

La catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène ou de contact, le catalyseur est un solide, les réactifs et les produits sont en phase liquide ou en phase gazeuse. Le catalyseur et les réactifs forment deux phases distinctes. La réaction catalytique se déroule à l'interface des deux phases en présence. Quand la surface de contact entre le catalyseur et les réactifs est grande le rendement de la réaction est meilleur. La concentration des molécules réactives à la surface du catalyseur joue un rôle important dans la cinétique de la réaction. Ce sont les molécules adsorbées à la surface qui réagissent au cours de la réaction chimique. La concentration des molécules adsorbées et la vitesse de la réaction sont proportionnelles à la fraction de la surface couverte.

La catalyse hétérogène est très utilisée dans l'industrie chimique et automobile, en particulier, dans les procédés de synthèse et les pots catalytiques. Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés sont des solides de structures microporeuses tels que les métaux, les halogénures et les oxydes (Tableau 1).

Tableau 1. Exemples de réactions catalytiques hétérogènes.

Type de catalyseur	Principales réactions	Exemples
Métaux conducteurs	Hydrogénation	Fe, Ni, Pt, Pd
	Déshydrogénation	
	Hydrogénolyse	
Oxydes et sulfures semi-conducteurs	Oxydation	MgO, NiO, ZnO Fe ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₄
	Réduction	
	Déshydrogénation	
	Cyclisation	
Oxydes isolants	Déshydratation	Al ₂ O ₃ – SiO ₂
	Isomérisation	
Sels et acides	Polymérisation	H ₃ PO ₄ sur Kieselguhr
	Isomérisation	
	Craquage	
	Alkylation	

Les catalyseurs métalliques sont empoisonnés par les composés du soufre, de l'arsenic et du plomb. Certains poisons entraînent une diminution des performances du catalyseur en se fixant de façon

irréversible sur ses sites actifs. Un traitement thermique à la température appropriée permet parfois d'éliminer ces poisons.

Exemple

Au cours de la réaction d'hydrogénation, le catalyseur métallique peut être empoisonné par l'adsorption de composés sulfurés. Leur désorption peut se faire en les transformant en sulfure d'hydrogène par réaction avec l'hydrogène.

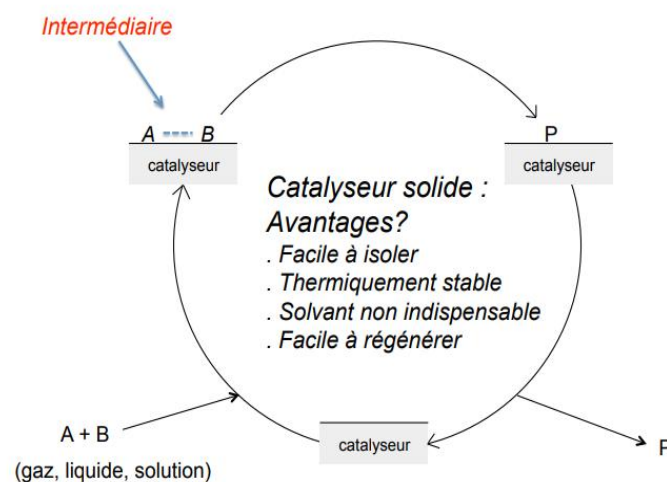
1. Mécanisme de la catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, avant la réaction, les réactifs s'adsorbent à la surface du catalyseur. Ce phénomène est équivalent à la formation de complexes intermédiaires en catalyse homogène. Généralement, la chaleur d'adsorption conduit à l'activation des réactifs et la réaction se produit plus facilement.

Une réaction catalysée hétérogène se déroule selon les quatre étapes consécutives suivantes :

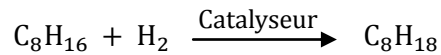
- diffusion des réactifs à la surface du catalyseur.
- adsorption des réactifs à la surface du catalyseur : il se produit une adsorption chimique au cours de laquelle la molécule réactive se dissocie en formant des liaisons chimiques avec le catalyseur.
- réaction chimique entre les molécules de réactifs chimisorbées à la surface du catalyseur : c'est l'étape la plus lente donc cinétiquement déterminante.
- désorption des produits formés de la réaction à la surface du catalyseur et leur diffusion loin de la surface.

Cycle catalytique et catalyse hétérogène



Exemple

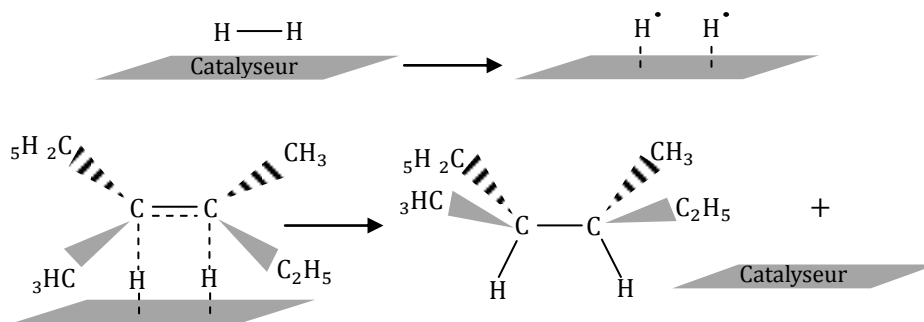
La réaction d'hydrogénation catalytique d'un alcène, à l'exemple du 3,4-diméthyl-3-hexène, en présence d'un catalyseur métallique tels que le palladium (Pd), le nickel (Ni Raney), le platine (Pt) ou le rhodium (Rh) conduit au 3,4-diméthylhexane, selon la réaction suivante :



La réaction se fait par activation du dihydrogène à la surface du catalyseur où il est adsorbé. La chimisorption du dihydrogène sur le catalyseur métallique s'accompagne de la dissociation de la molécule H_2 en atomes et de la formation d'un hydrure métallique à la surface du catalyseur. Cette étape est fortement irréversible et exothermique.

La liaison H-H s'affaiblit et les deux hydrogènes se fixent sur une seule face de l'alcène. Il s'agit d'une syn addition correspondant à une attaque des deux hydrogènes du même côté de la double liaison.

Le mécanisme de cette réaction est représenté comme suit :

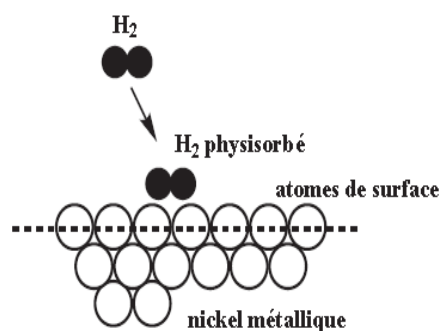


Phénomène d'adsorption dans la réaction d'hydrogénation des alcènes :

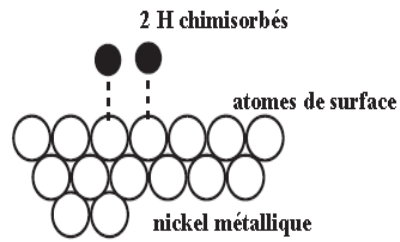
Exemple : $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$;

Catalyseur : Ni, Pd ou Pt (solides) ; Réactifs gazeux et/ou liquides

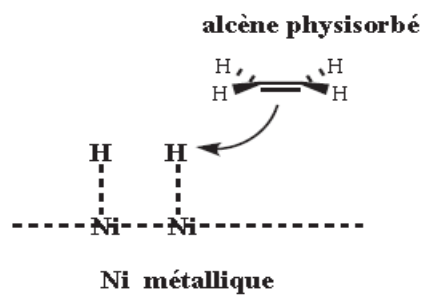
1. Physisorption de H_2



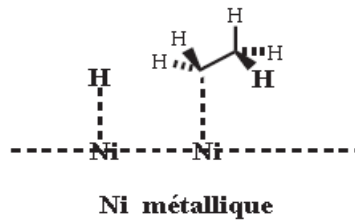
2. Chimisorption de H₂



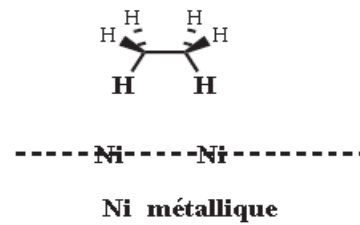
3. Adsorption de l'alcène



4. Addition d'un H sur la double liaison



5. Addition du second H et désorption de l'alcane



Importance de la surface de contact.

- Catalyse hétérogène : catalyseur souvent solide, réactifs liquides ou gazeux.
- Réaction en surface du catalyseur.
- Vitesse augmente sur l'aire de l'interface qui augmente.
- Catalyseur sous forme divisée (poudre).

Prenons l'exemple d'un solide de masse volumique $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Une masse $m = 1 \text{ g}$ de ce solide occupe un volume $V = 1 \text{ cm}^3$, par exemple un cube de 1 cm de côté. Sa surface correspond alors à 6 faces de 1 cm^2 , soit $S_1 = 6 \text{ cm}^2$. Supposons maintenant que cette même masse soit divisée en grains cubiques de $1 \mu\text{m}$ de côté. Chaque grain ayant un volume de $V_2 = 1 \mu\text{m}^3$, la masse m de volume V comporte donc $V/V_2 = 1012$ grains. La surface d'un grain étant $6 \mu\text{m}^2$, la surface totale du solide est $S_2 = 6 \cdot 1012 \mu\text{m}^2 = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$. La surface étant 10^4 fois plus grande, on peut s'attendre à une augmentation de la vitesse d'un facteur 10^4 .

Importance de l'état de surface.

- Morphologie de la surface (défauts, joints de grains...).
- Propreté chimique de la surface.
- Modulation de la réactivité du catalyseur par empoisonnement contrôlé.

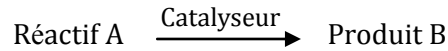
2. Cinétique de la catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène la vitesse d'une réaction chimique, nommée activité, représente le nombre de moles de molécules transformées par unité de surface ou de masse de catalyseur et par unité de temps. C'est la concentration des molécules adsorbées à la surface du catalyseur qui est directement liée à l'activité de la réaction. En fonction des conditions expérimentales et de la quantité de catalyseur, la vitesse ou l'activité d'une réaction peut être définie de trois manières différentes : spécifique, superficielle et massique.

- la vitesse spécifique ou de rotation v_r est la quantité de produits formés en mole par mole de catalyseur et par unité de temps ($\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).
- la vitesse spécifique superficielle v_s est la quantité de produits formés en mole par unité de temps et par unité de surface de catalyseur ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).
- la vitesse spécifique massique v_m est la quantité de produits formés en mole par unité de temps et par unité de masse de catalyseur ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

Si N est le nombre de sites par unité de surface ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) et A la surface spécifique du catalyseur ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), les relations de proportionnalité entre les trois vitesses (v_r , v_s et v_m) sont alors : $v_s = N \cdot v_r$ et $v_m = A \cdot v_s$

Considérons une simple réaction catalysée de type :



Etant donné qu'en catalyse hétérogène, la réaction chimique n'affecte que les molécules chimisorbées, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface du catalyseur recouverte par les molécules du réactif A. Les modèles cinétiques de Langmuir et parfois d'Elovich peuvent être utilisés pour l'étude des équilibres d'adsorption. La réaction de surface est cinétiquement déterminante du fait qu'elle est plus lente par rapport à la réaction d'adsorption des molécules du réactif A et celle de désorption des molécules du produit B.

Si on considère une réaction avec les molécules du réactif A en phase gazeuse, à une température T donnée et pour une masse m de catalyseur, l'expression de la vitesse de cette réaction en surface s'écrit :

$$v_m = -\frac{dP}{dt} = k \cdot S \cdot \theta_A \quad (1)$$

θ_A : Fraction de surface de catalyseur recouverte de molécules du réactif A.

k : Constante de vitesse de la réaction à la surface du catalyseur.

S : Surface réelle du catalyseur accessible.

Ainsi, deux cas de figure peuvent se présenter :

1^{er} cas : il n'y a que les molécules du réactif A qui s'adsorbent à la surface du catalyseur.

L'équation 1 de la vitesse de la réaction en surface s'écrit :

$$v_m = k \cdot S \cdot \theta_A = k \cdot S \cdot \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (2)$$

b_A : Coefficient d'adsorption du réactif A à la température de la réaction.

P_A : Pression partielle du réactif A.

On définit la constante de vitesse de la réaction catalytique K , ramenée à la masse m du catalyseur, par l'équation 3 suivante :

$$K = \frac{k \cdot S}{m} \quad (3)$$

La combinaison des équations 2 et 3 conduit à l'expression de la vitesse de la réaction catalytique v suivante :

$$v = \frac{v_m}{m} = K \cdot \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (4)$$

La linéarisation de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{K \cdot b_A} \cdot \frac{1}{P_A} + \frac{1}{K}$$

La linéarité de la droite obtenue en portant $1/v$ en fonction de $1/P_A$ permet de déduire, à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, la constante de vitesse de la réaction catalytique K et le coefficient d'adsorption b_A .

A partir de l'équation 4 et selon la pression du réactif A, faible ou élevée, deux cas peuvent être envisagés :

Si $b_A P_A \gg 1$, la vitesse de la réaction catalytique v s'écrit : $v = K$, la réaction est alors d'ordre apparent égal à 0. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface du solide est entièrement couverte et que la pression n'a plus d'influence sur la vitesse de la réaction.

Si $b_A P_A \ll 1$, la vitesse de la réaction catalytique v s'écrit : $v = K \cdot b_A P_A$, la réaction est d'ordre apparent égal à 1 par rapport au réactif A.

2^{ème} cas : les molécules du réactif A et celles du produit B s'adsorbent à la surface du catalyseur. L'équation 4 de vitesse de la réaction en surface s'écrit :

$$v = K \cdot \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

b_B : Coefficient d'adsorption du produit B à la température de la réaction.

P_B : Pression partielle du produit B.

Dans ce cas le produit B a une influence sur la vitesse de la réaction catalytique. En plus des deux cas d'approximations déjà envisagés précédemment, on peut également avoir le cas suivant :

Si $b_B P_B \gg 1 + b_A P_A$, la vitesse de la réaction catalytique v s'écrit :

$$v = K(b_A P_A) \cdot (b_B P_B)^{-1}$$

Dans ce cas, la réaction est d'ordre apparent égal à -1 par rapport au produit B de la réaction.

3. Energie d'activation des réactions catalysées

La présence d'un catalyseur permet d'accélérer une réaction chimique en diminuant l'énergie d'activation de l'étape déterminant la vitesse. La figure 1 illustre bien l'effet du catalyseur sur l'énergie d'activation.

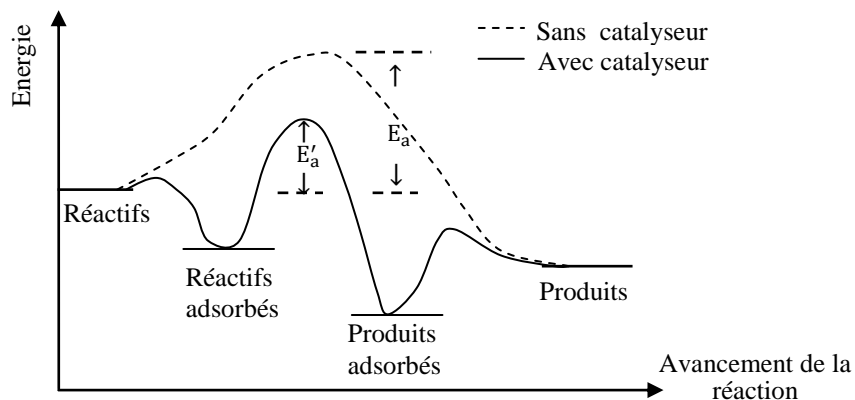


Figure 1. Modification de l'énergie d'activation avec la présence d'un catalyseur.

La figure 1 montre une différence appréciable entre l'énergie d'activation enregistrée en présence d'un catalyseur E'_a est celle en son absence E_a . La présence du catalyseur accélère la réaction mais ne modifie pas le système réactionnel à l'équilibre.

Exemples

Réactions de dissociation de l'ammoniac et de l'iodure d'hydrogène.

Réactions	E_a (kJ. mol ⁻¹)	E'_a (kJ. mol ⁻¹)
$2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{W}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	350	162
$2\text{HI} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{I}_2 + \text{H}_2$	184	59

En catalyse hétérogène, la température influe sur la constante de vitesse K et sur le coefficient d'adsorption du réactif b_A dans la mesure où l'ordre de la réaction est différent de 0. Une augmentation de la température entraîne un accroissement de la constante de vitesse et une diminution du coefficient d'adsorption.

L'étude de la variation de la vitesse de la réaction en fonction de la température, en conservant les mêmes pressions partielles des constituants, permet de déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction. L'étude consiste d'abord à déterminer les paramètres K , b_A et b_B à différentes températures et en utilisant l'équation linéaire d'Arrhenius suivante :

$\text{Ln}K = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Ln}A$; l'énergie d'activation E_a , toujours positive, est déduite graphiquement en portant $\text{Ln}K$ en fonction de $1/T$.