués de phases actives.

Exemple : Molybdate de fer $FeMoO_4$ (catalyseur d'oxydation).

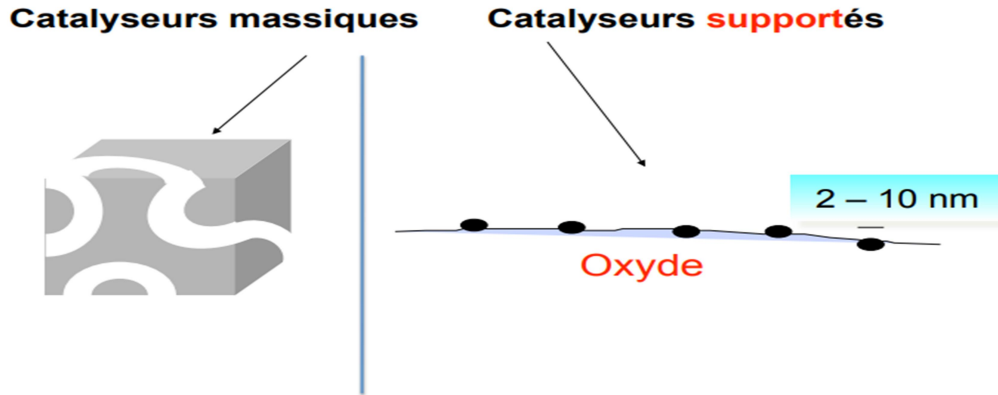


Figure 15: Différentes classes de catalyseurs

On distingue les catalyseurs massiques, uniquement constitués d'une phase active et des catalyseurs supportés, composés d'une phase active déposée sur un support. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion (fraction d'atomes en surface) de l'agent actif (figure 15).

Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes : les métaux, les oxydes et sulfures métalliques, et les oxydes isolants. A ces trois classes de catalyseurs, il est possible de faire correspondre trois grandes familles de réactions (Tableau1).

Les catalyseurs solides peuvent être regroupés dans des classes où se retrouvent des types de composés qui sont susceptibles de catalyser des réactions diverses (voir tableau1) C'est ainsi que l'on peut distinguer :

- ✓ **Les métaux** : il s'agit du fer, du nickel, du cobalt, du platine, du palladium, dont l'action consiste le plus souvent à mobiliser des atomes d'hydrogène pour catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydrogénolyse.
- ✓ **Les oxydes métalliques** : on distingue deux classes

Les oxydes qui, par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin: ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle oxydes **semi-conducteurs**.

Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifient pas la conductivité électrique ; on les nomme **oxydes isolants**.

- ✓ **Les catalyseurs solides** utilisés dans l'industrie sont constitués essentiellement par un centre actif ou encore composant actif parfois dispersé sur un support et les promoteurs. La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site actif (métal) sera d'autant plus grande que son aire spécifique-rapport de la surface par unité de masse (en m^2/g) sera plus élevée.

La durée de vie d'un catalyseur solide (activité et/ou sélectivité) est limitée par celle de ses centres actifs. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation, on citera :

- L'attrition, c'est à dire la chute de l'aire spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée.
- L'empoisonnement du catalyseur se produit lorsqu'on introduit accidentellement dans le milieu, un corps, dit « poison », dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se trouvent ainsi bloqués.
- L'encrassement du catalyseur est observé lorsqu'une réaction secondaire forme à sa surface des produits indésirables de grande masse moléculaire. L'empoisonnement et l'encrassement sont considérés comme réversibles.

Tableau 1 : Classification des catalyseurs solides.

Classes de solides	Familles de réactions	Exemples
Métaux	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrogénation • déshydrogénation • Hydrogénolyse • Oxydation 	<ul style="list-style-type: none"> • Fe , Co, Ni • Ru , Rh, Pd • Ir, Pt • Ag , Cu, Zn
Oxydes et sulfures métalliques (semi-conducteur)	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation • Réduction • Déshydrogénation • Hydrogénation • Sulfuration 	<ul style="list-style-type: none"> • NiO , ZnO, CuO • CoO, Cr₂O₃ • V₂O₅, MoO₃ • WS₂, MoS₂ • Ni₃S₂, Co₉S₈
Oxydes isolants	<ul style="list-style-type: none"> • Hydratation • Déshydratation • Isomérisation • Polymérisation • craquage 	<ul style="list-style-type: none"> • Zéolithes échangées • SiO₂ - Al₂O₃ • SiO₂ – MgO • Al₂O₃

VIII. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs solides sont aujourd'hui des produits très élaborés, souvent très complexes, obtenus à partir de produits chimiques commercialement disponibles; la majeure partie des catalyseurs industriels sont préparés selon un enchainement donné qu'on peut regrouper selon trois grandes catégories caractérisées par la nature des produits obtenus :

- les catalyseurs massiques;
- les catalyseurs imprégnés sur supports préformés;
- les catalyseurs malaxés-agglomérés.

VIII.1. Méthodes de préparation

a. Introduction

La synthèse d'un catalyseur se fait en deux étapes: la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients.

Les techniques les plus répandues sont: la méthode d'imprégnation, co-précipitation et précipitation.

b. Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, suivi du séchage et de la calcination.

Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- **Le mouillage sans interaction** ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support.
- **Le mouillage avec interaction** ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support.

c. Méthode de Co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de Co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination.

d. Méthode de précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites.

Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu. Ces procédés nécessitent une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont:

- la séparation,
- la calcination,
- la mise en forme.

VIII.2. Séparation

La décantation, filtration, centrifugation et lavage: ces techniques permettent la séparation de solides à partir d'une solution mère. La technique choisie dépendra de la taille des particules.

VIII.3. Le séchage

Il permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau, des pores du solide. Là encore, cette étape sera facile dans le cas d'une précipitation et plus compliquée avec un gel et surtout avec un floculat car il présente une forte teneur en eau (supérieure à 90% dans certains cas).

VIII.4. Calcination

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

VIII.5. Mise en forme des catalyseurs

Par la technique de préparation de catalyseur dite « en masse » le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée d'un mélange de fines particules. Son utilisation en catalyse à l'échelle industrielle nécessite une étape de mise en forme qui sert à modifier la taille des grains du catalyseur. Cette opération peut être mise en œuvre selon trois procédés: la granulation, le compactage, l'extrusion.

IX. Généralités sur les catalyseurs solides acides

Les solides acides ont été intensivement employés comme catalyseurs ou supports de catalyseur dans la chimie du pétrole et les synthèses organiques pendant longtemps. L'utilisation de ces catalyseurs fournit plusieurs avantages comparés à l'utilisation des catalyseurs liquides acides :

- l'activité et la sélectivité catalytiques élevées sont fréquemment observées;
- les catalyseurs solides acides ne corrodent pas les installations utilisés;
- l'utilisation répétée des catalyseurs acides solides est possible ;

- la séparation d'un catalyseur acide solide d'un mélange de la réaction est facile.

L'importance des acides solides comme catalyseurs a causé une étude étendue et quantitative de la propriété acide sur les surfaces de catalyseur, la structure des sites acides, et leur action catalytique, pendant les trente dernières années. Sur la base de la connaissance accumulée des acides solides, il devient possible de concevoir et développer les catalyseurs acides solides fortement actifs et sélectifs pour des réactions particulières.

Récemment, beaucoup de types de solides bases ont été trouvés et employés comme catalyseurs pour différentes réactions. La nature des sites basiques a été élucidée dans quelques cas. Les avancées dans l'étude des catalyseurs solides bases mènent au succès dans l'interprétation de l'action catalytique en termes de catalyse bifonctionnelle d'acide-base. En fait, quelques solides acides sont connus pour présenter les propriétés plus ou moins fondamentales, alors que quelques solides basiques ont les propriétés acides dans une certaine mesure.

Les acides solubles tels que les halogénures d'aluminium, les acides sulfuriques et phosphoriques ont constitué la première génération des catalyseurs utilisés dans les transformations catalytiques des hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques. Cependant leur utilisation est limitée par leur instabilité chimique, leur aspect non économique et le souci de protection de l'environnement, et ce n'est qu'avec la découverte des catalyseurs acides solides que les réactions acides ont connu un grand essor.

IX.1. Définition et classement des solides acides

D'une manière générale, un solide acide peut être considéré comme un solide sur lequel un indicateur coloré change de couleur ou un solide sur lequel une base est adsorbée chimiquement. Plus rigoureusement, suivant la définition de Bronsted et de Lewis, un acide solide a tendance à libérer un proton ou à accepter une paire d'électrons, tandis qu'un solide basique a tendance à accepter un proton ou à donner une paire d'électrons. En accord avec la définition ci-dessus, une liste résumant les acides solides est donnée en dessous.

Le premier groupe des acides solides comprend naturellement les argiles minérales et de nombreux types de zéolithes synthétiques. Les constituants principaux sont la silice et

l'alumine. Les acides solides bien connus, les silicates d'aluminium synthétiques sont présents dans le 7^e groupe qui comprend également de nombreux mélanges d'oxydes dont les propriétés acides et catalytiques ont été découvertes récemment. Dans le 5^{ème} et 6^{ème} groupe sont inclus de nombreux composés inorganiques tels que mélange d'oxydes sulfites, sulfates, nitrates, phosphates et halides :

- **Argiles minérales naturelles:** kaolinites, bentonite, attapulgite, montmorillonite, clarite, zeolites (X, Y, H-ZSM etc.) et argiles échangées.
- **Acides imprégnés:** H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH, imprégnés sur silice, alumina ou terre diatomée.
- **Oxydes de métaux et sulfites :** ZnO, CdO, Al₂O₃, CeO₂, ThO₂, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, PbO, AS₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₅, V₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃, CdS, ZnS.
- **Sels de métaux :** MgSO₄, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, CuSO₄, Zn(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃, Al₂PO₄, CrPO₄, FePO₄, CuCl, TiCl₃, SnCl₂, AgClO₄, Mg(ClO₄)₂...etc.
- **Oxydes mixtes:** SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-BeO, Al₂O₃ -TiO₂, **Al₂O₃-V₂O₅**, TiO₂-CdO, MoO₃-CoO-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂-MgO, MoO₃-Al₂O₃-MgO, hétéropolyacides (HPA)...etc. [10]

Principes de mesure des propriétés acides sur la surface des solides.

Une complète description des propriétés acides des surfaces des solides requiert la détermination de la force, du nombre et de la nature des sites acides.

Pour cela, Il existe différentes techniques pour caractériser l'acido-basicité de solides :

- **Des méthodes globales**, qui permet de déterminer l'acido-basicité totale par rapport à une échelle de référence sans distinguer les sites. On trouve les titrages avec les indicateurs colorés de Hammett, l'adsorption de sondes suivies par microcalorimétrie et désorption en température programmée (DTP).
- **Des méthodes spécifiques**, directes ou indirectes, qui distinguent les sites, acidité de Lewis et de Brønsted par exemple. La technique la plus utilisée est l'adsorption de

molécules sondes suivies par spectroscopie Infrarouge. On trouve également la RMN ou encore la RPE.

Exemple :

La réaction de transformation des alcools

Ces réactions sont très importantes dans l'industrie chimique et pétrochimique car elles permettent de produire des aldéhydes ou des cétones par déshydrogénation ou encore des alcènes par déshydratation selon le catalyseur utilisé.

X. les oxydes de métaux acides en catalyse

La catalyse par les oxydes mixtes est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex.: Mo/TiO₂-Al₂O₃) soit directement comme catalyseurs (Ex. : V₂O₅-SiO₂) domaine qui nous intéresse plus particulièrement.

Il est bien connu que les propriétés acido-basiques et les propriétés redox que développent les catalyseurs oxydes de métaux sont les plus importantes. Ces derniers sont capables d'activer un grand nombre de réactions chimiques telles que: l'alkylation, l'isomérisation, le craquage, l'oxydation, l'éthérisation, l'amination, la déshydratation, l'hydratation, l'aromatisation, l'oligomérisation, la polymérisation, l'estérification, etc.

De part les avantages qu'ils présentent par rapport aux liquides (protection de l'environnement, non corrosif, séparation facile des produits liquides de la réaction), les oxydes acides sont appelés à remplacer entièrement les catalyseurs liquides dans les procédés industriels.

En effet, tous les procédés nécessitant une forte acidité pour les catalyser utilisaient des catalyseurs liquides tels que AlCl₃, FeCl₃, HF, BF₃, H₂SO₄, etc., avec toutes les conséquences que cela pouvait engendrer.

Les sites acides de surface de Bronsted et de Lewis des oxydes de métal supportés en alumine. La distribution des sites acides de Lewis et de Bronsted en surface des catalyseurs d'oxyde de métal supportés en alumine a été intensivement étudiée. I.E. Wachs et al. ont exploiter les informations issus des analyses infra rouge des espèces d'oxyde de métal supporté pour déterminer la nature et la concentration des sites acides de surface de Lewis et de Bronsted présents sur ces surfaces avec utilisation de la Pyridine comme molécule typique de sonde dans leurs études IR.

Ils ont trouvé que le support d'alumine possède seulement des sites acides de Lewis (aucun site acide de Bronsted n'est détecté sur les aluminés car il n'y a pas de formation d'ion pyridinium), et les basses concentrations des espèces surfaciques d'oxyde de métal n'affectent pas de manière significative sur le nombre de ces sites. Aux apports élevés des oxydes de métal sur l'alumine, ils ont trouvés ainsi que le nombre de sites acides de surface de Lewis peut sensiblement diminuer et les sites acides de Bronsted de surface sont également présents. Il s'avère qu'il y a une courbe universelle pour le nombre de sites acides de surface de Bronsted puisqu'il dépend seulement de la densité des espèces d'oxyde de métal. Notant que la densité de surface élevée de l'espèce supportée d'oxyde de vanadium en alumine influe sur le nombre le plus élevé de sites extérieurs d'acide de Bronsted. Aux surfaces de monocouche, la fraction de l'espèce d'oxyde de métal possédant l'acidité de Bronsted correspond seulement environ à 5-10% des sites. Ils lui ont proposé que le site acide de Bronsted soit situé sur la liaison M-O du support, mais l'évidence spectroscopique directe pour le lieu des sites acides de Bronsted en catalyseurs supportés d'oxyde de métal n'est actuellement pas disponible. L'acidité de Lewis d'oxyde de métal supportés en alumine diminue par rapport à celle du support d'alumine pur. La diminution de l'acidité de Lewis semble suivre la tendance du chargement d'oxyde de métal supporté (atomes/nm²), excepté les catalyseurs d'oxyde de vanadium supportés en alumine où une réduction remarquable de l'acidité de Lewis est observée. Il est bien établi que dans le cas de catalyseur supporté V₂O₅/Al₂O₃, le nombre de sites acides de Brønsted augmente et le nombre de sites d'acide de Lewis reste constante ou diminue avec la densité de surface de vanadium.

EXERCICES D'APPLICATIONS

Consigne:

- L'exposé a cruellement manqué de structure et on peut vite perdre les étudiants : des éléments importants sont passés à la trappe (surface spécifique, mécanismes), d'autres pas traités à fond (isotherme BET) voire inutiles (enthalpie isostérique)
- La leçon peut se placer en L2 avec les mécanismes, mais cela doit se justifier (la L3 paraît plus facilement défendable)
- Attention aux écritures de lois de vitesse qui sont souvent trop cavalières. Attention aussi à ne pas écrire de bêtises au tableau (c'est le $\Delta_r G$ d'une réaction qui doit être négatif !) ! Prendre son temps...
- Il a manqué des ordres de grandeurs, des valeurs chiffrées
- Faire preuve de bon sens lorsque l'on exploite le potentiel de Lennard-Jones : une molécule de H_2 est toute petite par rapport à un atome de nickel. La chimisorption se fait probablement sur deux atomes consécutifs voire sur le même.
- La notion de taux de recouvrement doit être très présente dans la leçon
- Insister sur les enjeux de la catalyse hétérogène (le fait de disperser beaucoup de catalyseurs sur une surface très petite)
- Faire un schéma au tableau de ce que représente le taux de recouvrement

Questions de cours:

Pourquoi fait-on le craquage du pétrole ?

L'objectif est d'obtenir des hydrocarbures de tailles différentes, qui peuvent être utilisés dans différents domaines (le benzène et le toluène sont utilisés dans les laboratoires, généralement l'octane pour l'essence et les hydrocarbures de type C_{10} à C_{14} pour le kérosène, etc...)

Quelle méthode est utilisée pour déterminer des surfaces spécifiques ?

On utilise le modèle empirique de l'isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller) qui s'applique sur des adsorptions multicouches (contrairement à l'isotherme de Langmuir).

Pourquoi a-t-on une expression en racine de P pour l'isotherme de Langmuir avec dissociation ?

La dissociation est considérée comme un acte élémentaire. La stoechiométrie est de 2 atomes de A, ce qui implique que la « concentration » en A est élevée au carré.

Pourquoi est-ce que le chauffage n'est pas recommandé dans la synthèse de l'ammoniac ?

La réaction est exothermique, toute augmentation de température ne déplace pas la réaction dans le sens de formation des produits. Jouer sur la pression permet de déplacer la réaction dans le bon sens.

SUJETS D'EXAMENS

EXAMEN FINAL 2022/2023

EXERCICE 01

Chimisorption de l'azote sur un catalyseur à base de fer à 396°C, les volumes d'azote adsorbé ramenés aux conditions normales de pression et de température sont obtenus en fonction de la pression du gaz :

- Comment peut-on justifier que l'on a affaire à une chimisorption.
- En utilisant les hypothèses de Langmuir, peut-on avancer que l'azote est fixé sous forme moléculaire ou sous forme dissociée ? Justifier votre réponse.
- Proposez une méthode pour déterminer la chaleur d'adsorption de l'azote sur le fer.

P(mmHg)	25	53	150	397	808
V (ml)	2.88	3.22	3.77	4.15	4.45

EXERCICE 02

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



On considère que seuls les réactifs peuvent s'adsorber sur le catalyseur et que la réaction est d'ordre un (1) par rapport à chacun des réactifs et en supposant que la réaction de surface réagit la cinétique, donner l'expression de la vitesse initiale (r_0) dans les divers cas suivant :

- 1- seul l'acétylène est adsorbé sans dissociation sur le catalyseur.
- 2- l'acétylène et l'hydrogène sont tous les deux adsorbés sans dissociation de façon importante, mais la réaction de surface a lieu entre l'acétylène adsorbé et l'hydrogène gazeux.
- 3- l'acétylène et l'hydrogène sont tous les deux adsorbés sans dissociation et la réaction en surface a lieu uniquement entre espèces adsorbées.

EXERCICE 01: QUESTIONS DE COURS

- 1- Quel sont les avantage de la catalyse hétérogène
- 2- Donner la définition de la vitesse de la transformation en catalyse hétérogène
- 3- Quel sont les critères catalytiques adopté pour le choix d'un catalyseur

EXERCICE 02

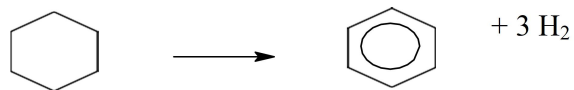
Soit la réaction de désulfuration du diméthylsulfide (DMS) sur un catalyseur à base de sulfure de cobalt et de molybdène déposés sur l'alumine.



En admettant que la réaction obéit au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et que seuls les réactifs peuvent s'adsorber sur le catalyseur:

- 1- Ecrire les différentes étapes du mécanisme de la réaction catalytique.
- 2- Donner l'expression générale de la vitesse de la réaction en fonction des pressions partielles du diméthylsulfide et de l'hydrogène.
- 3- En déduire l'équation de vitesse de la réaction dans les divers cas suivants:
 - Le diméthylsulfide et l'hydrogène sont fortement adsorbés.
 - Le diméthylsulfide et l'hydrogène sont faiblement adsorbés. Préciser l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs.
 - L'hydrogène est faiblement adsorbé de manière dissociative et la concentration du diméthylsulfide est importante.

Exercice 3 : Déshydrogénation du cyclohexane sur oxyde de chrome



La réaction est suivie par variation de pression totale en phase gaz à l'aide d'un manomètre. A partir d'une série d'expériences effectuées à 427°C dans un réacteur de volume constant égal à 385 mL, avec 0,55 g de catalyseur à 15% d'oxyde de chrome déposé sur charbon actif.

Pour des pressions initiales de cyclohexane différentes, on détermine les vitesses initiales par la méthode des tangentes à l'origine des courbes $P = f(t)$. On obtient :

P_i (cmHg)	0.85	1.35	1.50	1.90	2.68	3.60	4.30
$1000r_i$ (cmHg min ⁻¹)	0.78	1.15	1.34	1.57	2.03	2.30	2.60

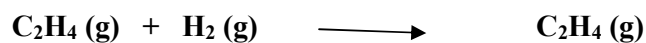
- 1) L'isotherme de Langmuir écrite pour une réaction d'ordre un sur le catalyseur permet-elle de rendre compte des résultats expérimentaux ?
- 2) Déterminer la constante de vitesse « k » et le coefficient d'adsorption « b » du cyclohexane.

Questions de cours:

- 1- Donner la raison pour laquelle une substance finement divisée est plus efficace comme adsorbant.
- 2- Qu'entendez-vous par l'activation d'un catalyseur (prétraitement) ? Expliquez ?
- 3- Quels sont les principaux matériaux adsorbants sur le marché ?

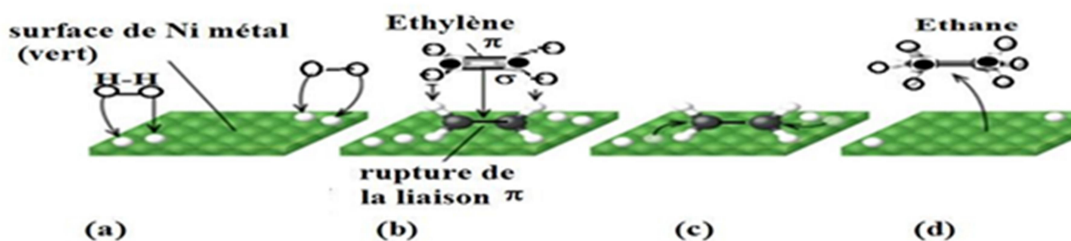
EXERCICE :

L'éthane est formé à partir de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène sur le nickel.



La formation de l'éthane se fait selon le processus proposé ci-dessous.

- 1- Expliquer ce qui se passe au niveau de chacune des étapes (a), (b), (c) et (d).
- 2- Pour chacun des réactifs, expliquer le type d'adsorption (physique ou chimique) qui se passe à la surface du nickel métallique. Justifier votre réponse.
- 3- Ecrire les réactions correspondantes aux différentes étapes (a), (b), (c) et (d).
- 4- Donner les expressions des taux de recouvrement des deux réactifs.
- 5- la cinétique étant limitée par la réaction en surface, donner l'expression de la vitesse de la réaction.



Exercice 1 : Chimisorption de CO sur le platine

On se propose de déterminer la dispersion du platine ainsi que sa surface au sein d'un catalyseur à base de platine supporté sur une alumine (Pt/Al₂O₃) contenant une teneur en poids en platine de 0.6 %. La surface spécifique du support seul est de 210 m²/g.

Pour ce faire, la chimisorption du monoxyde de carbone CO sur le métal noble sera utilisée.

Une masse de 0.318 g de catalyseur est d'abord réduite sous hydrogène et ensuite dégazée.

A 25°C, un flux de CO est envoyé sur le catalyseur et la quantité de CO à la sortie du réacteur est donnée par la surface du pic de chromatographie qui est égale à 623UA. L'analyse du flux gazeux après passage de CO à travers un réacteur vide ou un réacteur contenant de l'alumine (Al₂O₃) donne un pic de surface de 835UA. Le volume de CO injecté, dans les trois cas, est de 0,15 cm³(CNTP).

1. Donner la définition de la dispersion du métal
2. Calculer la dispersion du Pt sur le support alumine à partir de la quantité de CO chimisorbée. On admettra une stœchiométrie d'adsorption Pt/CO de 1/1.
3. Déduire la surface du platine sachant que la surface s occupée par un atome de Pt est de $8,9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Exercice 2

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

$$\text{C}_2\text{H}_2(\text{A}) + 2\text{H}_2(\text{B}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{C})$$

On se propose de déterminer les coefficients d'adsorption des réactifs à partir de mesure de vitesse de réaction.

I- On considère que seuls les 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 (r_0) dans les divers cas suivants :
 1. Seul l'acétylène est adsorbé (sans dissociation) sur le catalyseur.
 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 l'hydrogène gazeux.

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

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

1. Transformer les expressions de vitesse correspondant à chacun des cas proposés pour obtenir une forme linéaire : $Y = M.P_A + N$

(Y est une fonction de P_A , r_0 , et M et N sont des constantes à une température donnée.)

2.2 On donne le tableau des mesures expérimentales :

$P_B=5$		$P_B=17$		$P_B=35$		$P_B=92$	
P_A	$r_0 \cdot 10^2$	P_A	$r_0 \cdot 10^2$	P_A	$r_0 \cdot 10^2$	P_A	$r_0 \cdot 10^2$
2	15.4	3.5	17.2	3.1	26.7	5	31.3
3.7	10.3	5.3	12.5	6.2	16.7	10	20.4
4.8	8.1	7	10.1	9.1	12.6	14	15.9
6.2	6.6	9	8.2	13	9.3	19.2	12.3

Permet-il de trancher entre les trois processus proposés ?

- Si oui calculer M et N pour chaque série d'expérience.
- Ecrire le 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 de l'acétylène ainsi que la constante de vitesse.

SERIE 01:

Un catalyseur à base de platine supporté sur une alumine ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) a été préparé par la méthode d'imprégnation. La teneur en poids de platine est de 0.6 % (ça veut dire qu'on a 0.6 g de Pt pour 100 g de catalyseur). On étudie à 25 °C la chimisorption du monoxyde de carbone CO sur **0.318 g** de catalyseur préalablement réduit sous hydrogène. La quantité de CO chimisorbé est évaluée à partir des analyses chromatographiques. Un volume calibré de 0.15 ml de CO est injecté dans le chromatographe sans passer sur le catalyseur, la surface du pic de CO obtenu est de 835 u.a (u.a. unité arbitraire). L'injection de 0.15 ml de CO sur **l'alumine seule** conduit à une surface de 835 u.a. L'alumine ne chimisorbe pas le CO. Après le passage sur le catalyseur, on obtient un pic chromatographique de 623 u.a. (ATTENTION : après son passage sur le catalyseur, le CO détecté par chromatographie est celui qui n'est pas retenu par le catalyseur).

1. Donner la définition de la dispersion du métal
2. Calculer la dispersion de Pt sur le support alumine à partir de la quantité de CO chimisorbé. On admettra une stœchiométrie d'adsorption Pt/CO de 1/1.
3. Déduire la surface du platine sachant que la surface σ occupée par un atome de Pt est de $8,9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Correction série 01

1- **Dispersion du Pt : $D(\%) = \frac{\text{nombre d'atomes de Pt en surface du catalyseur}}{\text{nbre total d'atomes de Pt dans le catalyseur}} \times 100$**

La quantité de CO chimisorbé sur le catalyseur correspondrait à une surface chromatographique de CO = 835-623 = 212 u.a.

2- Volume de CO chimisorbé = 212/835*0.15 = 0.03808 ml, nCO = 0.038/22400
= 1.7.10⁻⁶ mol donc = 1.7*10⁻⁶*6.02.10²³ = 1.023.10¹⁸ molécules.

La stœchiométrie d'adsorption est de 1 molécule de CO pour un atome de Pt (1/1), donc le nbre de pt en surface = nbre de CO chimisorbé

Nbre de Pt en surface accessible à la molécule sonde CO: 1.023.10¹⁸ molécules.

nbre total de mol de Pt dans 0.318 g de catalyseur :

$$n_{\text{Pt}} (\text{mol}) = \frac{0.6 \times 0.318}{100 \times 195.084} = 9.78 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 5.88 \cdot 10^{18} \text{ at Pt}$$

$$D(\%) = (1.022/5.88) \cdot 100 = 17.3 \%$$

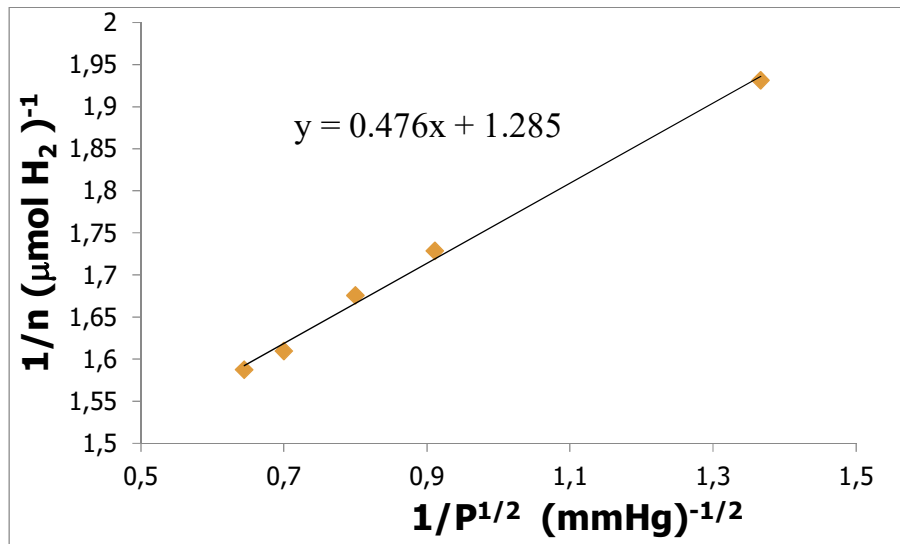
3- Surface métallique (m²/gPt)

1g Pt : n = 1/95.084 = 0.0105 mol = 6.32.10²¹ atomes Pt

$$S(\text{m}^2/\text{gPt}) = \frac{1.022 \cdot 10^{18}}{12.04 \cdot 10^{18}} \times 6.32 \cdot 10^{21} \cdot 8,9 \cdot 10^{-20} = 47.74 \text{ m}^2/\text{gPt}$$

SERIE 02 :

L'adsorption du dihydrogène gazeux $H_2(g)$ à $250^\circ C$ est utilisée pour déterminer la dispersion du platine à la surface du catalyseur $0.6\% Pt/Al_2O_3$ (**0.6%** = pourcentage en poids de platine dans le catalyseur, donc 0.6 g de Pt dans 100 g de catalyseur). Les résultats obtenus pour une masse de catalyseur de **0.1 g** ont conduit à la droite représentée ci-dessous où n représente la quantité d'hydrogène adsorbé et P la pression de $H_2(g)$ à l'équilibre d'adsorption.



- 1- S'agit-il d'une chimisorption ou d'une physisorption ? Justifier
- 2- Quel est le modèle qui permet de rendre compte de cette adsorption ?
- 3- Donner l'expression de l'équation $\frac{1}{n} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P}}\right)$
- 4- Quelles sont les grandeurs que l'on peut déterminer à partir de cette droite et les calculer.
- 5- Si l'on admet que la stœchiométrie de l'adsorption est de 1 atome d'hydrogène H pour un atome de platine Pt et que l'alumine (Al_2O_3) ne chimisorbe pas l'hydrogène, déterminer la dispersion D (%) du platine à partir de la quantité maximale de H_2 adsorbé.

Correction série 02

1-3 Il s'agit de la chimisorption à T élevée. Modèle de Langmuir pour une chimisorption dissociative.

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_{max} \cdot \sqrt{b}} \times \frac{1}{\sqrt{P}} + \frac{1}{n_{max}}$$

Le trace de $1/n = f(\sqrt{P})$ donne une droite donc modèle chimisorption Dissociative Langmuir

1-3 quantité maximale chimisorbée de H_2 : ordonné à l'origine **O.O.** = $1/n_{max} = 1.285$

donc $n_{max} = 1/O.O. = 1/1.285 = 0.7782 \mu\text{mol}$ de H_2 chimisorbée, cette quantité n'est chimisorbée que par le platine en surface, le support alumine ne chimisorbe pas H_2 .

$$\text{Pente} = \text{tg} = \frac{1}{n_{max} \cdot \sqrt{b}} = 0.476 \quad \sqrt{b} = \frac{1}{0.7782 \cdot 0.176} = 1/0.137 = 7.30$$

$$\text{Donc : } b = 53.31$$

Pour trouver le nbre de Pt en surface on calcule le nbre d'atomes H chimisorbés en surface : adsorption dissociative, chaque molécule de H_2 se divise en 2 atomes :

$$n_{max} \text{ atomes } H_s = 2 \cdot 0.7782 \cdot 10^{-6} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 9.369 \cdot 10^{17} \text{ atomes } H = 9.369 \cdot 10^{17} \text{ atomes } Pt$$

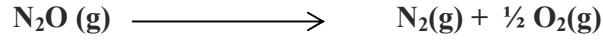
Nbre total d'atomes Pt présents dans 0.1 g de catalyseur :

$$n_{Pt} = \frac{0.6}{100} \times \frac{0.1}{95.084} \times 6.02 \cdot 10^{23} = 3.798 \cdot 10^{18} \text{ atomes } Pt$$

$$\text{Dispersion (\%)} = \frac{9.369 \cdot 10^{17}}{3.798 \cdot 10^{18}} \times 100 = 24.67 \%$$

SERIE 03 :

Soit la réaction :



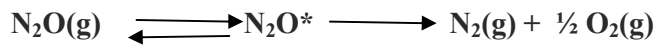
La vitesse de cette réaction conduite en présence d'un catalyseur et **sous faible pression de $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$** est donnée par l'équation suivante :

$$r = k \cdot b_{\text{N}_2\text{O}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}}$$

- 1- Quel est le mécanisme de la réaction correspondant à cette équation de vitesse.
- 2- Donnez le nom du mécanisme mis en jeu.

Correction série 03

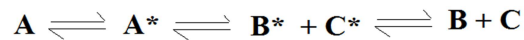
Adsorption de A puis désorption des produits : mécanisme Langmuir-Hinshelwood



$$r = k \cdot \theta_{\text{N}_2\text{O}} = k \frac{b_{\text{N}_2\text{O}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + b_{\text{N}_2\text{O}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}}}$$

très faible pression de $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$, donc $bP \ll 1$ donc l'expression se réduit à

$$r = k \cdot b_{\text{N}_2\text{O}} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}}$$



A: $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ A*: N_2O^* B*: N_2^* C*: O_2^* B: $\text{N}_2(\text{g})$ et C: $\text{O}_2(\text{g})$

B et C très faiblement adsorbés

Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (1921) réaction de N_2O^* uniforme sur la surface, produits B^* et C^* faiblement liés désorbent rapidement.

Étape limitante: réaction de surface.

SERIE 04 :

Les résultats de l'adsorption de l'azote à 77 k sur le catalyseur Fe/Al₂O₃ a conduit aux résultats suivants :

P(mm (Hg))	P/P0	V (STP, cm ³ /g)
8	0,0105	103
30	0,0395	116
50	0,0658	130
102	0,1342	148
130	0,1711	159
148	0,1947	163
233	0,3066	188
258	0,3395	198
320	0,4211	221
442	0,5816	270
480	0,6316	294
507	0,6671	316

Calculer la surface spécifique du catalyseur selon le modèle de Langmuir et la méthode BET sachant que l'encombrement σ d'une molécule de N₂ est de 16.10^{-20} m². Conclure. L'équation BET est applicable dans le domaine de P/P0 entre 0 et 0.35. L'équation BET :

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m} \times \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad C \text{ étant la constante BET}$$

P0 : pression de vapeur saturante de l'azote liquide.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] : R. A. van Santen, Modern Heterogeneous Catalysis, an Introduction, Wiley, **2017**, Weinheim, p.11
- [2] : J. Hagen, Industrial Catalysis, a practical approach, Wiley, 2006, Weinheim, p.100
- [3] : P. Atkins, J. De Paula, Physical Chemistry (8thed.), W.H. Freeman and Company, **2006**, New York, p.917
- [4] : J. R. H. Ross, Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications, Elsevier, **2012**, p.30
- [5] : P. Atkins, J. De Paula, Physical Chemistry (8thed.), W.H. Freeman and Company, **2006**, New York, p.919
- [6] : J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and Practice of heterogeneous catalysis, Wiley, **2015**, p.68
- [7] : R. A. van Santen, Modern Heterogeneous Catalysis, an Introduction, Wiley, **2017**, Weinheim, p.20
- [8] : J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and Practice of heterogeneous catalysis, Wiley, **2015**, p.630
- [9] : J. R. H. Ross, Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications, Elsevier, **2012**, p.46
- [10] : R. A. van Santen, Modern Heterogeneous Catalysis, an Introduction, Wiley, **2017**, Weinheim, p.23

