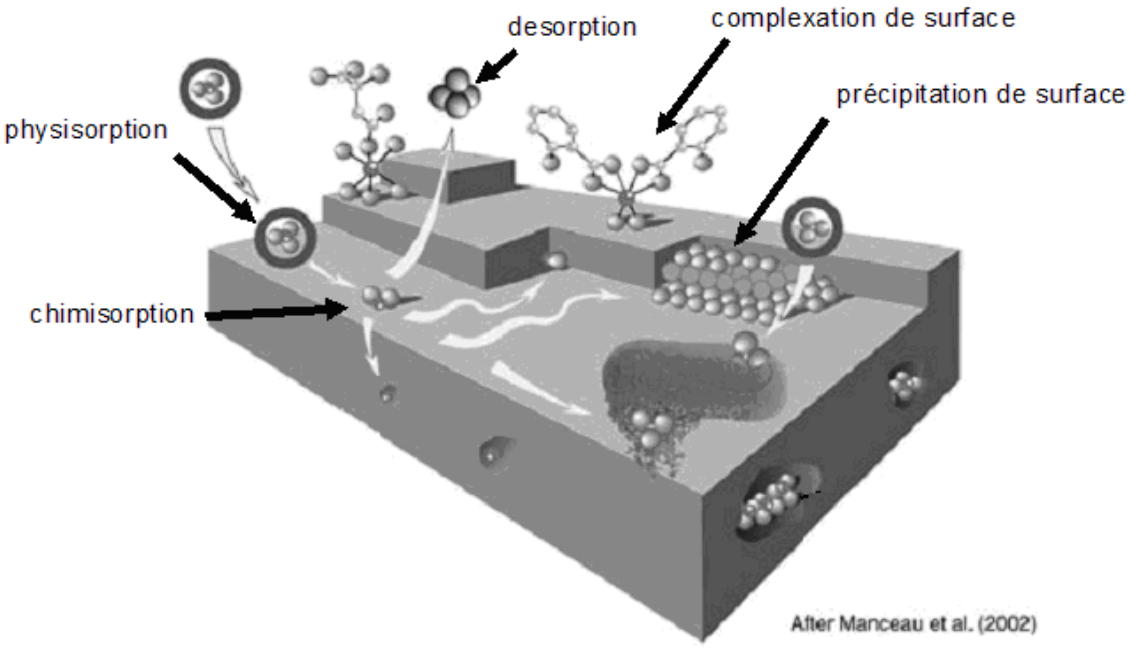
Chimie Inorganique Avancée

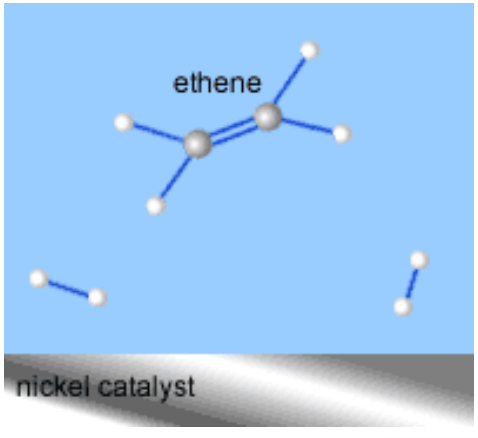
Catalyses industrielles

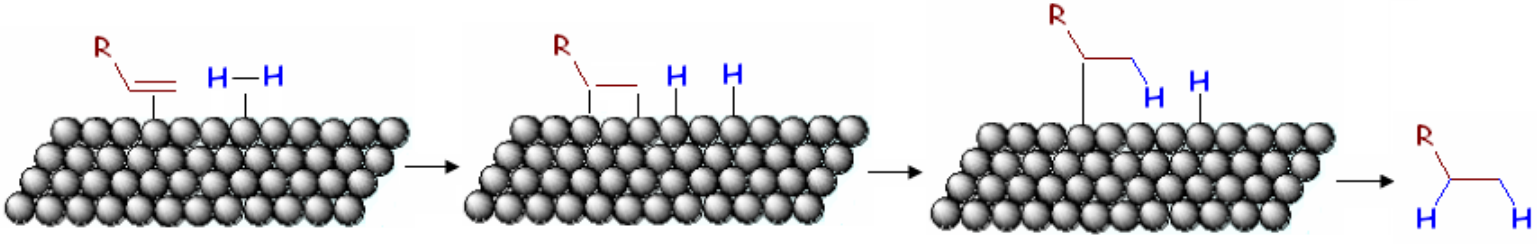
4 – Catalyse hétérogène : adsorption, cinétique, mécanismes



1 - Etapes réactionnelles de la catalyse hétérogène

hydrogénation sur nickel

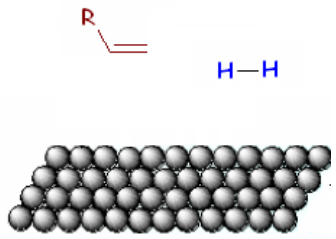




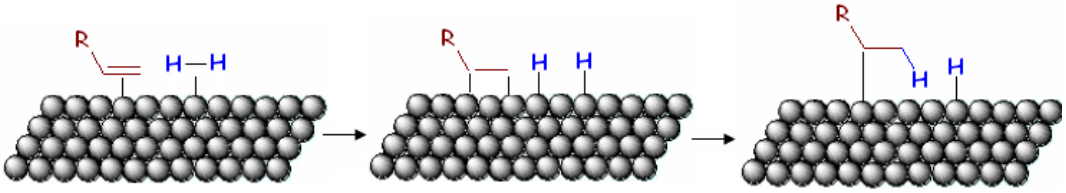
adsorption physique — adsorption chimique — addition — désorption

Macrocinétique vs microcinétique

vitesse effective et ordre réactionnels déterminés par l'étape limitante

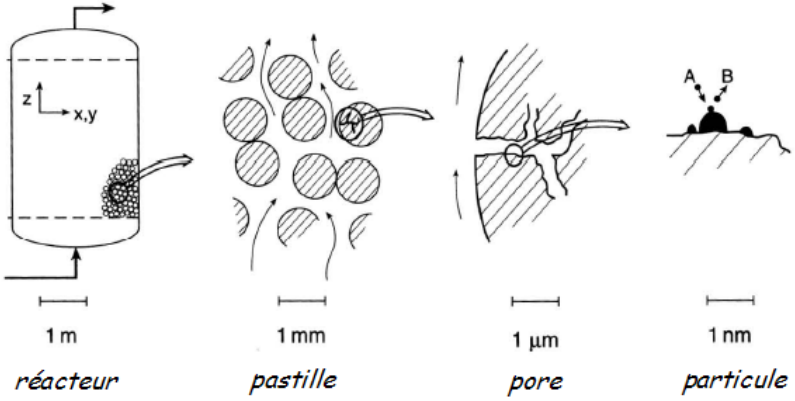


diffusion
étape *physique* :
macrocinétique



cinétique
étape *chimique* :
microcinétique

Echelles de la diffusion

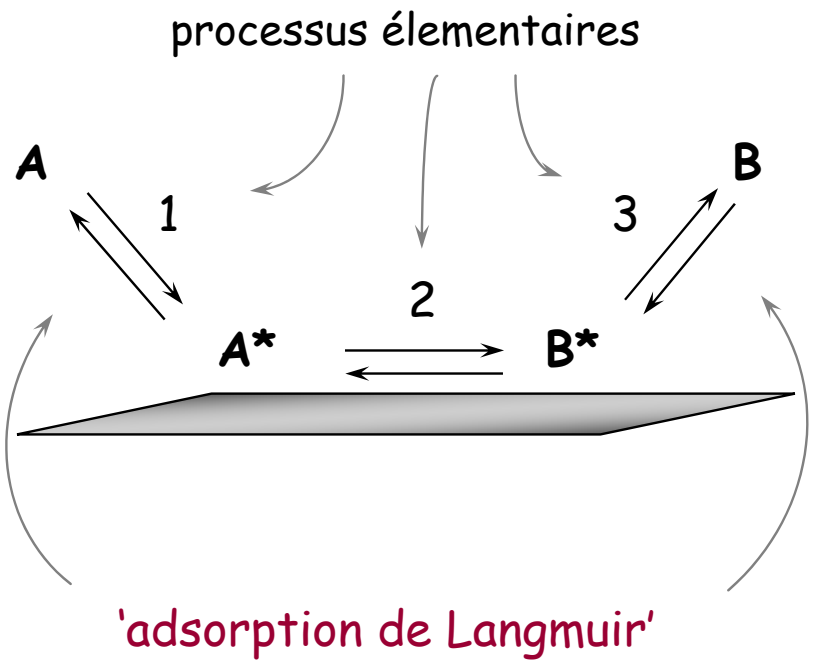


coefficient de diffusion D de la molécule étudiée

$D \nearrow$ T $\nearrow$ $d_{\text{matériau}} \searrow$

Processus élémentaires

! Contrôle cinétique



1. *adsorption*

$$A + * \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^*$$

2. *réaction en surface*

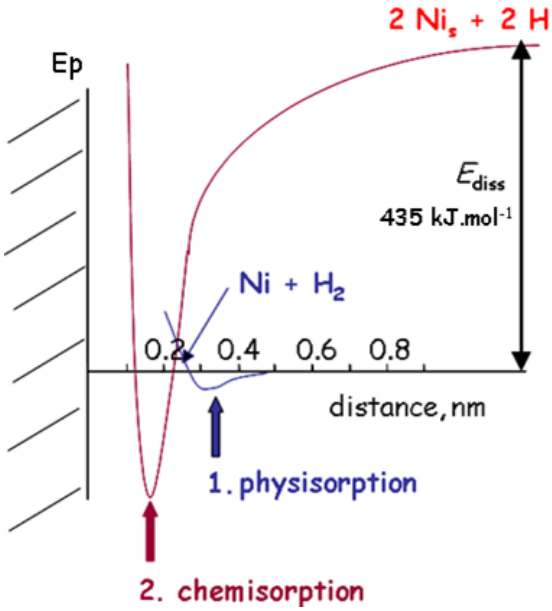
$$A^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B^*$$

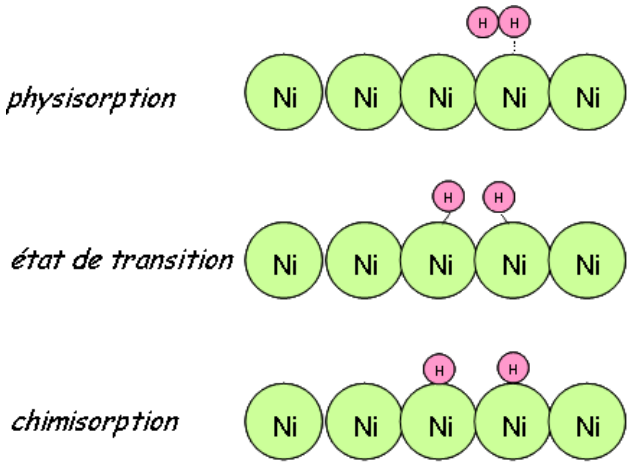
3. *désorption*

$$B^* \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} B + *$$

* *site catalytique vacant*

2 - Aspects énergétiques : physisorption *vs* chimisorption





Adsorbant	Molécule sorbée	Physisorption (kJ · mol^{-1})	Chimisorption (kJ · mol^{-1})	T (°C)
Fer	oxygène	17	500	- 183
	CO	30	130	-78
ZnO	hydrogène	5	-	- 191
			85	200
Cuivre	hydrogène	4	-	-78
		-	90	160-300

Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption

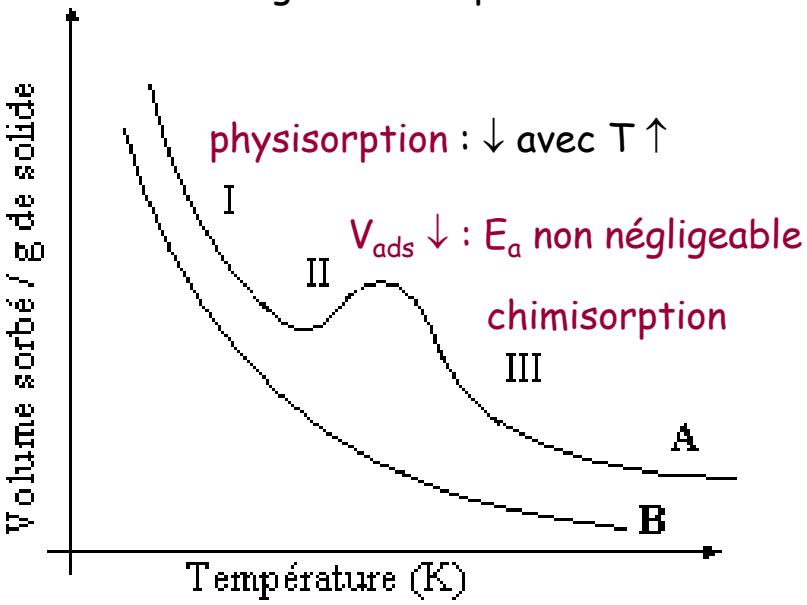
physisorption :

- exothermique
- E_a faible
- = f(*P*)
- = f(surface spécifique)

chimisorption :

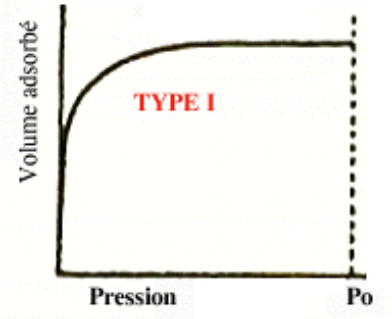
- exothermique
- E_a élevée
- = f(*P*)
- = f(nature surface, défauts, …)

isobare d'adsorption de H_2 sur Ni (P=*cte*)
= variation du degré d'absorption en fonction de T



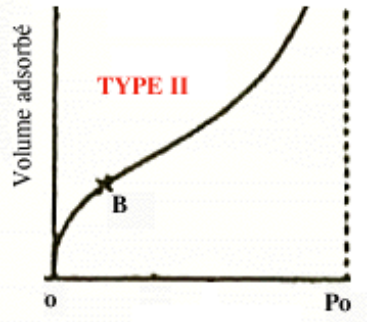
3 - Adsorption : isothermes d'adsorption

Isothermes d'adsorption : un équilibre s'établit entre la pression du gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide

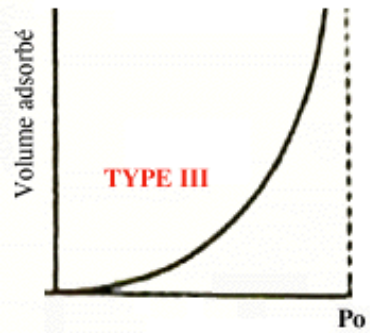


Type I : correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé : elle présente une asymptote horizontale pour $V=V_m$

Isotherme de Langmuir



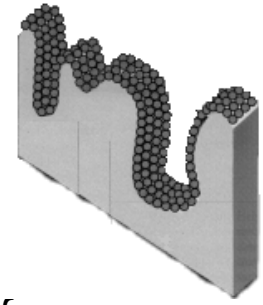
Type II : solide complètement recouvert d'un film monomoléculaire (point B) puis formation de plusieurs couches de molécules gazeuses (physisorption)



Type III : formation de plusieurs monocouches de molécules gazeuses avec une formation de monocouche quasi-inexistante forte cohésion entre molécules adsorbées

Modèle de Langmuir, monocouche

$$A + * \rightleftharpoons A^*$$

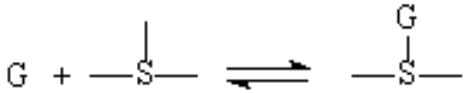


Nobel chimie 1932

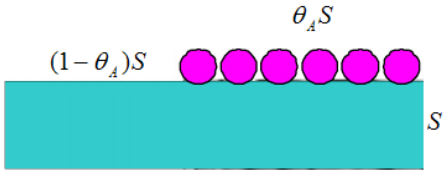
I. Langmuir, J. Am .Chem. Soc. ***38*** *(1916) 2221*

Hypothèses :

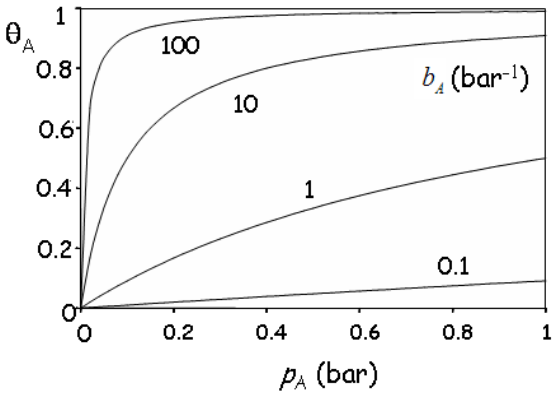
- surface du solide uniforme
- adsorption localisée : une seule molécule par site
- pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement θ de la surface du solide
- il y a équilibre entre les molécules sorbées et libres, tel que



A l'équilibre, $v_{adsorption} = v_{désorption}$ $\Rightarrow$ $\vec{k}_A p_A (1-\theta_A) S = \overleftarrow{k}_A \theta_A S$



$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$



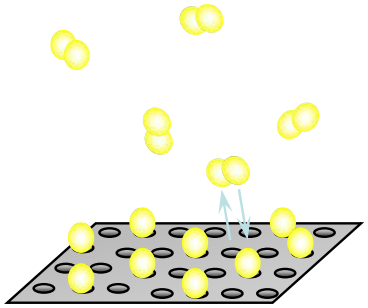
S *surface du solide*
θ *fraction de solide recouvert*
k *constantes de vitesse*

$$b_A = \frac{\vec{k}_A}{\overleftarrow{k}_A}$$ ***coefficient d'adsorption***

Modèle de Langmuir, monocouche

Adsorption dissociative (chimisorption)

$$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$$



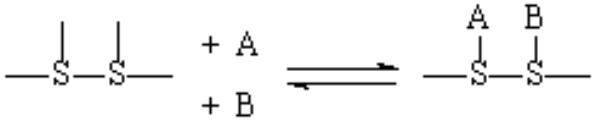
A l'équilibre, $v_{adsorption} = v_{désorption}$ $\Rightarrow$

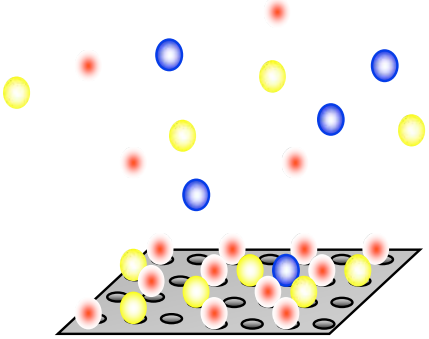
$$\vec{k}_{H_2} p_{H_2} (1-\theta_{H_2})^2 = \overleftarrow{k}_{H_2} \theta_{H_2}{}^2$$

$$\boxed{\theta_H = \frac{\sqrt{b_{H_2} p_{H_2}}}{1+\sqrt{b_{H_2} p_{H_2}}}}$$

2 sites adjacents nécessaires

Cas de plusieurs gaz adsorbés





$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A p_A + b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1+b_B p_B + b_A p_A}$$

$$\theta = 1-(\theta_A + \theta_B)$$

Généralisation pour n'importe quel gaz I :

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+\sum_I b_I p_I}$$

Exercice : étude de l'adsorption du dihydrogène sur le germanium

L'adsorption du dihydrogène sur un film de germanium est mesurée à différentes températures.

P (mmHg)	*0,084*	*0,219*	*0,356*	*0,815*	*1,000*
*V (cm^3, **278°C**)*	*0,0226*	*0,0353*	*0,0439*	*0,0629*	*0,0685*

P (mmHg)	*0,250*	*0,599*	*1,000*	*1,346*	*2,250*
*V (cm^3, **318°C**)*	*0,0214*	*0,0322*	*0,0407*	*0,0465*	*0,0581*

P (mmHg)	*0,189*	*0,250*	*0,527*	*1,000*	*2,250*
*V (cm^3, **348°C**)*	*0,0131*	*0,0150*	*0,0214*	*0,0288*	*0,0418*

On sait par ailleurs qu'un mélange de dihydrogène et de deutérium au contact de germanium conduit à du HD.

Discuter les représentations par le modèle de Langmuir. On conclura sur le type d'adsorption.
Calculer le volume maximal adsorbé V_m (saturation).

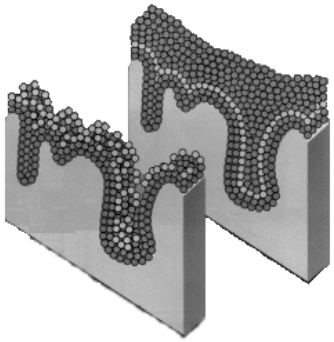
Calculez la chaleur d'adsorption.

Modèle BET, multicouches

B.E.T. : Brunauer, Emmet, Teller

$$A + * \rightleftharpoons A*$$

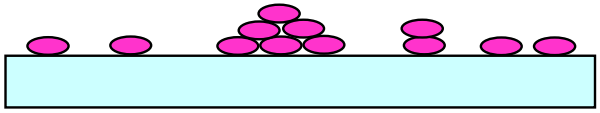
S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, JACS, ***60*** *(1938) 309*



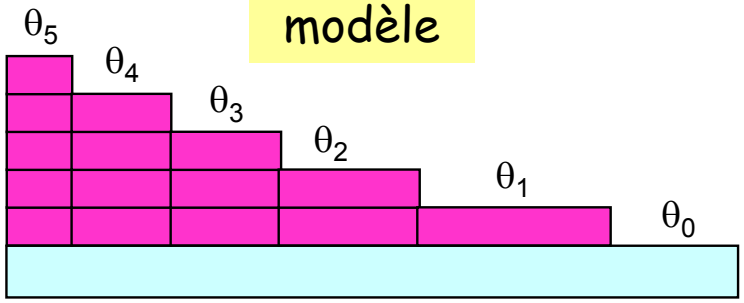
Hypothèses :

- formation de plusieurs couches
- sur chaque couche, équilibre dynamique entre molécules adsorbées et désorbées

réalité



modèle



Pour chaque couche : 1ère couche $v_{ads,0} = \vec{k}_1 p \theta_0 = v_{des,0} = \overleftarrow{k}_1 \theta_1$

modèle de Langmuir

$$\theta_1 = \frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} p\, \theta_0 = b_1 p\, \theta_0$$

nième couche

$$\theta_n = \frac{\vec{k}_n}{\overleftarrow{k}_n} p\, \theta_{n-1} = b_n p\, \theta_{n-1}$$

<u>Couches de molécules adsorbées divisées en</u> :

- couche 1, $\Delta H_{ad,1}$ exothermique
- couche ≥ 2, $\Delta H_{ad,2} = \Delta H_{cond,}$ liquéfaction

$$\frac{\vec{k}_2}{\overleftarrow{k}_2} p = \frac{\vec{k}_3}{\overleftarrow{k}_3} p = \ldots = \frac{\vec{k}_i}{\overleftarrow{k}_i} p = x \;\Rightarrow\; \theta_2 = \frac{\vec{k}_2}{\overleftarrow{k}_2} p \theta_1 = x \theta_1$$

Modèle BET, multicouches

En posant : $\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} p = Cx$

On réécrit les surfaces occupées sur chaque couche :

$$\theta_1 = Cx\theta_0$$
$$\theta_2 = x\theta_1 = Cx^2\theta_0$$
$$\dots$$
$$\theta_n = x\theta_{n-1} = Cx^n\theta_0$$

En ramenant la surface à l'unité : $\sum \theta_i = 1 \Rightarrow \theta_0\left(1 + C\frac{x}{1-x}\right) = 1$

$$n_{\text{ads}} = n_m C \frac{x}{(1-x)}\left[\frac{1}{1+(C-1)x}\right]$$

n_m=nombre de molécules pour monocouche

En posant : $x = \frac{p}{p_0}$ *ie.* pression réduite

En pratique : $$\frac{1}{V\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

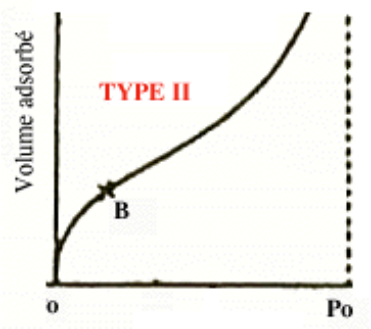
BET

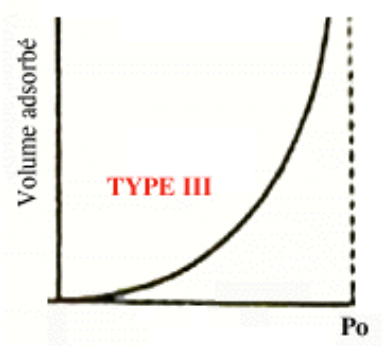
$$\boxed{\frac{n_{ads}}{n_m} = \frac{C}{\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} \frac{\frac{p}{p_0}}{\left(1+(C-1)\frac{p}{p_0}\right)}}$$

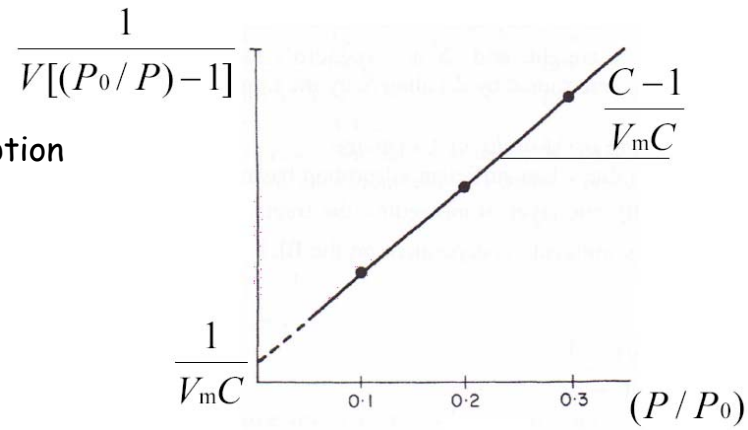
$$\boxed{C = e^{\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{cond}}{RT}}}$$

C>>1 : adsorption plus intense que liquéfaction

C<< 1 : liquéfaction plus intense que adsorption



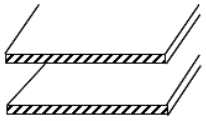


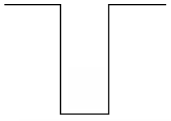


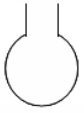
4 - Surfaces spécifiques : taille des pores

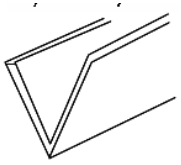
Surface spécifique du catalyseur dépend des pores :

- formes des pores

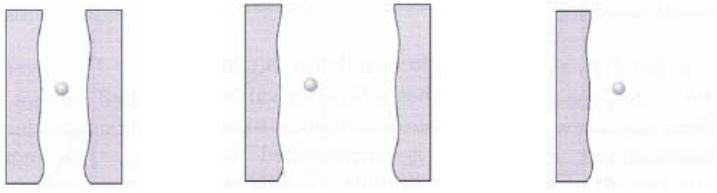

fente


cylindrique


bouteille


coin

- diamètres des pores :

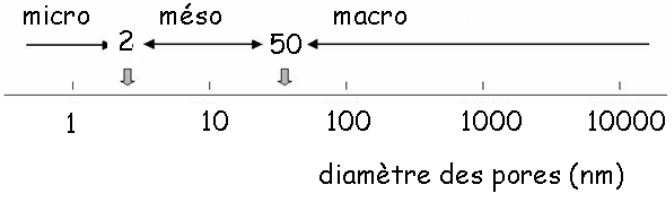


- distribution des pores (même taille ?)

Techniques de mesures :

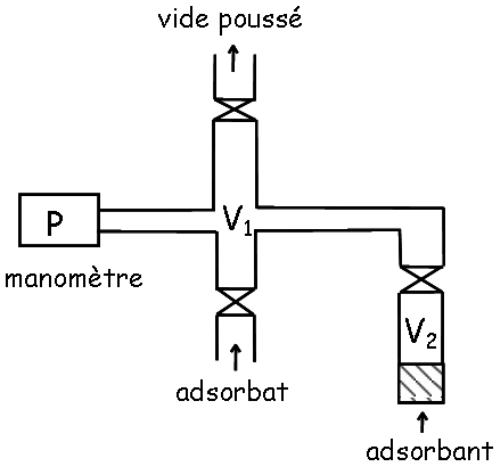
picnométrie (porosimétrie) au mercure

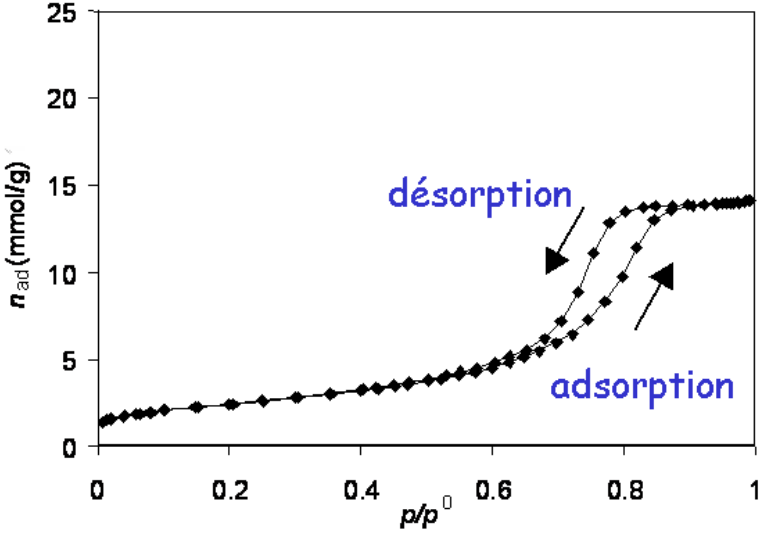
condensation capillaire de N_2



Condensation capillaire, BET

Adsorbate	Boiling Point (K)	A_m (nm²/molecule)
N_2	77.3	0.162
Ar	87.4	0.142
CO_2	194.5	0.17
Kr	120.8	0.152





$$S = n_m A_m N_A$$

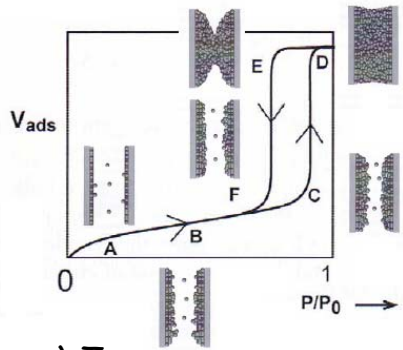
S *surface spécifique (m²/g)*
A_m *aire occupée par une molécule de gaz (m²/molécule)*
n_m *capacité d'une monocouche (mol/g)*
N_A *nombre d'Avogadro*

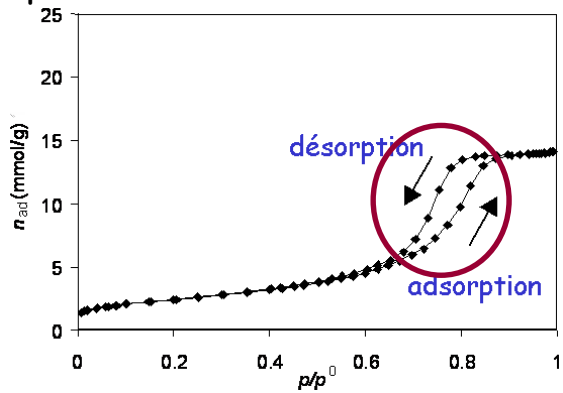
Hystérésis, loi de Kelvin

La gamme 0.05 < p/p_0 < 0.3 utilisée pour déterminer S_{BET}

p/p_0 > 0.3 : condensation dans les pores (liquéfaction) ⇒ perturbations

hystérésis : retard à la vaporisation dans les pores





Loi de Kelvin :

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

P *pression du gaz*

P_0 *pression de liquéfaction du gaz à* T_{exp}

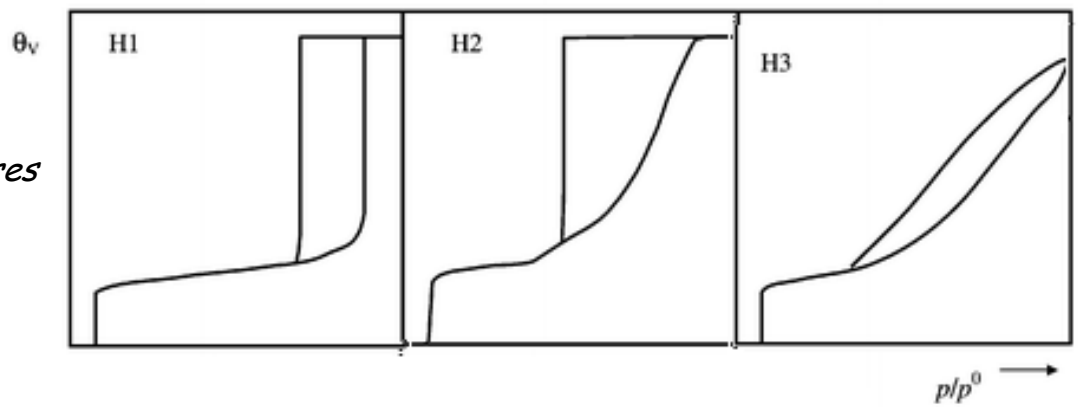
P/P_0 *pression réduite*

γ *tension superficielle du liquide*

V_m *volume molaire du gaz*

liquéfaction à p < p_0 si surface du liquide n'est plus plane mais présente un ménisque de rayon de courbure *r*

⇒ *information sur la forme des pores*



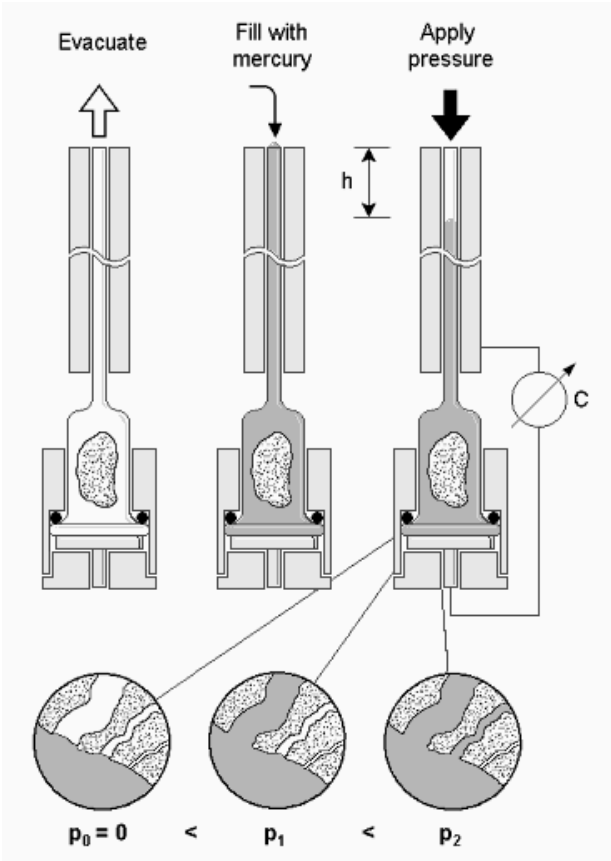
pores cyclindriques | *pores en encrier (col étroit)* | *pores en lamelles (argiles)*

Porosimétrie au mercure (méso, macropores)

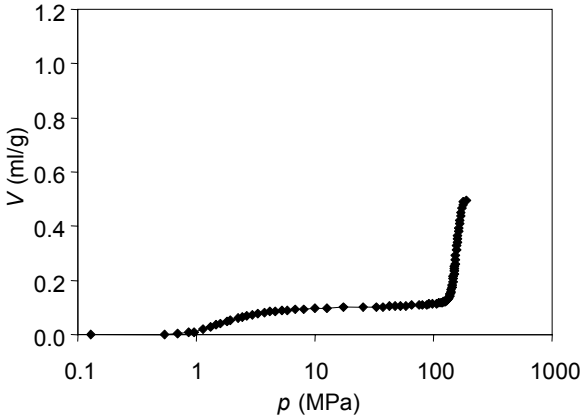
- Hg ne mouille pas les surfaces
- déterminer le volume des pores *vs* leur taille
- déterminer la distribution des pores

Loi de Jurin : $$d = -\frac{4\sigma\cos\theta}{p} = \frac{14708}{p}$$

d diamètre des pores
σ tension de surface Hg (0.48 N/m)
θ angle de mouillage (140°)
p pression



Porosimétrie au Hg de l'γ-alumine



r_p (nm)	750	75	7.5	2.5
$p_{pénétration}$ (atm)	10	100	1000	3000

Validité des mesures

Adsorbent	S_{Hg} m^2/g	S_{BET} m^2/g	θ deg
Iron Oxide	14.3	13.3	130
Tungsten Oxide	0.11	0.10	130
Anatase	15.1	10.3	130
Hydroxy Apatite	55.2	55.0	130
Carbon Black (Spheron-6)	107.8	110.0	130
0.5 % Ru/γ-Al_2O_3	237.0	229.0	140
0.5 % Pd/γ-Al_2O_3	115.0	112.0	140
TiO_2 Powder	31.0	25.0	140
Sintered Silica Pellets	20.5	5.0	140
Zeolite H-ZSM-5	39.0	375.0	140
Norit Active Carbon R1 Extra	112.0	915.0	140

Exercice : étude de l'adsorption du butane sur du TiO_2

L'adsorption du butane sur un échantillon 6,603 g de TiO_2 à 0 °C donne les valeurs suivantes :

P (mmHg)	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	187,46
V (cm^3, TPN)	17,09	20,62	23,74	26,09	27,77	28,30

La grandeur P est la pression de vapeur du butane en équilibre avec le catalyseur.
La surface de section d'une molécule de butane est estimée à 0,446 nm^2/molécule.
À partir de ces données ($P_{0(butane)}$ = 777 mm de mercure)

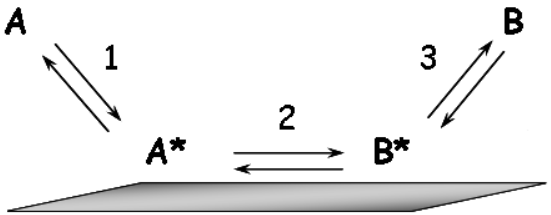
Vérifier que le système obéit à la loi de B.E.T. et évaluer la constante C. Conclure.

Calculer le volume V_m de butane nécessaire pour recouvrir une couche monomoléculaire de l 'échantillon de TiO_2.

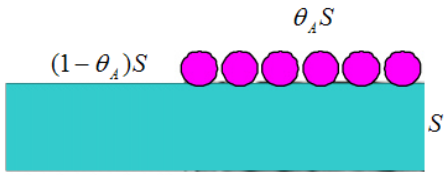
Calculez la surface active de l'échantillon.

5 – Cinétique de la catalyse hétérogène

Vitesses des étapes élémentaires



A l'équilibre, $v_{adsorption} = v_{désorption}$ $\Rightarrow$ $\vec{k}_A p_A (1-\theta_A) S = \overleftarrow{k}_A \theta_A S$



$$\boxed{\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}}$$

1 - adsorption : $v_1 = v_{+1} - v_{-1} = k_1 p_A S\theta_* - k_{-1} S\theta_A$

2 – réaction chimique à la surface :

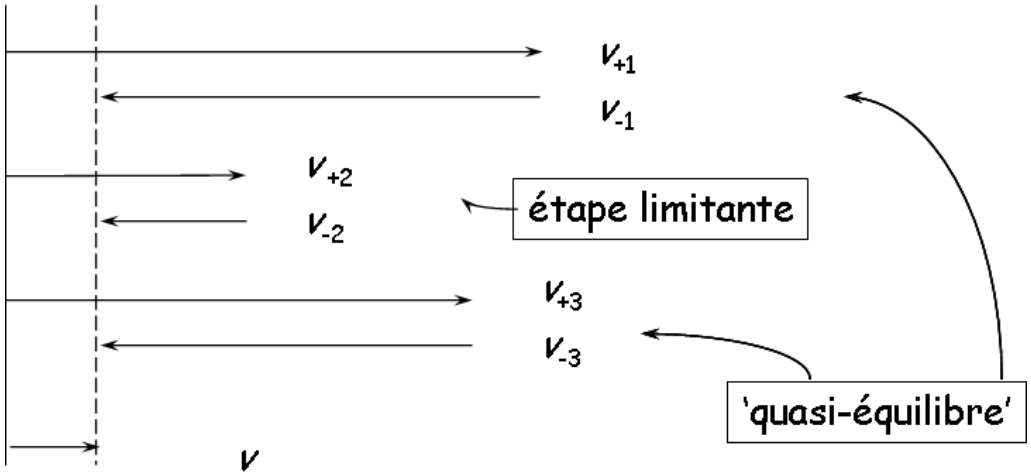
réaction monomoléculaire $v_2 = v_{+2} - v_{-2} = k_2 S\theta_A - k_{-2} S\theta_B$ $\quad A^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B^*$

réaction bimoléculaire $v_2 = k_2 S\theta_A\theta_B - k_{-2} S\theta_C (1 - \Sigma\theta_i)$ $\quad A^* + B^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C^* + *$

3 - désorption : $v_3 = v_{+3} - v_{-3} = k_3 S\theta_B - k_{-3} p_B S\theta_*$

Vitesse de réaction à la surface

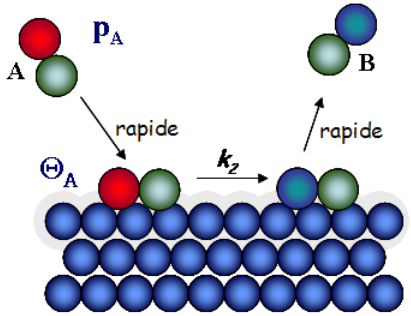
A l'état stationnaire : $v = v_1 = v_2 = v_3$



$$v = v_{+2} - v_{-2}$$

Gaz-solide : réaction monomoléculaire

$$A \rightleftharpoons A^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B^* \rightleftharpoons B$$



Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)
réaction de A* uniforme sur la surface
produit B* faiblement lié, désorbe rapidement
<u>Étape limitante</u> : réaction de surface

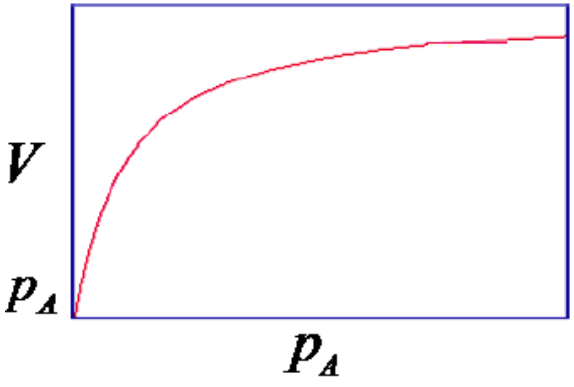
Vitesse de réaction de A pour une masse *m* de catalyseur :

$$V_m = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 S \theta_A = k_2 S \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} = v_{+2}$$

k_2 : cte vitesse de réaction à la surface du catalyseur
b_A : coefficient d'adsorption du gaz A à $T_{réaction}$
S : surface réelle du catalyseur accessible à A

S est proportionnelle à la masse *m*, donc pour 1 g de catalyseur :

$$\boxed{V = \frac{V_m}{m_{cat}} = -\frac{dp_A}{dt} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}}$$



Gaz-solide : réaction monomoléculaire

$$V = \frac{V_m}{m} = k\frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

Cas limites

1er cas : **gaz faiblement adsorbé** = $p_A \ll p_{0A}$

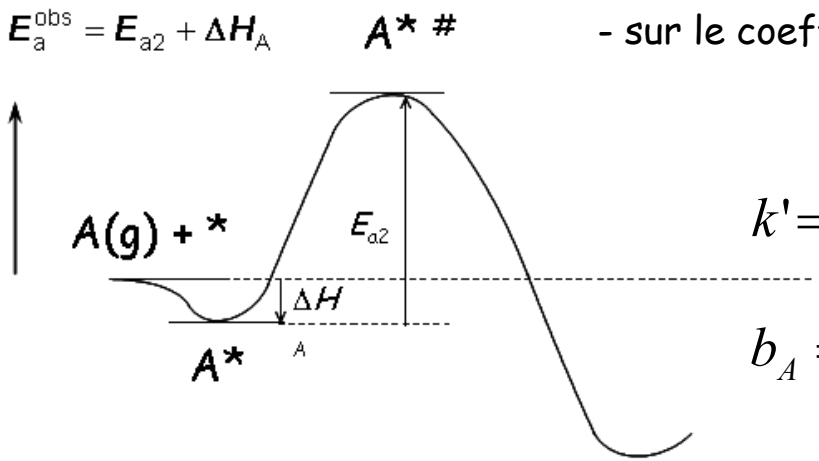
$b_A p_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A p_A$

$$V = k' b_A p_A$$

réaction d'ordre 1

Les décompositions de :
- N_2O / Au
- HI / Pt
- HCOOH / SiO_2, Pt, Rh,...
- PH_3 / SiO_2,...etc

Influence de la température :
- sur la constante vitesse *k' de la réaction de surface*
- sur le coefficient d'adsorption b_A



$$k' = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$b_A = b_0 e^{-\frac{\Delta H_A}{RT}}$$

Gaz-solide : réaction monomoléculaire

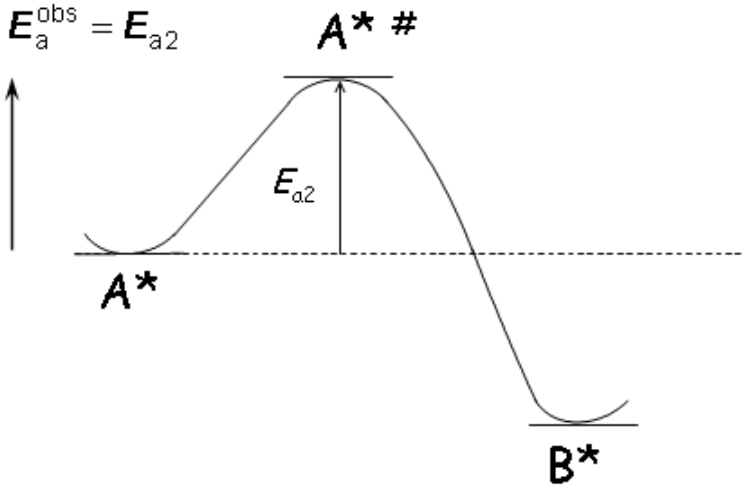
$$V = \frac{V_m}{m} = k\frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

Cas limites

2ème cas : **gaz fortement adsorbé** $\Rightarrow \theta_A = 1$

$$V = k$$

réaction d'ordre 0
vitesse ne dépend pas de [A]



Les décompositions de :
- NH_3 / W
- NH_3 / Mo, Os
- HI / Au

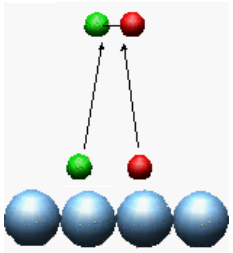
3ème cas : **gaz modérément adsorbé**

Freundlich $$V = kp_A^n$$

Gaz-solide : réaction bimoléculaire – Langmuir Hinshelwood

$$A^* + B^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C^* + *$$

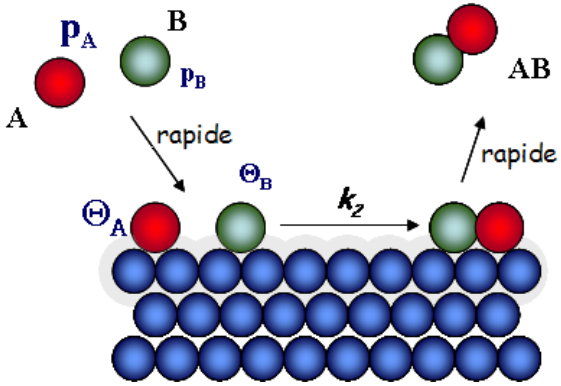
1ère possibilité : les deux gaz sont adsorbés, la vitesse est proportionnelle à chacune des portions de surface recouvertes par les gaz A et B (*Langmuir-Hinshelwood*)



$$V_m = k_2 \theta_A S \theta_B S = k_2 S^2 \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

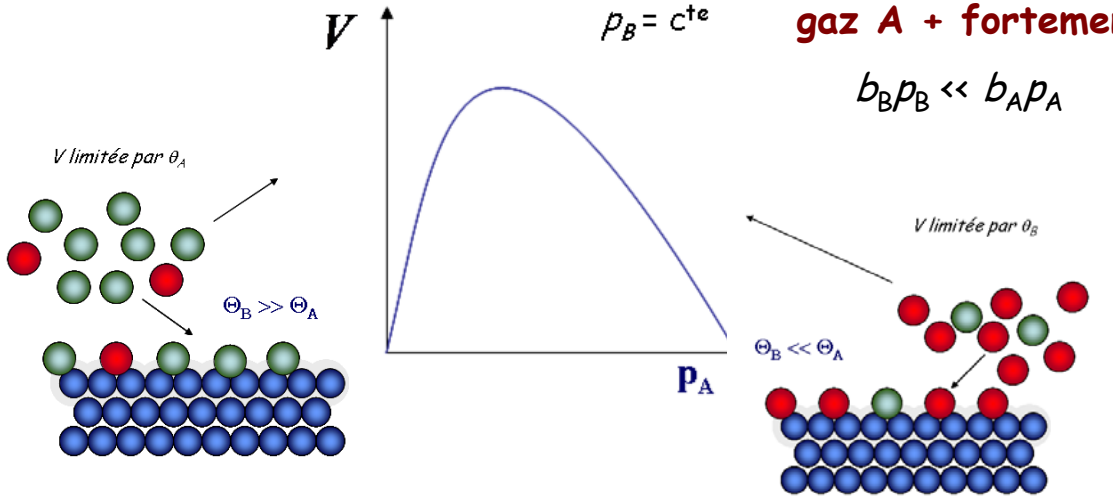
$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B + b_A p_A}$$



gaz A et B fortement adsorbés $\Rightarrow \theta_A + \theta_B = 1$

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

Gaz-solide : réaction bimoléculaire – Langmuir Hinshelwood



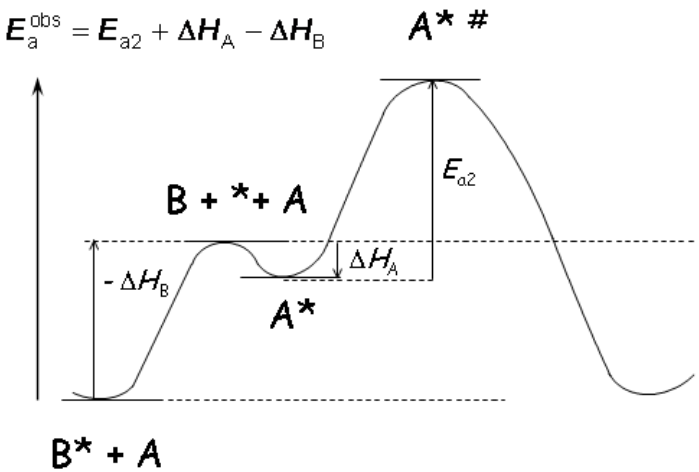
gaz A + fortement adsorbé que B

$b_B p_B << b_A p_A$

$$V = k\frac{b_A p_A b_B p_B}{(1+b_A p_A)^2}$$

et si $b_A p_A >> 1$

$$V = k\frac{b_B p_B}{b_A p_A}$$



réaction d'ordre -1 pour A,

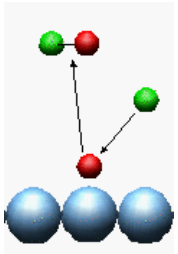
<u>Influence de la température :</u>

Les chaleurs d'absorption peuvent compenser E_a

T↑ , préjudiciable à la réaction

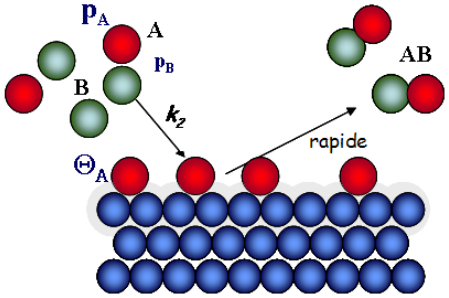
Gaz-solide : réaction bimoléculaire – Eley-Rideal (1943)

2ème possibilité : un seul gaz adsorbé, la réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée (*Eley-Rideal*)



$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = -\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A p_B = k\frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}$$

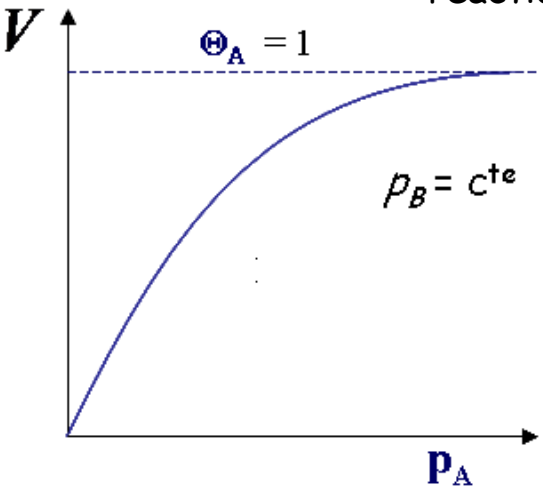
$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$



gaz A fortement adsorbé $\Rightarrow \theta_A = 1$

$$V = kp_B$$

réaction d'ordre 0 pour A, très adsorbé
réaction d'ordre 1 pour B, non adsorbé



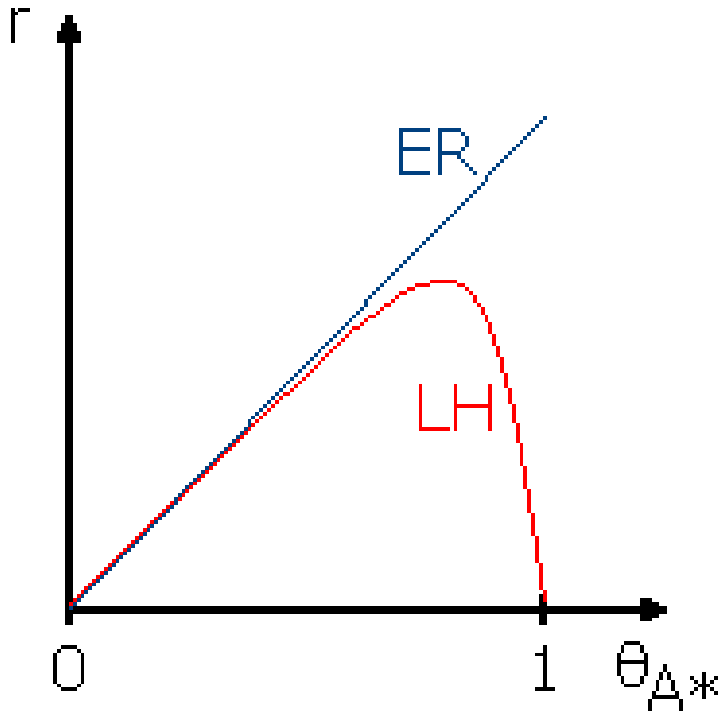
gaz A faiblement adsorbé

$b_A p_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A p_A$

$$V = kb_A p_A p_B = k' p_A p_B$$

réaction d'ordre 2

Langmuir-Hinshelwood vs Eley-Rideal



Exercice : étude de la déshydrogénation du cyclohexane sur oxyde de chrome

La réaction est effectuée en phase gazeuse, à volume constant et suivie par variation de la pression totale :

$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3\ H_2$$

A partir d'une série d'expériences effectuées à 350°C sur 0.55g de catalyseur (15% d'oxyde de chrome dispersé sur du charbon actif) pour des pressions initiales P_0 de cyclohexane différentes, on détermine les vitesses initiales v_0 par la méthode des tangentes à l'origine des courbes.

P_0 (cmHg)	0,154	0,423	0,538	0,846	1,385	2,538
$10^3.v_0$ (cmHg.s^{-1})	1,25	2,95	3,42	4,67	6,27	8,42

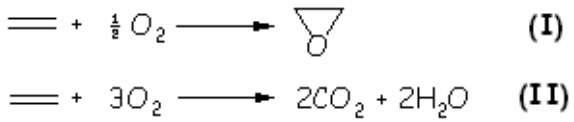
Ecrire l'expression de la vitesse initiale en fonction de la pression initiale.

Calculer les grandeurs accessibles (constante de vitesse, coefficients d'adsorption).

A 427°C, on trouve un coefficient d'adsorption du cyclohexane de 0,380 cmHg^{-1}. Déterminer alors la chaleur d'adsorption du cyclohexane sur l'oxyde de chrome. Conclure.

Exercice : production d'oxyde d'éthylène

On a étudié, à 240°C, la production d'oxyde d'éthylène par action de l'oxygène sur l'éthylène, en présence d'un catalyseur à l'argent supporté. On a constaté, en plus de la réaction principale (I), une réaction parasite (II).



$$= + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow \triangledown_{O} \qquad \textbf{(I)}$$

$$= + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \textbf{(II)}$$

On a mesuré les vitesses initiales de réactions (tableau), où P_{C2H4} et P_{O2} sont les pressions d'entrée dans le réacteur (en cmHg) et v_1 et v_2 sont respectivement les vitesses de formation de l'oxyde d'éthylène et du dioxyde de carbone (en $mol.s^{-1}.(g\ cat^{-1})$).

P_{C2H4}	8	20	60	8	20	60
P_{O2}	8	12	20	30	40	60
$10^8.v_1$	0.76	1.14	1.90	2.85	3.80	5.70
$10^8.v_2$	1.81	2.49	3.55	4.52	5.23	6.20

Pour rechercher les formes des équations de vitesse correspondant à chacune des réactions, on envisage les hypothèses suivantes :

- *les phénomènes de diffusion sont négligeables*
- *les deux espèces sont susceptibles de s'adsorber à la surface du solide, sous forme non dissociée.*
- *les réactions en surface sont les étapes limitatives : elles sont d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.*

Ecrire les différents modèles satisfaisant à ces hypothèses :

- **dans le cas d'une adsorption compétitive (une seule sorte de site)**
- **dans le cas d'une adsorption sur deux sites différents**

A l'aide des résultats expérimentaux, rechercher le(s) modèle(s) convenable(s) pour chaque vitesse. Calculer les grandeurs accessibles (constantes de vitesse et coefficients d'adsorption). La sélectivité s'exprime par $S = v_1/(v_1 + v_2/2)$. Dans quelles conditions faut-il se placer pour avoir la meilleure sélectivité possible ?