

Généralités sur la catalyse

Le terme catalyse désigne un processus qui permet de modifier la cinétique chimique d'une réaction en abaissant son énergie ou parfois de privilégier une réaction par rapport à une autre afin d'obtenir sélectivement les produits désirés.

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Il ne participe pas à la réaction, ne fait partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation stœchiométrique et est régénéré à la fin de la réaction. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour accélérer une réaction chimique, on dit que celle-ci est catalysée. En biochimie certaines protéines, les enzymes, possèdent une activité catalytique.

Un catalyseur :

- permet d'augmenter la vitesse d'une réaction en introduisant de nouveaux mécanismes et en abaissant son énergie d'activation.
- agit sur la vitesse et la sélectivité de la réaction.
- ne modifie pas la thermodynamique d'une réaction. Seules les réactions thermodynamiquement possibles peuvent être catalysées.

En fonction de la nature du milieu réactionnel, les réactions catalytiques sont classées en deux catégories : **la catalyse homogène** où le catalyseur est soluble dans le milieu et **la catalyse hétérogène** où le milieu présente deux phases distinctes.

Les catalyseurs sont très utilisés à l'échelle industrielle notamment dans les domaines de la pétrochimie et de la pharmacie. La catalyse permet d'augmenter la production, d'obtenir de meilleurs rendements, de réduire le nombre d'étapes d'un processus et de gagner du temps et de l'énergie en minimisant ainsi les coûts.

Dans le domaine du traitement de l'eau, la catalyse intervient à la fois dans le traitement des eaux potables et des eaux usées, voire dans celui des boues de station d'épuration. La photocatalyse permet l'élimination de polluants toxiques comme les pesticides, mais également celle de micro-organismes pathogènes (virus, bactéries, parasites...).

Quel est le rôle de l'eau dans la catalyse ?

Certaines fonctions de l'eau dans un système catalytique hétérogène :

- (a) agissant comme solvant pour influencer la solubilité, les comportements de transport et les effets de solvation des réactifs, des intermédiaires et des produits ;
- (b) agissant comme donneur/accepteur de protons et comme facteur influent pour l'hétérogénéité...

I. Généralités

Les propriétés physiques des catalyseurs solides, généralement poreux, utilisés dans les réactions de catalyse hétérogène sont principalement leur surface spécifique et leur porosité.

Les performances d'un catalyseur pour une réaction donnée sont définies par son activité, sa sélectivité et sa stabilité.

Au cours des différentes étapes élémentaires d'un cycle catalytique, l'étape cinétiquement déterminante étant connue, on établit l'équation cinétique de la réaction.

La comparaison avec les résultats expérimentaux en absence de limitations diffusionnelles permet de déterminer le mécanisme d'une réaction catalytique.

Une réaction chimique contrôlée par la diffusion (ou limitée par la diffusion) est une réaction qui est tellement rapide que sa vitesse de réaction est égale au taux

de transport des réactifs à travers le milieu réactionnel, le plus souvent une solution liquide.

1. Propriétés des catalyseurs

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction et que l'on retrouve non transformée chimiquement en fin de réaction. Il ne modifie pas les conditions thermodynamiques mais seulement la cinétique chimique. Un catalyseur est utilisé en faible quantité et peut être recyclé.

Pour expliquer les processus catalytiques des réactions, plusieurs théories ont été élaborées :

- Pour Van't Hoff, l'accélération des réactions serait due à l'accroissement de la concentration locale des réactifs adsorbés sur le catalyseur.
- Pour Taylor, les centres actifs sont les zones d'irrégularité cristalline.
- Pour Balandin, ils se situeraient sur les zones régulières.
- La théorie électronique de la catalyse est, quant à elle, basée sur l'importance de l'hétérogénéité de la surface et le comportement des électrons des couches de valence, responsables des liaisons entre les particules chimisorbées et la surface catalytique. Cette théorie permet d'interpréter un grand nombre de réactions catalytiques.

Un catalyseur solide ne reste pas inerte lors d'une réaction. Il participe à toutes les étapes du mécanisme réactionnel. Son action est principalement fonction de ses propriétés fondamentales, du caractère des réactifs et de la nature des liaisons entre le catalyseur et les réactifs.

Les performances catalytiques d'un solide dépendent principalement de trois caractéristiques : l'activité, la sélectivité et la stabilité.

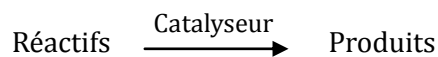
a. L'activité catalytique

L'activité catalytique est une grandeur qui traduit la capacité d'un catalyseur à accélérer les réactions désirées. Une grande activité catalytique correspond à une vitesse de réaction élevée.

En général, quand un catalyseur est actif on peut utiliser de faibles quantités, des réacteurs de faibles volumes et opérer à des conditions opératoires douces.

L'augmentation de la température permet d'accroître l'activité catalytique mais réduit, en général, la durée de vie du catalyseur ou favorise les réactions thermiques indésirables.

Si on considère une réaction catalytique représentée par le schéma suivant :



L'activité A du catalyseur peut être déterminée de plusieurs façons :

- En fonction du rendement expérimental du produit R de la réaction :

$$A = \frac{R}{q_c}$$

R : Rendement du produit de la réaction.

q_c : Quantité de catalyseur utilisé.

Le rendement du produit R de la réaction est défini par :

$$R = \frac{\text{Nombre de moles des produits}}{\text{Nombre de moles des réactifs}} = \frac{n_{\text{Produits}}}{n_{\text{réactifs}}}$$

Ainsi la relation exprimant l'activité du catalyseur devient :

$$A = \frac{n_{\text{Produits}}/n_{\text{réactifs}}}{q_c}$$

- Selon la relation d'Ostwald suivante :

$$A = \frac{K}{C}$$

K : Constante de vitesse.

C : Concentration du catalyseur.

- En fonction des vitesses de la réaction avec et sans catalyseur selon la relation :

$$A = RT \cdot \frac{\text{Log}v_c}{\text{Log}v}$$

v_c : Vitesse de la réaction catalysée.

v : Vitesse de la réaction non catalysée.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température en Kelvin.

b. La sélectivité catalytique

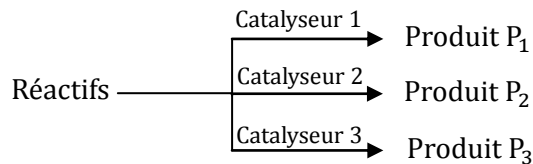
La sélectivité catalytique est une mesure de l'accélération de la réaction de formation d'un ou de plusieurs produits désirés.

Une bonne sélectivité catalytique correspond à un bon rendement en produits désirés par rapport aux autres.

Un catalyseur donné ne favorise qu'une réaction en diminuant fortement son énergie d'activation au détriment d'une autre. C'est notamment le cas des systèmes biochimiques où un enzyme donné ne favorise qu'une réaction particulière et même parfois ne réagit qu'avec un seul type de substrat.

La sélectivité catalytique dépend étroitement des conditions opératoires telles que la pression, la température, la composition des réactifs, la conversion et la nature du catalyseur.

Si on considère le cas de réactions parallèles telles que présentées ci-dessous :



La sélectivité S_i d'un produit P_i est définie selon la relation suivante :

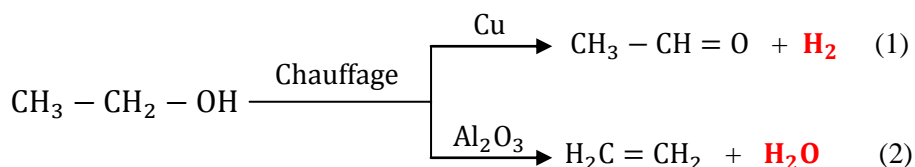
$$S_i = \frac{\text{Nombre de moles du produit } P_i}{\text{Nombre de moles des réactifs ayant réagi}} 100$$

La sélectivité peut être obtenue également en fonction des produits obtenus selon la relation :

$$S_i = \frac{\text{Nombre de moles du produit } P_i}{\text{Somme des nombres de moles des produits obtenus}} 100$$

Exemple

Le chauffage de l'éthanol en présence du cuivre comme catalyseur donne de l'éthanal alors qu'en présence de l'alumine on obtient de l'éthylène :



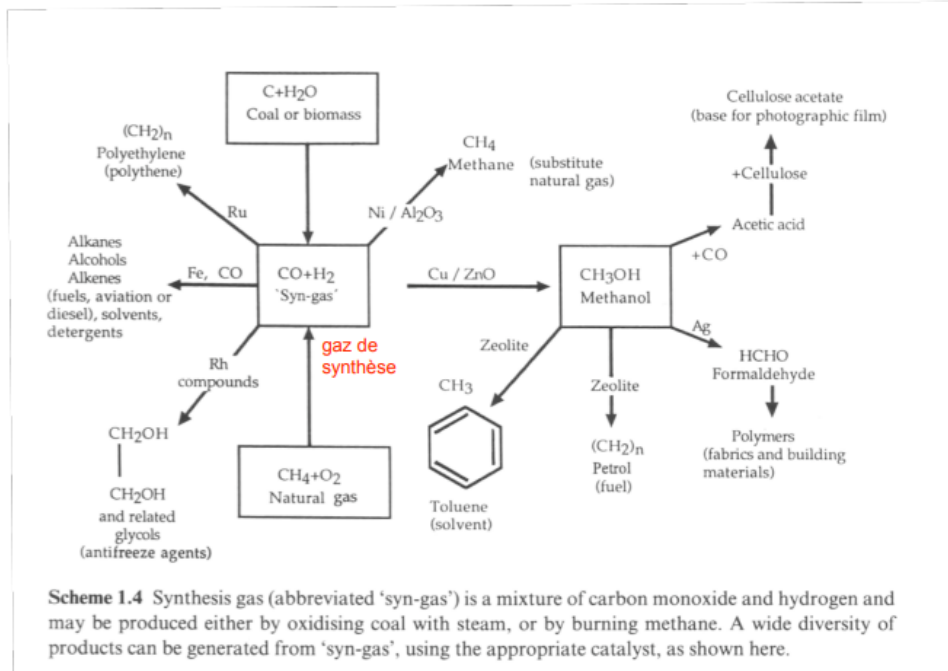
L'adsorption de l'hydrogène sur le cuivre favorise la formation de l'éthanal (1) alors que celle de l'eau sur l'alumine favorise la formation de l'éthylène (2).

La sélectivité des produits de cette réaction est donnée par les relations suivantes :

$$S_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + n_{\text{C}_2\text{H}_4}} \cdot 100$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + n_{\text{C}_2\text{H}_4}} \cdot 100$$

Sélectivité d'un catalyseur



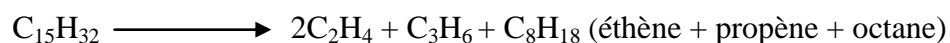
c. La stabilité catalytique

La stabilité catalytique est la capacité d'un catalyseur à conserver son activité ainsi que ses propriétés chimiques, thermiques et mécaniques le plus longtemps possible. Le catalyseur doit avoir une durée de vie importante et demeurer intact après plusieurs cycles de réaction. La stabilité catalytique mesure le taux de désactivation du catalyseur et son aptitude à être régénéré.

Dans certains cas, la stabilité du catalyseur peut être altérée par certains phénomènes. On peut citer, à titre d'exemples, le dépôt de coke qui entraîne l'obstruction des pores, la perte de l'activité par destruction physique ou chimique des agents activants ainsi que l'agglomération des sites actifs par frittage.

Quand l'activité et la sélectivité d'un catalyseur s'affaiblissent, on peut procéder à sa régénération pour lui permettre de retrouver ses propriétés initiales. C'est le cas de la réaction de craquage catalytique où le catalyseur perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs après un certain temps. Dans ce cas, le catalyseur est régénéré par la réaction de combustion du coke.

Réactions de craquage catalytique : Silice-alumine ; zéolithes



Les zéolites utilisées dans le craquage catalytique sont choisies pour donner des pourcentages élevés d'hydrocarbures ayant entre 5 et 10 atomes de carbone - particulièrement utiles pour l'essence. Il produit également des proportions élevées d'alcane ramifiés et d'hydrocarbures aromatiques comme le benzène.

2. Mécanisme d'une réaction catalytique

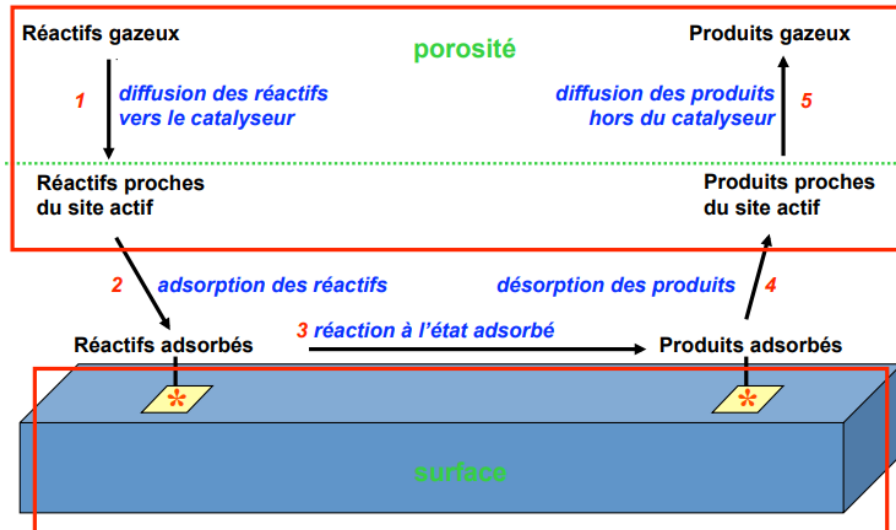
Dans le schéma général d'une réaction catalytique, le catalyseur réagit avec un ou plusieurs réactifs pour donner un intermédiaire réactionnel ou complexe activé qui, à son tour, conduit au produit de la réaction tout en régénérant le catalyseur.

Une réaction catalysée peut être représentée par le schéma général suivant :

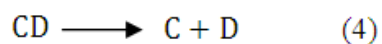
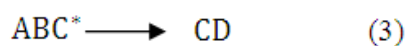
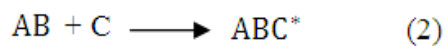
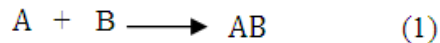


Une réaction catalytique comporte, en général, cinq étapes. Elles sont représentées sur le schéma suivant :

Les 5 étapes d'une réaction catalytique



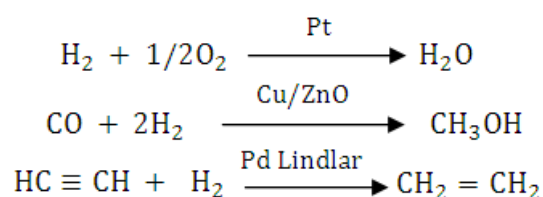
Le mécanisme d'une réaction entre deux réactifs A et B en présence d'un catalyseur C donnant un produit D est :



Le catalyseur C intervient dans la réaction 2 en donnant un complexe activé ABC^* . Il est régénéré dans la réaction 4. Le bilan général de la réaction catalysée est par conséquent :



Exemples



3. Modification du diagramme énergétique du système

Dans certains cas, pour que la réaction ait lieu il est nécessaire d'utiliser un catalyseur, qui peut être un acide, une base, un complexe métallique ou un enzyme, que l'on ajoute en petite quantité au milieu réactionnel.

Un catalyseur donne la possibilité d'un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition et des énergies d'activation plus basses (Figure 1). Par conséquent, il a pour effet d'accroître la vitesse de la réaction même si quelques fois cela conduit à augmenter le nombre d'étapes dans le mécanisme réactionnel. Ainsi, l'introduction d'un catalyseur dans un milieu réactionnel implique plusieurs étapes élémentaires de moindre énergie pour aboutir au produit.

Dans un mécanisme réactionnel catalytique, chaque étape est accélérée par rapport à la réaction sans catalyseur et correspond à des énergies d'activation (E'_a et E''_a) nettement inférieures à celle enregistrée sans la présence d'un catalyseur (E_a), soit :

$$E'_a \ll E_a \text{ et } E''_a \ll E_a.$$

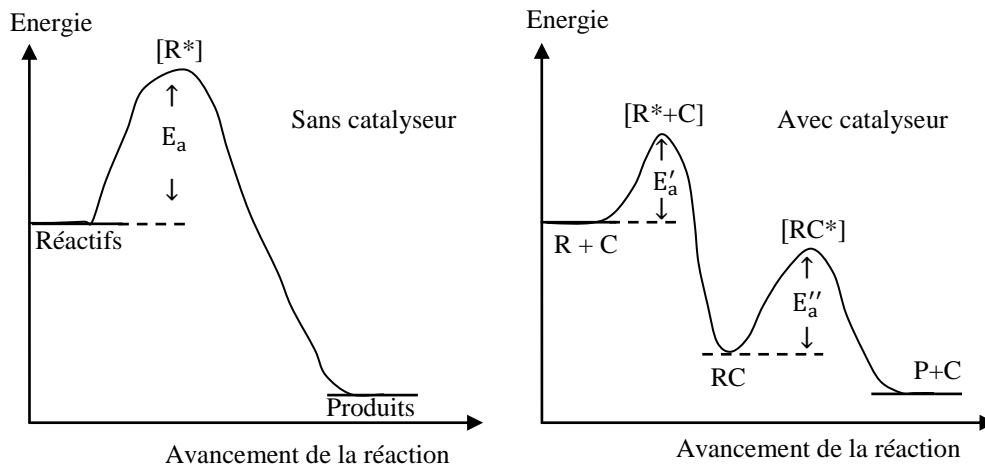


Figure 1. Modification du chemin réactionnel liée à la présence d'un catalyseur.

En présence d'un catalyseur C, les réactifs R forment un premier complexe activé $[R^*+C]$ qui correspond à un état de transition dont l'énergie est maximale. La formation de ce complexe nécessite l'énergie d'activation E'_a . Il donne un intermédiaire réactionnel $[RC]$ correspondant à un minimum d'énergie. Ce dernier reçoit, à son tour, l'énergie d'activation E''_a conduisant à un deuxième complexe activé $[RC^*]$ qui donne finalement les produits P en régénérant le catalyseur C.

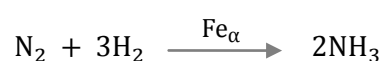
Dans le cas où l'énergie d'activation est élevée, seul un faible pourcentage des collisions moléculaires des réactifs est suffisamment énergétique pour conduire au complexe activé et ensuite aux produits.

Il est à noter que le catalyseur de la réaction directe est aussi celui de la réaction inverse du fait que le complexe activé est le même dans les deux cas.

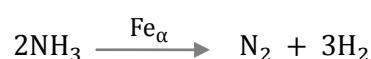
Exemple

Le fer α est le catalyseur de synthèse de l'ammoniac et celui de sa décomposition en hydrogène et en azote.

Réaction de synthèse de l'ammoniac :



Réaction de décomposition de l'ammoniac :



L'étude de la variation de la vitesse de la réaction en fonction de la température, en conservant les mêmes conditions expérimentales, permet de déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction. L'étude consiste d'abord à déterminer constantes K à différentes températures et en utilisant l'équation linéaire d'Arrhenius, on déduit l'énergie d'activation :

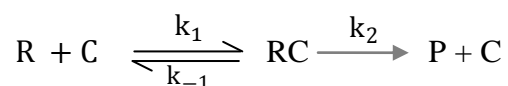
$$\ln K = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

L'énergie d'activation E_a , toujours positive, est déduite graphiquement en portant $\ln K$ en fonction de $1/T$.

4. Cinétique de la réaction catalysée

Il est bien connu que certaines réactions sont thermodynamiquement possibles mais cinétiquement lentes. Pour y remédier on utilise un catalyseur.

Rappelons que dans une réaction catalytique les réactifs R , en présence d'un catalyseur C , donnent dans une première étape un intermédiaire réactionnel RC avec une constante de vitesse k_1 . Ce dernier conduit dans une deuxième étape, avec une constante de vitesse k_2 , au produits P et à la régénération du catalyseur C .



k_{-1} : Constante de vitesse de la réaction inverse.

La vitesse v relative à la transformation de l'intermédiaire réactionnel RC en produits P est donnée par l'équation 1 suivante :

$$v = +\frac{d[P]}{dt} = k_2[RC] \quad (1)$$

Il est à rappeler que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) est applicable quand un intermédiaire réactionnel, à courte durée de vie ou très réactif, reste à une concentration très faible devant celles des autres espèces.

L'intermédiaire réactionnel RC correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle. Par conséquent, on peut le considérer comme un centre actif et lui appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) exprimée par l'équation 2 suivante :

$$\frac{d[RC]}{dt} = k_1[R].[C] - (k_{-1} + k_2)[RC] = 0 \quad (2)$$

L'équation 2 précédente permet de déduire la concentration de l'intermédiaire réactionnel exprimée par l'équation 3 :

$$[RC] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [R].[C] \quad (3)$$

La combinaison des équations 1 et 3 conduit à la vitesse de formation des produits selon l'équation 4 :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [R].[C] \quad (4)$$

A partir de l'équation 4 on déduit que la réaction est d'ordre 1 par rapport au catalyseur. Dans ce modèle, la vitesse est proportionnelle à la concentration du catalyseur. Ce qui explique l'accélération de la réaction en sa présence. Dans d'autres cas, le mécanisme impliquant le catalyseur est plus complexe.

5. Les domaines d'application de la catalyse

La catalyse joue un rôle important dans de nombreux domaines notamment en chimie et en biologie.

- La majorité des réactions chimiques industrielles telles que le raffinage du pétrole, la polymérisation, l'oxydation, l'hydrogénation et autres sont réalisées en utilisant des procédés catalytiques réduisant considérablement leurs coûts.

- En biologie, les enzymes jouent le rôle d'accélérateurs ou de catalyseurs dans les processus biochimiques. Les catalyseurs enzymatiques sont utilisés dans divers domaines de l'industrie de l'agroalimentaire, du cosmétique, de la pharmacie et des détergents ainsi que dans les domaines de l'analyse et des capteurs. On peut citer comme exemples de réactions enzymatiques industrielles la saccharification des amidons par les amylases, la production du glucose à partir de la cellulose par la cellulase et l'hydrolyse du lactose par la lactase.

Dans de nombreuses réactions industrielles on utilise des catalyseurs pour :

- éviter les réactions secondaires ou parasites,
- augmenter le rendement de la production,
- opérer à des températures modérées et
- réduire ainsi les coûts de la production.

Le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une réaction vers l'obtention d'un produit ciblé par rapport aux autres produits susceptibles de se former.

Tableau 1. Exemples de réactions catalytiques dans le domaine de la chimie organique et des polymères.

Réactions catalytiques	Catalyseurs
Réaction de Fischer - Tropsch $\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Hydrocarbures}$	Fe/silicagel
Synthèse du méthanol $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	ZnO + CuO/Cr ₂ O ₃
Réaction d'oxydation ménagée du méthanol $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(MoO ₄) ₃
Synthèse de l'oxyde d'éthylène $\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Ag/support
Réaction d'hydrogénation de l'éthylène $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Pt, Pd, Ni, Rh
Réaction de déshydrogénation oxydante $\text{C}_4\text{H}_8 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	MnFe ₂ O ₄

Tableau 2. Exemples de réactions catalytiques dans le domaine de la pétrochimie.

Réactions catalytiques	Catalyseurs
Réactions de craquage catalytique	silice – alumine zéolithes
Réactions d'isomérisation	Pt/silice – alumine Pt/ zéolithes
Réactions d'hydrocraquage	Métaux/zéolithes
Réaction d'hydrodésulfuration Hydrocarbure sulfuré + H ₂ → Hydrocarbure + H ₂ S	CoMo – NiMo – NiW/Al ₂ O ₃

Tableau 3. Exemples de réactions catalytiques dans le domaine de l'industrie minérale.

Réactions catalytiques	Catalyseurs
Réaction d'oxydation du dioxyde de soufre $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$	V ₂ O ₅ , K ₂ SO ₅ /SiO ₂
Synthèse de l'ammoniac $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	Fe + K ₂ O + Al ₂ O ₃
Réaction d'oxydation de l'ammoniac $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	Pt
Réaction d'oxydation de l'acide chlorhydrique $4\text{HCl} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	KCl, CuCl, LaCl ₃

Exemples :

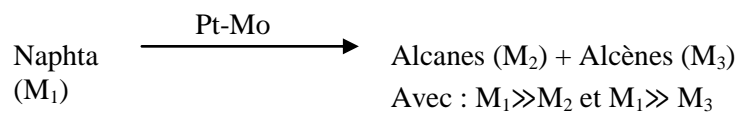
Dans les processus de catalyse hétérogène, le catalyseur est solide et la phase réactive est fluide (liquide ou gazeuse). Ces réactions interviennent à l'interface et font appel à des notions de chimie de surface comme l'adsorption, la désorption et les notions de surface spécifique et porosité.

De nombreux procédés industriels font appel à la catalyse hétérogène, en particulier dans des réactions de craquage, de vapocraquage et de reformage.

Souvent, ces catalyseurs sont actifs dans des conditions de température et de pression assez élevées.

a. Craquage catalytique

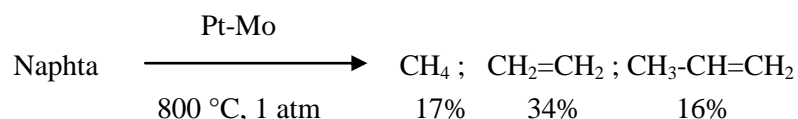
Le craquage catalytique est un processus dans lequel des alcanes à longues chaînes se brisent lorsqu'ils sont portés à 500 °C environ en présence de catalyseurs platine-molybdène ; il en résulte des alcanes et des alcènes de masses molaires plus faibles.



Le naphta est un liquide transparent, mélange d'hydrocarbures issu de la distillation du pétrole.

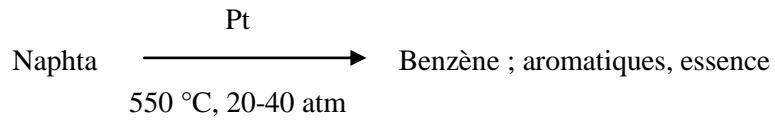
b. Vapocraquage

Les produits de départ sont généralement du naphta mais ils peuvent également être de l'éthane ou du GPL. Mélangés avec de la vapeur d'eau, ils sont amenés à environ 800 °C par passage dans des tuyaux en acier (25 % chrome, 20 % nickel) et fragmentent en produits insaturés, principalement éthylène et propylène, selon la charge utilisée.

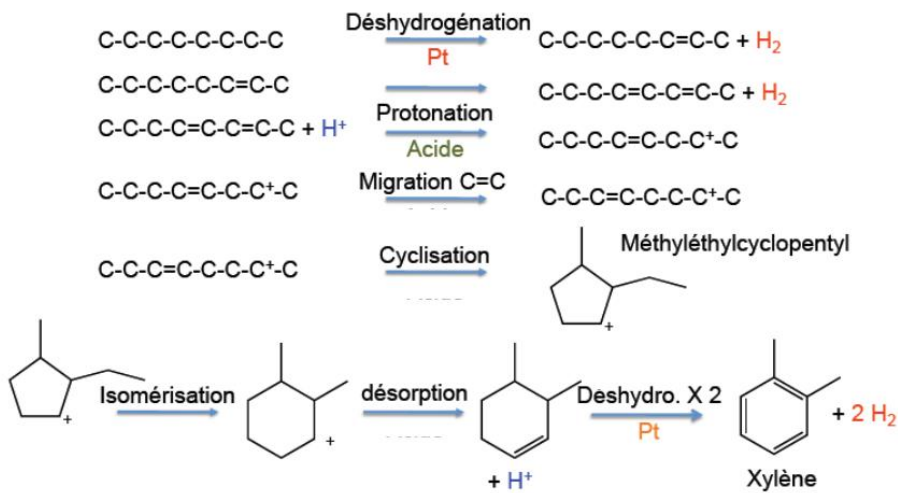


c. Reformage catalytique

Le reformage catalytique est un processus dans lequel les composés naphthéniques, dont le cyclohexane, sont déshydrogénés à 550 °C sous haute pression en présence de catalyseurs à base de platine.



reformage de l'essence : alcane linéaire → aromatique



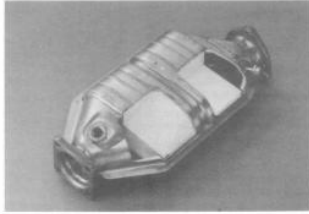


Figure 27. Cutaway view of ceramic monolith based converters for the catalytic aftertreatment of exhaust gases.

Zoom sur un catalyseur automobile « 3 voies »

agit sur les gaz d'échappement

- . réduction de NO_x en N_2 sur **Rh**
- . oxydation de CO en CO_2 sur **Pt**
- . oxydation des hydrocarbures imbrûlés sur **Pt**

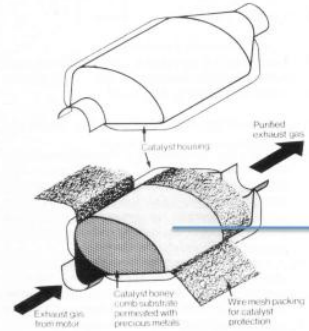


Figure 28. Design principle of a ceramic monolith based converter for the catalytic aftertreatment of exhaust gases.

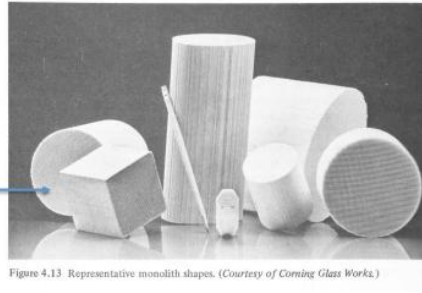


Figure 4.13. Representative monolith shapes. (Courtesy of Corning Glass Works.)

Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley, 2008

Convertisseurs catalytiques pour automobiles

Les scientifiques ont mis au point des convertisseurs catalytiques pour réduire la quantité d'émissions toxiques produites par la combustion de l'essence dans les moteurs à combustion interne. Les convertisseurs catalytiques tirent parti des cinq facteurs qui influent la vitesse des réactions chimiques pour faire en sorte que les émissions d'échappement soient aussi sûres que possible.

En utilisant un mélange soigneusement sélectionné de métaux catalytiquement actifs, il est possible d'effectuer une combustion complète de tous les composés contenant du carbone en dioxyde de carbone tout en réduisant la production d'oxydes d'azote. Ce résultat est particulièrement impressionnant si l'on considère qu'une étape consiste à ajouter de l'oxygène à la molécule et que l'autre consiste à éliminer l'oxygène (Figure 7.8.7.).

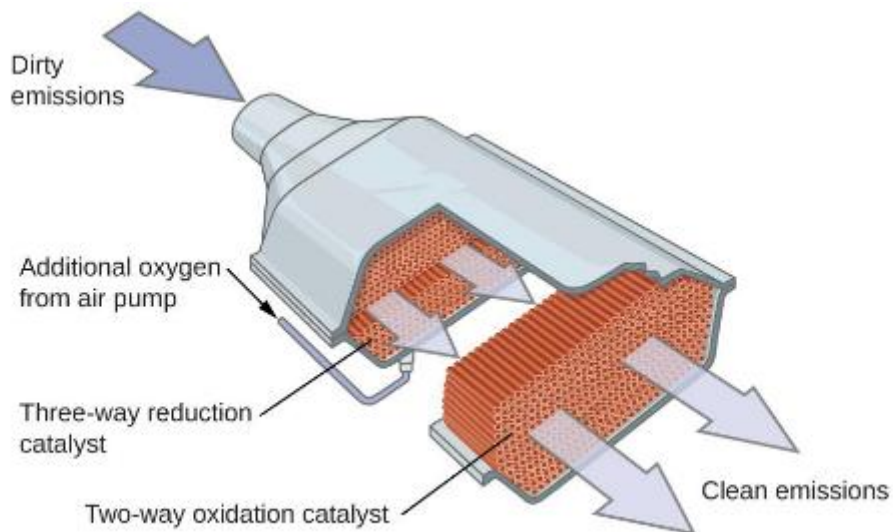


Figure 7.8.7. Un convertisseur catalytique permet la combustion de tous les composés contenant du carbone en dioxyde de carbone, tout en réduisant la production d'oxyde d'azote et d'autres polluants dans les émissions des moteurs à essence.

La plupart des convertisseurs catalytiques modernes à trois voies possèdent une surface imprégnée d'un catalyseur platine-rhodium, qui catalyse la conversion de l'oxyde nitrique en azote et en oxygène ainsi que la conversion du monoxyde de carbone et des hydrocarbures tels que l'octane en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau:

