

GCH-2005: Cinétique et catalyse

Cours 10

Alain Garnier, 22 novembre 2012

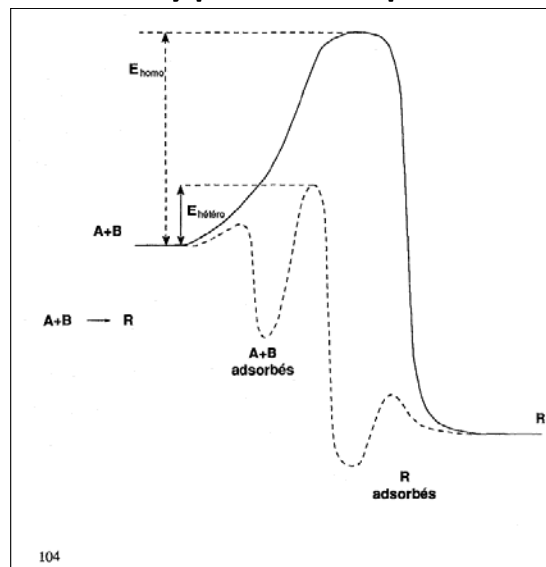
Rappel/Plan

- Chapitre 6: réactions complexes et catalyse homogène
 - Réaction complexe
 - Catalyse homogène
- Chapitre 8: Catalyse hétérogène (p. 103)
 - A: Introduction
 - B: Adsorption (p. 113)
 - B.1: Généralités
 - B.2: Les 2 types d'adsorption
 - B.3: Les isothermes d'adsorption
 - C: Équations de vitesse (p. 122)

Catalyse hétérogène

- Catalyseur solide
- Adsorption des réactifs est essentielle
- Formation d'un complexe de surface
- Catalyse de la réaction directe et inverse
- Degré de liberté additionnel pour le design d'un procédé
- Concentration de catalyseur = fcn(densité des sites, surface spécifique)
- Sélectivité
- Facilité de séparation
- Résistance au transfert de masse peut être non-négligeable

Réaction hypothétique $A+B \rightarrow R$



Quelques exemples (p. 105)

Ainsi, par exemple, tout le monde a entendu parler du [nickel de Raney](#). Ce solide est obtenu en effectuant une dissolution sélective par le soude, de l'aluminium d'un alliage nickel-aluminium. La préparation s'effectue en milieu organique car le solide obtenu est tellement divisé que si on l'expose à l'air, il est instantanément porté au rouge par la réaction d'oxydation rendue très rapide par le grand nombre des atomes de nickel exposés. Une autre technique pour obtenir un métal très dispersé consiste à le déposer sous forme de microparticules à l'intérieur d'un support lui-même constitué d'un matériel microporeux. Certains de ces supports atteignent des valeurs fabuleuses de la surface spécifique, jusqu'à 150 - 200 m²/g pour certaines alumines de transition, 400 - 500 m²/g pour les silices les plus dispersées et au delà de 1000 m²/g pour les charbons activés.

Une autre famille de catalyseurs modernes est constituée par des [alumino-silicates microporeux](#) dont la dimension et la géométrie des pores sont calibrés de façon très précise par le réseau cristallin lui-même. On peut ainsi obtenir des orifices de pores uniformément calibrés, 4 Angström pour la [zéolithe A](#) et entre 5.1 et 5.8 Angström pour le zéolithe ZSM-5, environ 8 Angström pour le zéolithe Y, de sorte que ces solides peuvent servir de tamis moléculaires. La zéolithe Y est la composante active du catalyseur de craquage catalytique, le plus gros procédé existant.

Sélectivité (1)

- Exemple 1 (p. 106):

Une des propriétés les plus importantes des catalyseurs est désignée comme *la sélectivité*. Considérons par exemple la décomposition pyrolytique de l'éthanol. Stoechiométriquement, elle implique deux réactions parallèles :

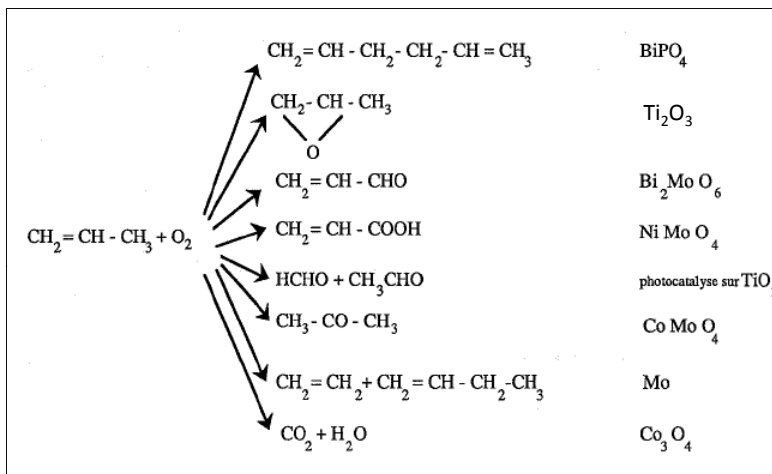


L'oxyde de zinc divisé ZnO a un effet sélectif pour la réaction (1) en ce sens qu'il accélère uniquement la réaction (1) et pas la réaction (2) de sorte que les produits ne contiennent que l'éthylène et l'eau, au lieu d'un mélange de quatre produits.

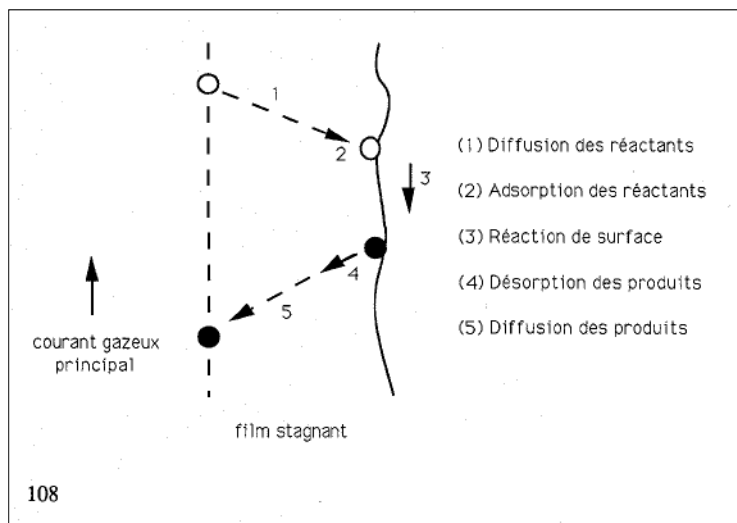
De même, le cuivre métallique catalyse sélectivement la réaction (2) et donc le fait de disposer d'un catalyseur sélectif est un avantage technique et commercial primordial.

Sélectivité (2)

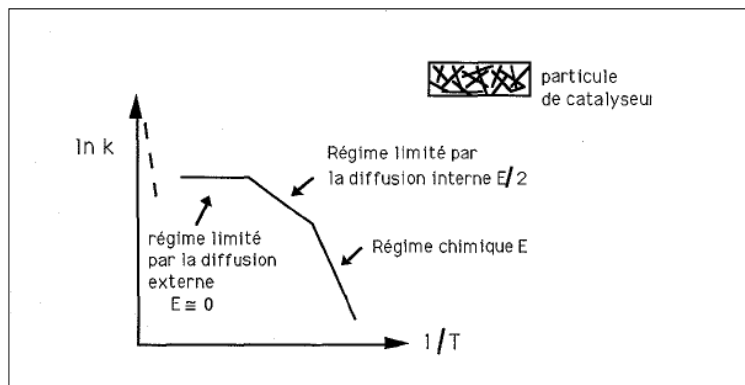
- Exemple 2 (p. 106):



Couplage avec les phénomènes de transfert

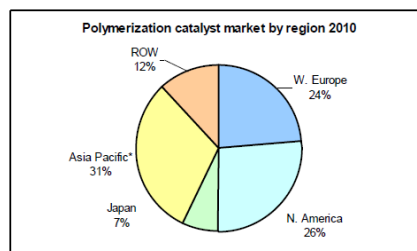


Effet de la température sur le régime diffusionnel



Marché des catalyseurs (pp 110-112)

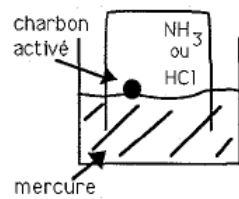
- Total: 3E9\$ (1987), 30E9\$ (2010)
- Impliqués dans la génération de biens pour une valeur de 10E12\$/an
- Représente 2% du coût des procédés chimiques
- Contrôle des émissions: 7E9\$ (2015)
- Polymérisation (4E9\$, 2013)



Adsorption (1)

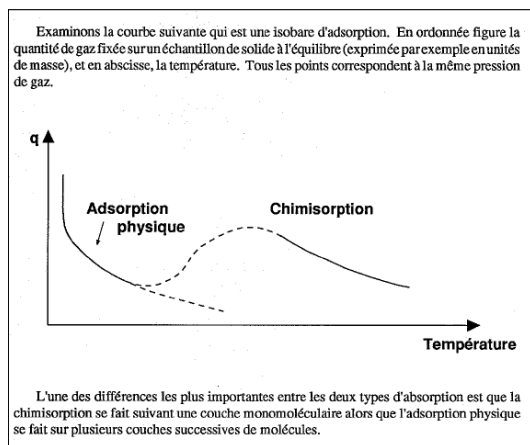
B.1. Description du phénomène

Tous les gaz ont la propriété de se fixer sur la surface des solides. On appelle ce phénomène l'adsorption. Lorsqu'un solide possède une structure très poreuse, sa surface spécifique peut être très grande. Dans ce cas, le solide peut adsorber une importante quantité de gaz par unité de masse. On peut mettre en évidence ce phénomène par l'expérience suivante. Une cloche en verre renversée sur une cuve à mercure est remplie d'un gaz tel que l'ammoniac ou l'acide chlorhydrique. Si on introduit un morceau de charbon activé dans la cloche, le mercure monte et remplit toute la cloche. Le morceau de charbon activé a attiré à lui toutes les molécules gazeuses.

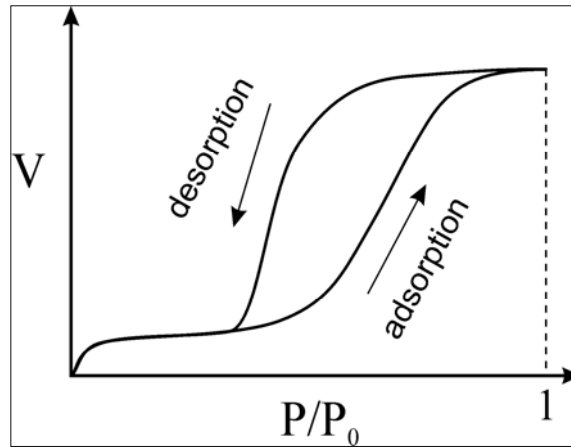


Adsorption (2)

- 2 types:
 - Physisorption: non-covalente, multicouches, quelques kcal/mole
 - Chimisorption: covalente, monocouche, quelques dizaines de kcal /mole



Isothermes d'adsorption



<http://www.freewebs.com/shamiryan/ellipsometricporosimetry.htm>

Relation pour les isothermes d'adsorption

- Freundlich $q = k \cdot p^{1/n}$
- Langmuir
- Brunnauer, Emmett et Teller (BET)

Où q est la quantité (mole) de matière adsorbée, p est la pression et k , n sont des paramètres de la relation

Isotherme de Langmuir (p. 115)

$$\frac{V}{m} = \frac{A \cdot p}{1 + B \cdot p}$$

où :

p : pression

V : volume adsorbé à TPN (m³)

m : masse d'adsorbant (kg)

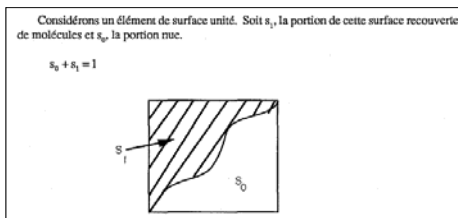
$$A = S_g \cdot V_0 \cdot K$$

$$B = K$$

S_g : surface spécifique de l'adsorbant (m²/g)

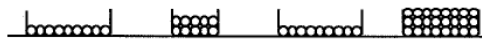
V₀ : volume d'une monocouche complète d'adsorbant par unité de surface (m³/m²)

K : constante d'équilibre k_{ad}/k_d



Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Soient s₀, s₁, s₂, ..., s_i, les surfaces recouvertes, sur un échantillon donné par, 0, 1, 2, ..., i, ... couches de molécules.

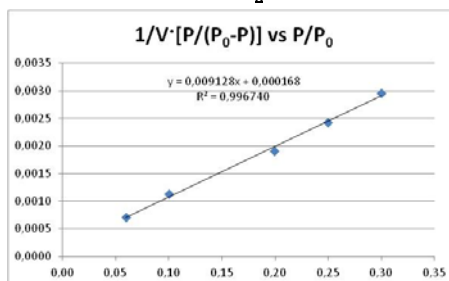


Permet de déterminer la surface spécifique d'un adsorbant, S_g:

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

$$\frac{1}{V} \frac{P}{(P_0 - P)} = \alpha \frac{P}{P_0} + \beta$$

$$\alpha + \beta = \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} + \frac{1}{C \cdot V_m} = \frac{1}{V_m}$$



Où P₀: tension de vapeur de l'adsorbant (gaz); C et V_m les constantes de la relation.

V_m : volume d'adsorbant qui recouvrirait d'une monocouche toute la surface de l'adsorbant (m³)

$$V_m = V_0 \cdot S_g \cdot m$$

Passage de V_m à S_g

$$S_g = \frac{V_m}{v_m} \frac{N_0 \cdot \gamma}{m}$$

Où :

v_m : volume molaire du gaz à TPN

N_0 : nombre d'Avogadro

γ : surface recouverte par une molécule tel que:

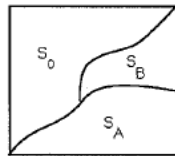
$$\gamma = 1,09 \left[\frac{M}{N_0 \cdot \rho} \right]^{2/3}$$

où ρ : densité de l'adsorbat à l'état liquide (g/cc)

$$\text{Corollaire : } V_0 = \frac{v_m}{N_0 \cdot \gamma}$$

Adsorption de mélanges gazeux

- Hypothèse de l'isotherme de Langmuir
- Mélange binaire: A et B
- $s_A + s_B + s_0 = 1$



$$s_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$s_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Équations de vitesse

- 5 étapes du processus
 - 1) Diffusion des réactifs
 - 2) Adsorption des réactifs
 - 3) Réaction de surface
 - 4) Désorption des produits
 - 5) Diffusion des produits
- Étapes (1) et (5) peuvent être négligées pour l'instant
- Chacune des étapes (2), (3) ou (4) pourrait être limitante

Vitesse de chaque étape

- Ex: $A + B \rightarrow C$
- Diffusions rapides: $p_{Ai} = p_A \quad p_{Bi} = p_B \quad p_{Ci} = p_C$
- Adsorption: $r_{adA} = k_{adA} p_{Ai} C_0 - k_{adA}' C_A$
- Réaction:

Eley-Rideal:	Langmuir-Hinshelwood:
$r_S = k_S C_A p_B - k_S' C_C$	$r_S = k_S C_A C_B - k_S' C_C C_0$
- Désorption: $r_{desC} = k_{dC} C_C - k_{dC}' p_C C_0$

Réaction de surface limitante

$$r = \frac{C_T^2 k_s K_A K_B \left(p_A p_B - \frac{1}{K} p_C \right)}{\left(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C \right)^2}$$

(En supposant une cinétique de réaction de surface de type Langmuir-Hinshelwood)

Adsorption limitante

$$r = \frac{k_{adA} C_T \left[p_A - \frac{1}{K} \frac{p_C}{p_B} \right]}{\left(1 + \frac{K_C}{K_S K_B} \frac{p_C}{p_B} + K_B p_B + K_C p_C \right)}$$

(En supposant une cinétique de réaction de surface de type Langmuir-Hinshelwood)

Désorption limitante

$$r = \frac{k_{dC} K_A K_B C_T \left(p_A p_B - \frac{1}{K} p_C \right)}{\left(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_A K_B p_A p_B \right)}$$

Équations de type Hougen et Watson

(En supposant une cinétique de réaction de surface de type Langmuir-Hinshelwood)