

## Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène et de la catalyse de contact

En juin 1982, a eu lieu la seconde des réunions sur l'enseignement de la cinétique chimique, organisées à l'initiative du Professeur Lucquin de Lille (cf. compte rendu de la réunion de 1981 dans *L'actualité chimique*, 1982, 4 (avril), 35 et 1982, 5 (mai), 37. Ces réunions ont pour objet de faire le point sur l'enseignement des diverses parties de la cinétique chimique en deuxième et troisième cycles et dans les Écoles d'ingénieurs et de coordonner l'action des enseignants. Il est revenu à nos collègues P. Barret et E. Germain le soin d'organiser la seconde réunion qui a eu lieu, le 24 juin dernier, à l'École Supérieure de Physique et Chimie de Paris sous le patronage de la Société de Chimie Physique.

Des exposés sur le contenu des cours et sur des exemples de travaux dirigés et de travaux pratiques ont alimentés de larges discussions. La suite d'articles, dont la publication commence ici, s'efforce de rassembler les principales conclusions tirées pour aider ces disciplines à trouver leur place dans les programmes universitaires. Nous commençons cette publication par l'ensemble des textes sur l'adsorption et la catalyse de contact.

### Sur l'enseignement de l'adsorption et de la catalyse de contact

par J. E. Germain <sup>1</sup>

Le caractère distinctif de la catalyse de contact est l'interaction de la surface d'un solide généralement inorganique, à haute énergie réticulaire, avec les molécules du fluide qui l'entoure; les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel mettent en jeu des espèces liées à la surface (phase adsorbée).

Ce sujet est pluridisciplinaire; en plus d'une bonne connaissance de la chimie minérale et organique, de la thermodynamique et de la cinétique classique, on fait appel à des domaines qui n'ont pas encore trouvé leur place dans les programmes universitaires :

- la physicochimie du solide cristallin idéal et défectueux, et la science des surfaces,
- la cinétique physique : transferts de matière et de chaleur dans les fluides et les solides poreux (généralement ignorée, sauf des spécialistes du génie chimique).

Ceci impose des limitations pédagogiques d'autant plus sévères que le niveau de l'enseignement est plus élémentaire (1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> cycle). Comme, en outre, l'enseignement de la catalyse est intégré dans un cours de chimie physique très vaste, les horaires disponibles sont aussi sérieusement limités.

1. Commençons par le cas le moins restrictif : niveau 3<sup>e</sup> cycle ou cours de perfectionnement; les bases sont supposées connues et les horaires larges. On propose, par exemple, un plan de cours de 50 h qui correspond à l'article (1) (figure 1).

On peut utiliser d'emblée (partie II) l'estimation statistique des facteurs entropiques dans les constantes de vitesse et d'équilibre, ce qui a l'avantage de donner des ordres de grandeur raisonnables et de mettre en lumière les relations avec les paramètres fondamentaux à l'échelle atomique. Dans la partie III, on peut aborder, en détail, le problème de l'hétérogénéité des sites, notamment sur les métaux (atomes des faces, arêtes, sommets, marches ou crans) et la notion de sensibilité à la structure de certaines réactions catalytiques, les effets de la dispersion; la reconstruction des surfaces au cours de l'adsorption montre que les sites n'ont pas la solidité et la permanence que leur suppose une théorie élémentaire.

Enfin, on soulignera que la théorie catalytique a été surtout développée pour les métaux et que l'extrapolation aux catalyseurs plus complexes (par ex. : les oxydes métalliques) est souvent hasardeuse.

<sup>1</sup> Laboratoire de catalyse appliquée et cinétique hétérogène, L.A. 231 du C.N.R.S., E.S.C.I.L. (Lyon I), 43, Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne.

<p><b>I. Définitions et généralités. Catalyse et catalyseurs</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Catalyse, cinétique et thermodynamique.</li> <li>● Importance pratique de la catalyse.</li> </ul> <p><b>II. Mécanisme de la catalyse de contact</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Interactions molécule-solide : adsorption, absorption, corrosion.</li> <li>● La surface du solide : texture et structure.</li> <li>● L'adsorption chimique : sites, équilibre, cinétique.</li> <li>● L'adsorption physique : isotherme B.E.T.</li> <li>● Mécanismes généraux : adsorption, réaction, désorption.</li> <li>● Méthodes générales d'étude des sites et des espèces adsorbées.</li> <li>● Quelques exemples.</li> </ul> <p><b>III. Cinétique catalytique. Réactions unimoléculaires, bimoléculaires</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Hypothèses de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal.</li> <li>● Cas des surfaces hétérogènes.</li> <li>● Réactions catalytiques complexes et réseaux réactionnels.</li> <li>● Cinétique physique : transfert de matière et de chaleur.</li> <li>● Réacteurs catalytiques.</li> <li>● Empoisonnement, désactivation et régénération des catalyseurs.</li> </ul> <p><b>IV. Les grandes classes de catalyseurs</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Métaux et alliages.</li> <li>● Oxydes d'éléments à valence fixe : catalyse acido-basique.</li> <li>● Oxydes d'éléments à valence variable.</li> <li>● Catalyseurs bifonctionnels.</li> <li>● Elaboration et mise en forme des catalyseurs industriels.</li> </ul> <p><b>V. Les grandes réactions catalytiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Hydrogénation — déshydrogénation.</li> <li>● Conversions catalytiques du monoxyde de carbone.</li> <li>● Oxydation et réactions apparentées.</li> <li>● Isomérisation, craquage, alcoylation, polymérisation.</li> <li>● Hydratation — déshydratation.</li> </ul>	<p><b>I. L'adsorption des gaz sur les solides</b></p> <p>a) Adsorption physique (physisorption) et chimique (chimisorption). Le modèle de Langmuir.</p> <p>b) Adsorption physique. Théorie de B.E.T. Application aux mesures d'aire spécifique. Distribution de pores et phénomènes capillaires.</p> <p>c) Adsorption physique. Notion de site d'adsorption. Énergie d'activation. Isotherme de Langmuir pour adsorption associative et dissociative. Cinétique de l'adsorption. Existence d'hétérogénéités (distribution de sites, interactions). Adsorption simultanée de plusieurs gaz.</p> <p><b>II. Catalyse de contact</b></p> <p>a) Principes et définitions. Activité catalytique (spécifique et intrinsèque). Centres actifs. Empoisonnement des catalyseurs.</p> <p>b) Cinétique catalytique dans les hypothèses de Langmuir-Hinshelwood. Réaction unimoléculaire. Ordres apparents. Inhibition. Réaction bimoléculaire. Ordres apparents. Inhibition.</p> <p>c) Autres cinétiques. Hypothèses de Eley-Rideal. Surfaces hétérogènes.</p> <p style="text-align: center;">* **</p> <p>Ce cours est fait après les Cours de cinétique homogène et hétérogène. Les notions suivantes sont traitées en cinétique hétérogène :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Texture et structure des surfaces.</li> <li>● Effets de transfert (matière et chaleur) dans les réactions gaz-solide : transferts externes et internes (solides poreux).</li> </ul>
---	---

Figure 1. Cours de catalyse hétérogène (ou de contact) (3<sup>e</sup> cycle; 50 h).

La partie IV familiarise l'auditeur avec les divers types de solides catalyseurs et leur modifications (supports, promoteurs,...). On pourra développer quelques problèmes actuels dans chaque classe :

- métaux : interaction métal — support, catalyse bifonctionnelle, bimétalliques,
- oxydes à valence fixe : zéolithes,
- oxydes à valence variable : relation entre catalyse et non stœchiométrie.

On insistera, pour terminer, sur l'importance de l'élaboration des solides catalyseurs, dont dépend le nombre et la nature des centres actifs.

La partie V est l'occasion d'illustrer, par des exemples pratiques, l'emploi des catalyseurs dans l'industrie chimique et le raffinage du pétrole, la chimie fine, l'antipollution et les énergies nouvelles.

2. Un tel programme devra être fortement élagué pour passer à un enseignement de 2<sup>e</sup> cycle (maîtrises), dans lequel il doit tenir en 4 ou 6 heures de cours (figure 2). On commencera par éliminer les parties « spéciales » (IV et V) du cours précédent (figure 1), de sorte que le plan proposé ici (figure 2) couvre formellement les matières des parties I, II et III. Mais, le niveau du traitement théorique est différent : on se base uniquement sur la théorie de Langmuir, c'est-à-dire, en définitive, sur la fréquence des chocs de Herz-Knudsen; on sait que ce traitement conduit formellement à des équations correctes

<p><b>I. L'adsorption des gaz sur les solides</b></p> <p>a) Adsorption physique (physisorption) et chimique (chimisorption). Le modèle de Langmuir.</p> <p>b) Adsorption physique. Théorie de B.E.T. Application aux mesures d'aire spécifique. Distribution de pores et phénomènes capillaires.</p> <p>c) Adsorption physique. Notion de site d'adsorption. Énergie d'activation. Isotherme de Langmuir pour adsorption associative et dissociative. Cinétique de l'adsorption. Existence d'hétérogénéités (distribution de sites, interactions). Adsorption simultanée de plusieurs gaz.</p> <p><b>II. Catalyse de contact</b></p> <p>a) Principes et définitions. Activité catalytique (spécifique et intrinsèque). Centres actifs. Empoisonnement des catalyseurs.</p> <p>b) Cinétique catalytique dans les hypothèses de Langmuir-Hinshelwood. Réaction unimoléculaire. Ordres apparents. Inhibition. Réaction bimoléculaire. Ordres apparents. Inhibition.</p> <p>c) Autres cinétiques. Hypothèses de Eley-Rideal. Surfaces hétérogènes.</p> <p style="text-align: center;">* **</p> <p>Ce cours est fait après les Cours de cinétique homogène et hétérogène. Les notions suivantes sont traitées en cinétique hétérogène :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Texture et structure des surfaces.</li> <li>● Effets de transfert (matière et chaleur) dans les réactions gaz-solide : transferts externes et internes (solides poreux).</li> </ul>
---

Figure 2. Cours sur l'adsorption et la catalyse de contact (2<sup>e</sup> cycle, 5 h).

pour l'adsorption chimique et physique (BET), bien que les vitesses absolues d'adsorption soient environ  $10^3$  fois trop élevées.

En cinétique catalytique, on se placera dans l'hypothèse de la réaction de surface déterminante (Langmuir, Hinshelwood) et de la surface uniforme (sans hétérogénéité de sites), ce qui conduit rapidement à des expressions cinétiques maniables et pratiquement utilisables dans bon nombre d'applications. On rappellera les limitations diffusionnelles qui ont été traitées au préalable dans le cours de cinétique hétérogène (réactions gaz-solide).

3. On peut se poser la question de l'enseignement de la catalyse au niveau du 1<sup>er</sup> cycle. On se limitera à donner, en 1 heure environ, dans le cours de cinétique chimique, une définition générale de la catalyse et un exemple de catalyse homogène où l'on peut détailler les étapes élémentaires. Il suffira d'expliquer ensuite que les mêmes principes s'appliquent à la catalyse de contact, mais que les espèces intermédiaires, liées à la surface, sont bien plus difficiles à préciser.

La bibliographie donne un choix de quelques ouvrages assez récents en langue française, et recommandables pour les enseignants ou les étudiants avancés.

## Bibliographie

- (1) J. E. Germain, « Catalyse de contact. Catalyseurs », dans « Techniques de l'Ingénieur », J 1180. Paris 1979 (40 p).
- (2) M. Boudart et G. Djéga Mariadassou, « Cinétique des réactions et catalyse hétérogène », Masson, Paris 1982 (240 p).
- (3) J. F. Lepage et coll., « Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels », Techniq., Paris 1978 (622 p).