

Chimie Inorganique Avancée



Catalyse industrielle

- 1 – Catalyse : concepts fondamentaux**
- 2 – Grands procédés industriels en catalyse homogène**
- 3 – Grands procédés industriels en catalyse hétérogène**
- 4 – Catalyse hétérogène : adsorption, cinétique et mécanismes**

Transparents accessibles sur le site enseignement :

<https://cours.espci.fr/site.php?id=196>

Polycopié : très utile pour travailler le DM !

+ rappels de cinétique (web CIA)

+ chimie organométallique (cat. homogène), CMI chap. 8

1 – Catalyse : concepts fondamentaux

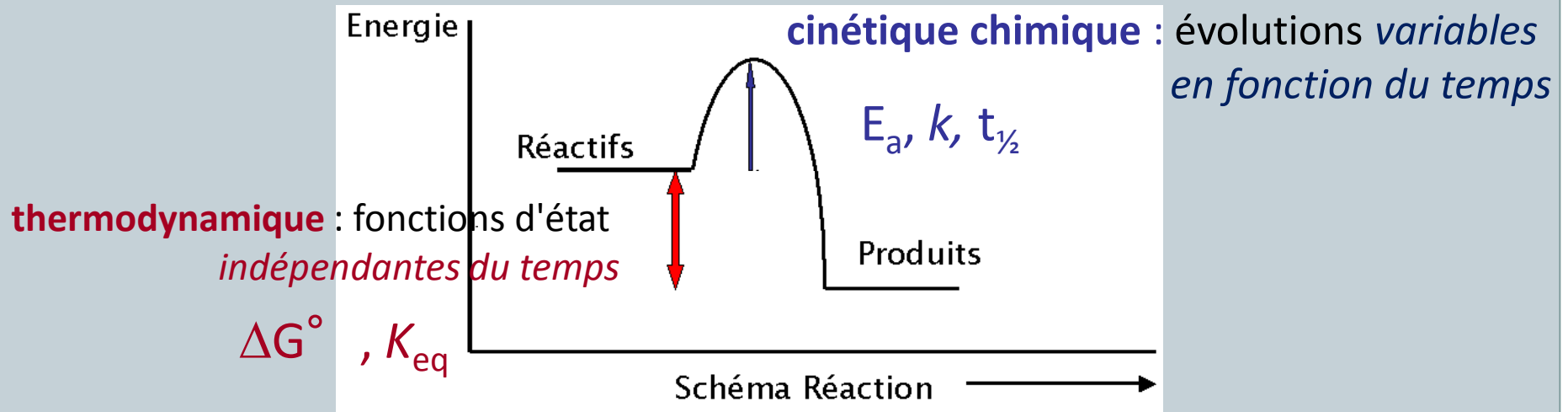
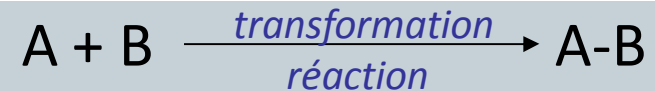


ELEMENTS

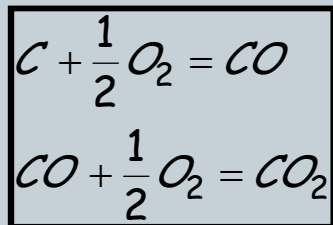
	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

I – Principe de la catalyse

1. Thermodynamique vs cinétique chimique



Oxydation du carbone (graphite ou diamant)



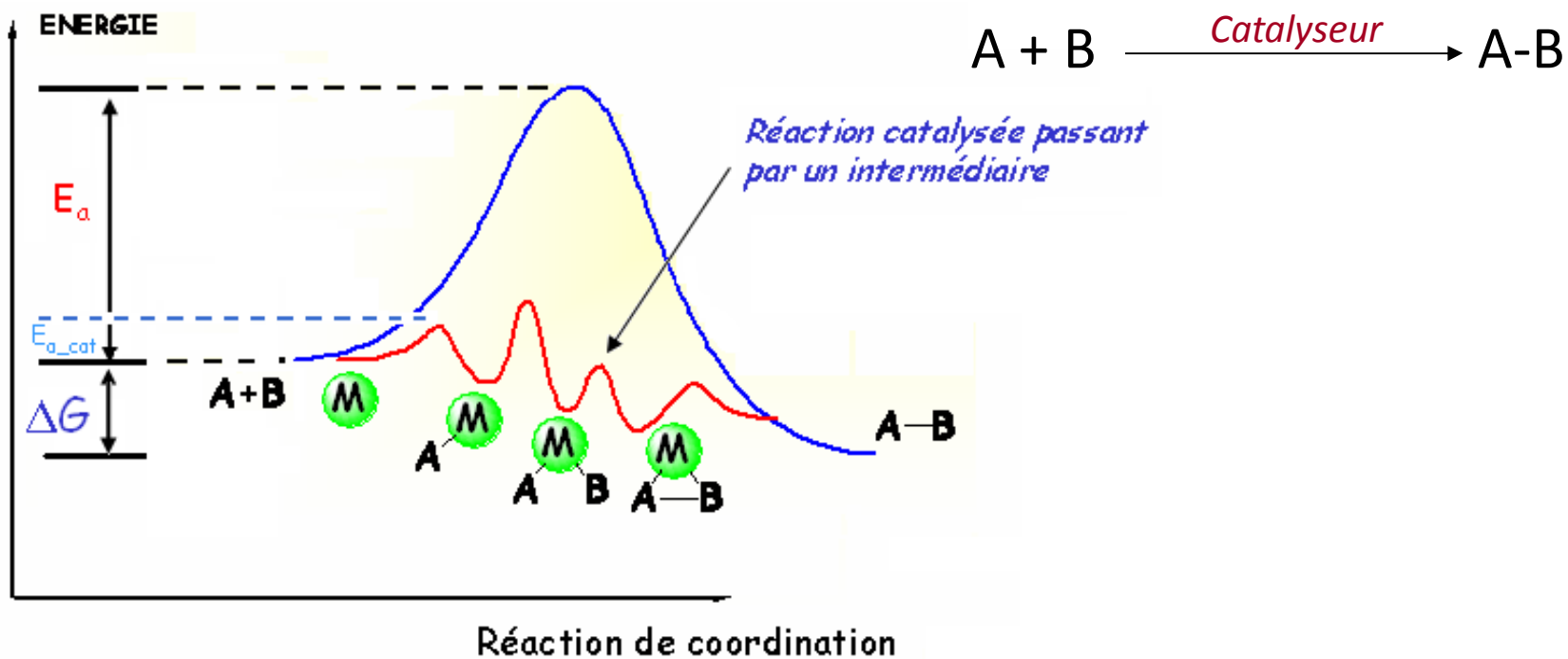
Aspect thermodynamique : oxydation de C \Rightarrow CO et/ou CO₂
 2 réactions indépendantes pour décrire les évolutions du système

Aspect cinétique :
 réactions globales portant sur les seules entités stables présentes dans l'état initial et/ou final du système
 \Rightarrow mécanisme non décrit (entités intermédiaires, *ie.* espèces adsorbées)

Cinétique = mécanisme : **étapes élémentaires** décrivant **quantitativement** l'évolution temporelle

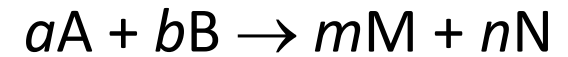
2. Action du catalyseur

1-2



- * action **cinétique**
- * modifie le mécanisme, abaisse E_a
- * non consommé

3. Vitesse de réaction : théorie des collisions



Une évidence : la transformation chimique (rupture et formation de liaisons) ne peut avoir lieu que si les molécules se rencontrent

La démarche intellectuelle : calculer le nombre de collisions se produisant entre 2 espèces par udt et udv et comparer au nombre de molécules transformées

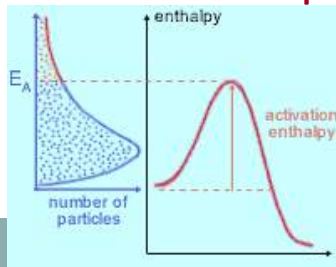
La théorie : les espèces sont assimilées à des sphères indéformables et indépendantes les unes des autres

Collisions efficaces :

Arrhénius: seules les collisions mettant en jeu une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel de la réaction sont efficaces. La probabilité d'une telle collision est donnée par le terme de Boltzmann $e^{-E_c/RT}$

Hinshelwood : Il faut que la collision se fasse à la bonne extrémité des molécules :

facteur stérique P



$$V = P \pi (d_A + d_B)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi N \mu}} e^{-E_a/RT} [A][B]$$

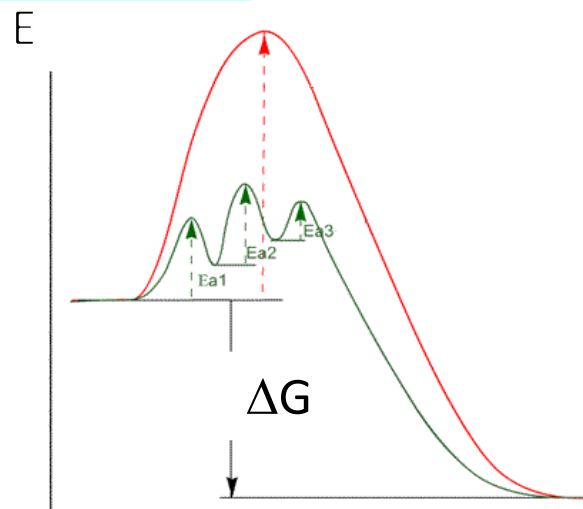
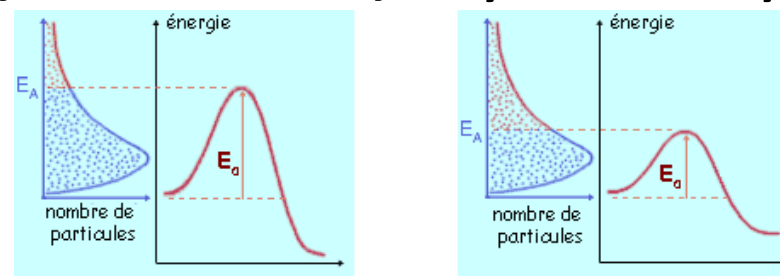
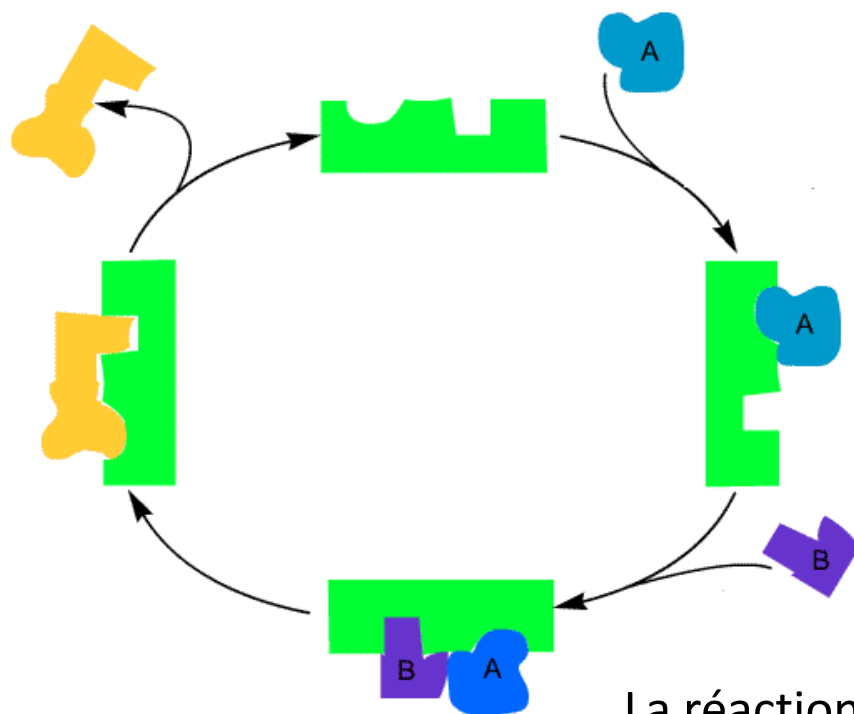
$$k_T = A e^{-E_a/RT}$$

théorie
 ↓
 v = f(T)

4. Comment le catalyseur modifie le chemin réactionnel

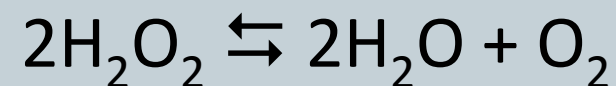


- Formation de liaisons avec le(s) réactif(s) **système non catalysé** **système catalysé**
- Rapprochement des réactifs

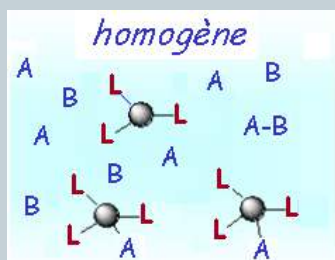


La réaction se fait par étapes dans le cycle catalytique

II - Catalyse homogène vs catalyse hétérogène

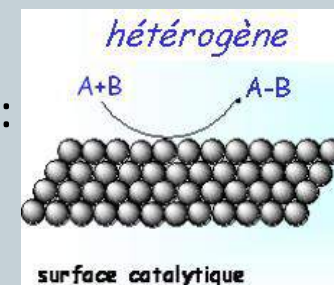


catalyseur	$E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$		
aucun	73		
iodure I^-	54	base inorganique	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border-left: 1px solid red; border-right: 1px solid red; border-bottom: 1px solid red; padding: 5px; margin-right: 5px;"> <p style="margin: 0;">hétérogène</p> <p style="margin: 0;">homogène</p> </div> </div>
surface Pt	46	métal	
sel Fe^{III}	40	complexe métallique	
catalase	4	enzyme	

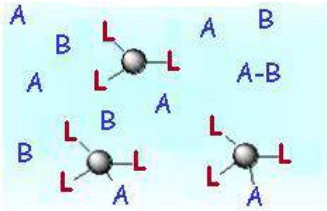


homogène : réactifs et catalyseur dans la même phase, généralement liquides

hétérogène : réactifs et catalyseur dans des phases différentes :
 catalyseur solide
 réactifs gazeux, liquides ou en solution

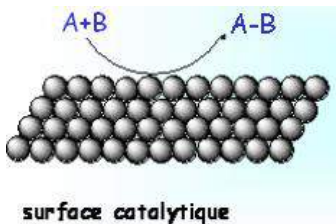


1 - Caractéristiques



homogène : réactifs et catalyseur dans la même phase
utilisée industriellement quand la sélectivité est importante (15%)

Catalyseur homogène = métal + ligands



hétérogène : réactifs et catalyseur dans des phases différentes :
catalyseur solide
réactifs gazeux, liquides ou en solution
représente \approx 80% des procédés industriels (facilité de séparation)

Catalyseur hétérogène = métal (oxyde) + support (+ promoteur)

2 - Estimer qu'un catalyseur est bon



Importance de la catalyse

- 80% des procédés chimiques industriels sont catalysés + 60% pour la seule pétrochimie
- ventes catalyseurs : 12 milliards € (2006)
- bon catalyseur produit 300 à 2000 fois sa propre valeur
- catalyse = 50% du CA de l'industrie chimique

Pourquoi les catalyseurs, c'est bien !

- trouver des transformations en une étape (gain temps, coûts)
- faire des transformations irréalisables (cinétiquement trop lentes)
- activer des molécules « inertes » (gaz)
- stéréosélectivité de la transformation (induction asymétrique)

Propriétés d'un bon catalyseur

- **activité** : capable d'accélérer les réactions désirées
- **sélectivité** : accélère uniquement la réaction désirée
- **stabilité** : résiste à la désactivation

activité : mesure la vitesse de réaction en présence de catalyseur

II-2

Cinétiquement : mesure des vitesses de réaction = $f(T, \text{concentrations})$

Activité = *vitesse de réaction, constante de vitesse, énergie d'activation*

$$A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{S_{BET} \times t} \quad \text{ou} \quad A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{m_{cat} \times t}$$

[mol.m⁻².temps⁻¹] [mol.kg⁻¹.temps⁻¹]

Industriellement : mesure du nombre de rotations (turnover), **TON** (= 1 si non cat.)

La variation de la surface spécifique d'un catalyseur doit être normalisée, l'activité est donc déterminée en terme de fréquence ou vitesse de rotations

(TOF, mesure de l'activité spécifique) = # molécules formées/site actif x udt

$$TOF = \frac{\frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{V_{cat} \times t}}{\frac{n_{cat}}{V_{cat}}} = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{n_{cat} \times t}$$

[temps⁻¹]

$$TON = TOF \times t_{vie_catalyseur}$$

Industriellement :

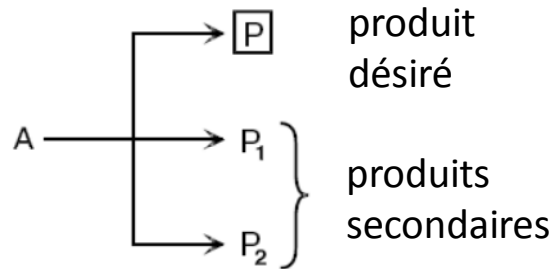
TON, 10⁶-10⁷

TOF, 10⁻²-10² s⁻¹

(enzymes : 10³-10⁷ s⁻¹)

sélectivité S_p (%) : fraction du réactif A converti en produit voulu P

II-2



réactions parallèles

$$S_P = \frac{\frac{n_P}{V_P}}{\frac{n_{A,0} - n_A}{V_A}} = \frac{n_P v_A}{(n_{A,0} - n_A) v_P}$$

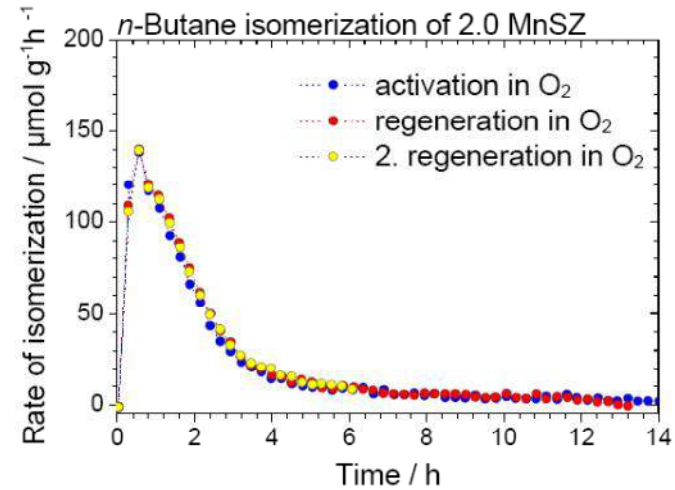
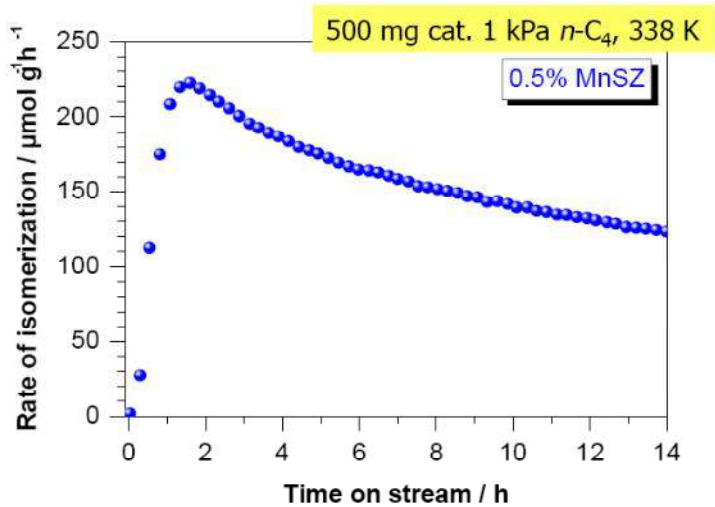
v_i : coefficient stoechiométrique,



réactions séquentielles

stabilité : mesure du taux de désactivation, temps de vie

II-2



- désactivation** : perte (ir)réversible de l'activité (empoisonnement, blocage des sites catalytiques, vieillissement, ...)
- chimique
 - thermique
 - mécanique
- suivie par la mesure de l'activité ou de la sélectivité = $f(t)$

Actuellement : utiliser les matières premières et l'énergie à bon escient...

⇒ optimisation des procédés actuels

sélectivité > stabilité > activité

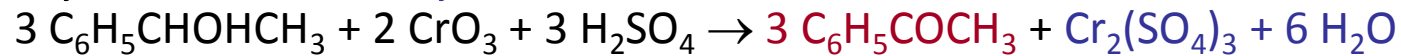
Estimer qu'un catalyseur est bon... pour l'environnement

II-2

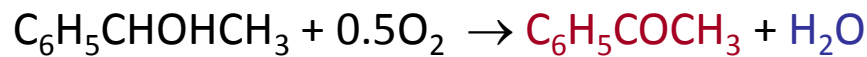
Efficacité atomique (Sheldon) :

$$\text{Utilisation Atomique} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} \times 100 \%$$

oxydation non catalysée :



oxydation catalysée :



Facteur E :

$$\text{Facteur E} = \frac{\sum_i M(\text{déchet } i)}{M(\text{produit désiré})}$$

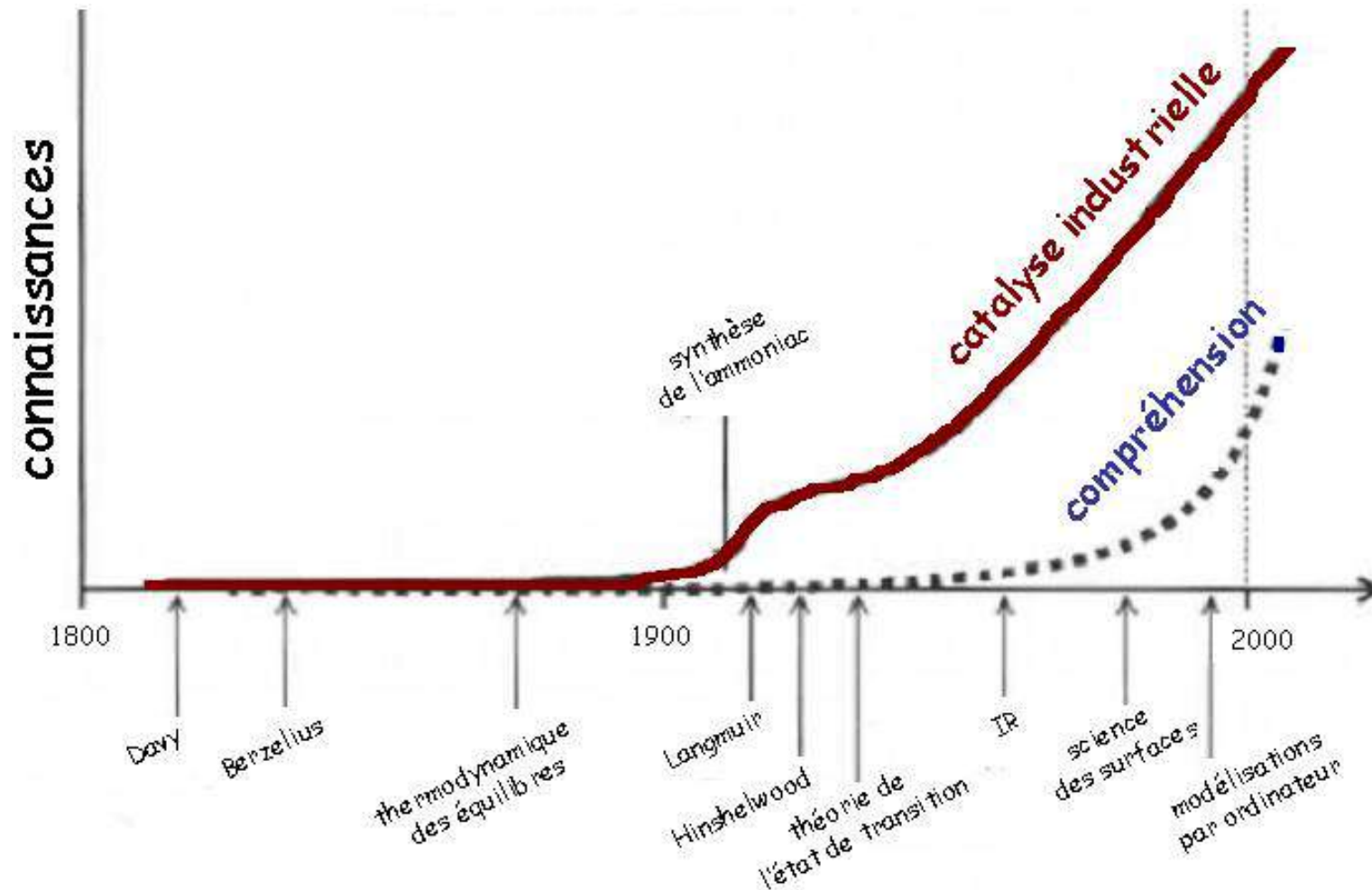
Industrie	Tonnage	Facteur E
Raffinage	10 ⁶ -10 ⁸	< 0.1
Chimie lourde	10 ⁴ -10 ⁶	< 1-5
Chimie fine	10 ² -10 ⁴	5-50
Pharmaceutique	10-10 ³	25-100

Quotient environnemental : Q = degré d'indésirabilité

$$QE = Q \times E$$

eau	Q = 0
sels non toxiques (NaCl)	Q = 1
composés toxiques	Q = 100-1000

3 - Connaissances et développement de la catalyse



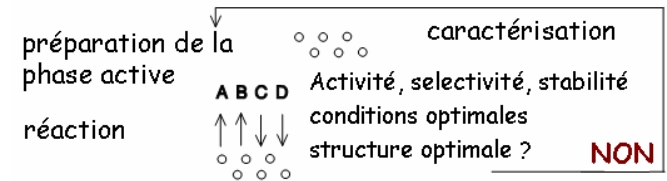
Catalyseurs sont développés **empiriquement** (tests, erreurs,...)

Stratégie de recherche et développement

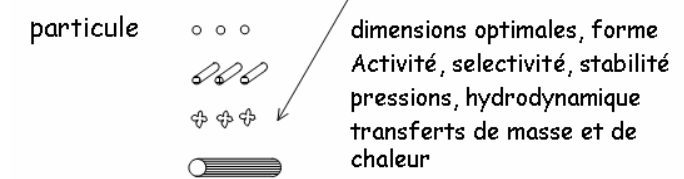
II-3

- étudier la thermodynamique de la réaction
- sélectionner les matériaux, les systèmes modèles
- préparer des catalyseurs et des modèles
- tests de catalyse, expériences cinétiques, modélisation
- trouver des méthodes de caractérisation adaptées au système réel
- relier théorie et catalyse

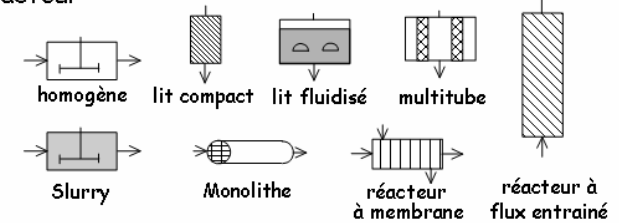
Niveau I



Niveau II

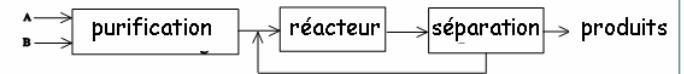


réacteur



simulation

Niveau III (procédé)



simulation