

Le fer en catalyse

La catalyse par le fer : le point de vue de l'industrie

Le fer est déjà très présent dans les procédés catalytiques industriels. Sans vouloir faire une liste exhaustive, on connaît déjà :

- les catalyseurs d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde (molybdates de fer), utilisés en réacteurs multitubulaires ;
- les catalyseurs d'ammoxydation du propylène [1], utilisés le plus souvent en réacteurs à lit fluidisé, ou ceux d'oxydation du propylène et de l'isobutène en acrylonitrile et en (méth)acroléine [2], utilisés en réacteurs multitubulaires (molybdate de bismuth, fer, nickel, cobalt) ;
- les catalyseurs de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène (oxyde de fer dopé au potassium) [3] ;
- les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac dans le procédé Haber-Bosch (magnétite ou wustite comme précurseurs) ;
- les catalyseurs pour la réaction de gaz à l'eau (Fe_3O_4) [4] ;
- certains catalyseurs du procédé Fischer-Tropsch [5] ;
- et dans le procédé Claus [6], le fer supporté sur l'alumine, utilisé pour éliminer des traces d'oxygène et éviter la formation de sulfates. Dans le traitement du biogaz, l'oxyde ferrique est aussi utilisé comme masse de captation de composés soufrés.

Quelques données de marchés de catalyseurs au fer sont regroupées dans le [tableau](#).

En dehors de ces procédés de gros tonnage, on trouve aussi des catalyseurs au fer dans des applications de plus petits volumes, comme les catalyseurs de synthèse de nanotubes de carbone [7], ou pour la pyrolyse du méthane qui coproduit de l'hydrogène et du carbone (voir par exemple la technologie de Hazer Group [8]).

Par ailleurs, les propriétés magnétiques des catalyseurs au fer peuvent être exploitées dans des procédés intensifiés, soit pour séparer le catalyseur en fin de procédé, soit pour augmenter la productivité en confinant le catalyseur dans le réacteur tout en augmentant les débits de réactifs. Dans les technologies en développement, par exemple dans le recyclage des plastiques, on trouve ainsi des procédés où les propriétés magnétiques sont recherchées pour un support de catalyseur facilitant sa séparation (par exemple dans un procédé pour la dépolymérisation par glycolyse du PET (polyéthylène téréphtalate) [9]). Les propriétés magnétiques des aciers ferritiques peuvent aussi être utilisées pour du

chauffage par induction, comme par exemple dans le cas d'un procédé de dépolymérisation du PMMA (polyméthacrylate de méthyle) [10].

Bien sûr, le fer ne fait pas partie de la liste des matières premières critiques [11], et la part qui est utilisée en catalyse est marginale par rapport à l'ensemble des applications. On connaît beaucoup moins la liste des « substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation » [12], ainsi que les autres substances qui sont dans la liste d'attente et qui pourraient être un jour appelées à être substituées. L'ONG ChemSec a repris les molécules en question dans une liste unique, « SIN List » (Substitute It Now) [13]. Après une lecture attentive, aucune des substances listées ne contient du fer, ce qui est très encourageant, alors qu'on en trouve de nombreuses contenant plomb, cadmium, chrome, arsenic, sélénium, tellure, cobalt, nickel, zinc, antimoine, étain, gallium, molybdène, vanadium, mais aussi bore, titane, zirconium, aluminium, silicium... et bien sûr leurs sels alcalins et alcalino-terreux.

Le molybdate de fer a aussi été détourné de son application classique pour plusieurs autres réactions : l'oxydation directe du méthanol en diméthoxyméthane (méthylal) [14], la diminution de la teneur en propanaldéhyde dans un flux riche en acroléine [15], le couplage oxydant du méthanol et de l'éthanol en acroléine [16-17]. Les phosphates de fer, connus pour l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique [18], ont aussi été utilisés pour la déshydratation du glycérol en acroléine [19], bien que se désactivant trop rapidement.

Que ce soit sous l'angle des matériaux critiques, ou celui des substances toxiques, les catalyseurs au fer peuvent offrir des alternatives intéressantes. Notamment, il faudrait rechercher des alternatives aux catalyseurs contenant nickel, cobalt, métaux nobles, tungstène et oxyde de titane. Dans le contexte actuel de la crise ukrainienne, avec le souci de moins dépendre de nos importations, la substitution du nickel, du palladium, mais aussi du dioxyde de titane, sont des priorités.

Les axes de développement de nouveaux catalyseurs au fer sont nombreux, et parmi ceux-ci, l'utilisation du couple redox du fer pour le stockage d'hydrogène de longue durée ainsi que pour la production d'hydrogène mérite notre attention [20].

Tableau - Taille du marché de quelques catalyseurs au fer (données 2011).

Réaction	Catalyseur	Tonnes catalyseur/an	10 ⁶ US \$
Ammonoxydation du propylène : acrylonitrile	BiMoFeOx	7 000	180
Oxydation du méthanol : formaldéhyde	FeMoOx	1 000	35
Déshydrogénation de l'éthylbenzène : styrène	Fe,K	9 000	75



Catalyseurs d'oxydation au fer : à gauche, du méthanol ; à droite, du propylène.

- [1] Synthèse de l'acrylonitrile, Fiche catalyse n° 20, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1990-156-janv-fev-p53-fiche-catalyse-20.pdf>
- [2] Synthèse de l'acroléine par oxydation ménagée du propylène, Fiche catalyse n° 34, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1993-173-janv-fev-p91-fichecatalyse.pdf>
- [3] Styrène, Documentation pédagogique n° 4, *L'Act. Chim.*, **1994**, 182, p. 19-21.
- [4] Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac, Fiche catalyse n° 28, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/1991-163-mai-juin-p227-fiche-catalyse28-1.pdf>
- [5] G. Lefebvre, A. Chauvel *et al.*, Perspectives de la synthèse Fischer-Tropsch, *L'Act. Chim.*, **1982**, 97, p. 23-29 ; B. Voillequin, F. Luck, La synthèse de Fischer-Tropsch : une réaction à deux mécanismes limites, *L'Act. Chim.*, **2011**, 350, p. 16 et compl.
- [6] Procédé et catalyse Claus, Fiche catalyse n° 8.
- [7] P. Serp, J. Beausoleil, B. Caussat, P. Delprat, C. Haunold, Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone : genèse et perspectives d'évolution vers le graphène, *L'Act. Chim.*, **2017**, 414, p. 30-37.
- [8] <https://hazergroup.com.au/about/#ourmarkets>
- [9] M. Vilaplana Artigas, L. Mestrom, R. De Groot, V. Philippi, C. Guerrero Sanchez, T. Hooghoudt, Brevet US 2016/0107981, **2016**.
- [10] A.T. Ural, R. Sarioglu, Y. Uludag, M.K. Ural, Pyrolysis reactor, Brevet PCT WO2019/226135, **2019**.
- [11] Commission européenne, Critical raw materials, https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_fr
- [12] ECHA, REACH, SVHC (substances candidates à autorisation), <https://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table>
- [13] Chemsec, SIN List, <https://sinlist.chemsec.org>
- [14] J.-L. Dubois, Procédé de synthèse directe de (méth)acroléine à partir d'éthers et/ou d'acétals, Brevet FR3019545, **2018**.
- [15] J.-L. Dubois, Improved process for manufacturing acrolein/acrylic acid, Brevet EP2673252, **2013**.
- [16] V. Foliard, G. Postole, L. Marra, J.-L. Dubois, A. Auroux, Synthesis of acrolein by oxidative coupling of alcohols over spinel catalysts: microcalorimetric and spectroscopic approaches, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, p. 1889-1901.
- [17] V. Foliard, J. De Tommaso, J.-L. Dubois, Review on alternative route to acrolein through oxidative coupling of alcohols, *Catalysts*, **2021**, 11(2), 229.
- [18] G. Hecquet, D. Huchette, Système catalytique et son application à l'oxydéshydrogénation d'acides carboxyliques saturés, Brevet FR2657792, **1991**.
- [19] J.-L. Dubois, Procédé de fabrication d'acroléine à partir de glycérol, Brevet FR2921361, **2009**.
- [20] S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, K. Otsuka, Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, 282, p. 333-341.

Jean-Luc DUBOIS,

Directeur scientifique « Catalyse, procédés, renouvelables et recyclage », Arkema, Colombes.

* jean-luc.dubois@arkema.com