

Michel Guisnet ¹
Denise Barthomeuf ²
Christian Marcilly ³

Le transfert d'hydrogène en catalyse hétérogène

Les applications de la catalyse hétérogène sont très nombreuses et touchent à des domaines aussi divers que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la valorisation du gaz naturel et du charbon, la combustion, la polymérisation, la chimie minérale, la chimie organique fine, la dépollution... Le premier avantage des catalyseurs solides est que leur séparation des produits de réaction (dans les procédés discontinus) est très facile. Qui plus est, les procédés impliquant des quantités importantes de réactifs peuvent être réalisés en continu et ceci jusqu'à des températures très élevées (environ 600 °C) compte tenu de la bonne stabilité thermique des catalyseurs solides.

Le transfert d'hydrogène joue un rôle très important dans de nombreuses réactions de catalyse hétérogène. Selon le catalyseur considéré, les hydrogènes transférés sont des atomes (ex. catalyseurs métalliques), des espèces hydruure ou proton (catalyseurs acidobasiques). Nous ne considérerons ici que le transfert d'hydrogène catalysé par les solides acides, basiques ou acidobasiques. Deux grands types de transfert peuvent être distingués. Dans le premier, le transfert d'hydrogène se produit uniquement entre la surface du catalyseur et les molécules organiques, le catalyseur intervenant comme donneur ou comme accepteur d'hydrogène. Dans le second, le transfert se produit entre deux molécules adsorbées sur des sites adjacents du catalyseur ou entre une molécule adsorbée et une molécule venant de la phase fluide. Nous illustrerons par quelques exemples ces deux types de transfert d'hydrogène en soulignant l'intérêt industriel des réactions et en décrivant les mécanismes de transfert.

1. Transfert d'hydrogène avec intervention du catalyseur comme donneur ou comme accepteur

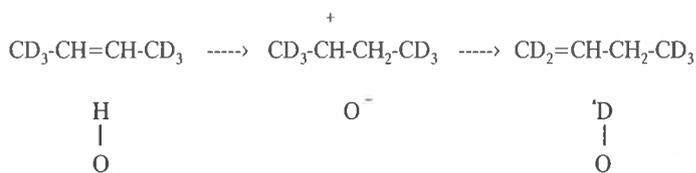
Ces transferts d'hydrogène sont des étapes de nombreuses réactions de catalyse hétérogène : réarrangement, craquage, alkylation... L'hydrogène transféré est celui des espèces présentes à la surface du solide catalyseur (souvent des OH). Une réaction simple, le réarrangement des butènes, a été choisie pour illustrer les transferts de proton du catalyseur au réactif (ex. alumine [1]) et du réactif au catalyseur (ex. magnésie [2]).

Isomérisation des butènes sur alumine

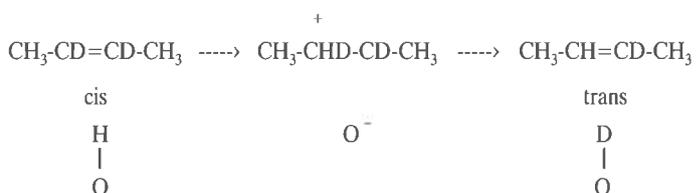
L'alumine prétraitée à basse température (≤ 500 °C) présente à sa surface des groupes hydroxyle qui se comportent comme des sites acides protoniques. Ces sites n'étant pas très forts ($\text{Ho} > 0,8$

[3]) ne peuvent catalyser que des réactions faciles telles que les isomérisations *cis trans* et de position des oléfines, et seulement à température élevée (> 200 °C).

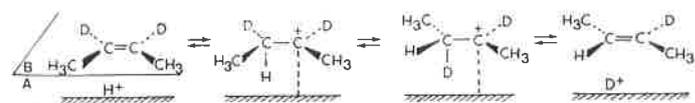
Sur une alumine prétraitée à 400 °C, l'isomérisation des butènes à 250 °C est empoisonnée par l'ammoniac [1]. L'utilisation comme réactif de butène-2 *cis* marqué au deutérium en position allylique (D_6) ou en position vinylique (D_2) montre qu'il y a échange d'un hydrogène entre butène et catalyseur en position allylique pour l'isomérisation de position et en position vinylique pour l'isomérisation *cis-trans* [1]; Ces observations s'expliquent par le mécanisme acide classique : transfert d'un proton d'un OH de l'alumine au réactif avec formation d'un ion carbénium *s*-butyle puis élimination d'un autre proton de cet ion carbénium avec formation du produit isomère de position :



ou isomère géométrique :



L'isomérisation du butène-2 *cis* D_2 conduisant uniquement au butène-2 *trans* D_1 , cela signifie que le transfert du proton du catalyseur au butène-2 *cis* et l'élimination du proton (ou du deutérium) de l'ion carbénium se font de façon stéréospécifique, c'est-à-dire sur le même côté de la molécule (vraisemblablement le côté A qui fait face au catalyseur).



Cette stéréospécificité ne se retrouve pas en isomérisation *cis-trans* des oléfines par l'acide phosphorique en solution homogène dans le dioxanne [4]. C'est donc une caractéristique de réactions de catalyse hétérogène.

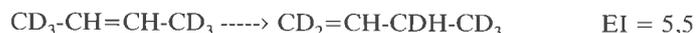
¹ URA CNRS DO350, Catalyse en chimie organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

² Université P. et M. Curie, URA CNRS 1106, Laboratoire de réactivité de surface et structure, 4, place Jussieu, Tour 55, 75252 Paris Cedex 05.

³ Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois Préau, Boîte 311, 92506 Rueil-Malmaison Cedex.

Isomérisation des butènes sur MgO

L'oxyde de magnésium obtenu par déshydratation de l'hydroxyde de magnésium à 500 °C est très actif pour l'isomérisation des butènes [3]. A basse température (60 °C), seule l'isomérisation de position est observée ; cette réaction est fortement empoisonnée par CO₂, ce qui démontre la participation de sites basiques dans sa catalyse. En revanche, l'effet de NH₃ est peu important et, de plus, réversible dans les conditions opératoires. Les sites acides qui participent à la réaction sont donc très faibles. L'isomérisation des butènes deutériés se produit sans échange de deutérium entre butène et catalyseur, mais avec un effet isotopique (EI) important en position allylique.



Le mécanisme proposé par Baird et Lunsford [5] rend bien compte de ces observations : l'isomérisation se produit sur un ion O²⁻ exposé qui arrache un proton allylique et le transfère du carbone 1 au carbone 3. Pendant ce transfert le carbanion allylique est maintenu "drapé" sur l'ion oxygène par interaction électrostatique entre ses deux carbones extrêmes et deux cations magnésium, ce qui exclut toute possibilité d'isomérisation *cis-trans* directe (figure 1).

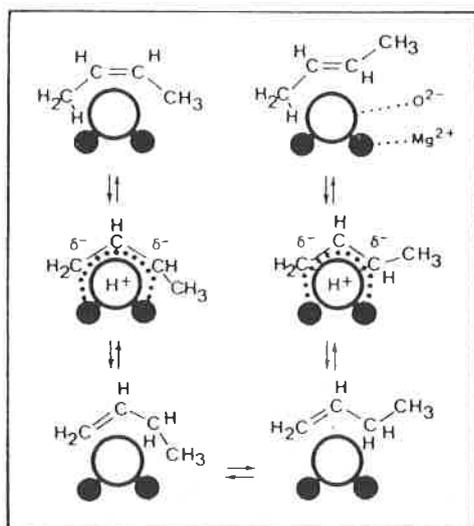


FIGURE 1.

Transfert d'hydrogène entre molécules

Ce transfert d'hydrogène entre deux molécules adsorbées sur des sites adjacents ou entre une molécule adsorbée et une molécule venant de la phase fluide se traduit par l'hydrogénation d'une de ces molécules et par la déshydrogénation de l'autre. Nous avons choisi d'illustrer le transfert entre molécule adsorbée et molécule venant de la phase fluide sur deux procédés de fabrication de carburant automobile : le craquage de charges pétrolières lourdes et la conversion du méthanol en essence. Ces deux procédés utilisent des catalyseurs zéolithiques très acides. Le transfert entre deux molécules adsorbées sera détaillé en prenant comme exemples la réduction des dérivés carbonylés par les alcools sur les oxydes acidobasiques (réaction du type Meerwein-Ponndorf-Verley-MPV).

Craquage catalytique

Le craquage catalytique est l'un des procédés clef de l'industrie

moderne du raffinage. Ce procédé de conversion permet de transformer des coupes pétrolières lourdes en essence [6]. Compte tenu de la raréfaction des débouchés des fuels lourds excédentaires sur le marché et de la croissance de la demande en produits légers, notamment en carburants, la position de ce procédé ne peut que se renforcer dans l'avenir. La variante de loin la plus utilisée est le FCC (ou Fluid Catalytic Cracking). On compte plus de 400 unités dans le monde dont 12 en France. Une unité de taille moyenne traite annuellement 1 à 1,5 million de tonnes de coupes lourdes avec un inventaire de l'ordre de 100 à 150 tonnes de catalyseur dans l'installation. Une telle unité consomme en moyenne environ 500 tonnes de catalyseur par an, voire beaucoup plus, si la charge est très lourde et contaminée (résidu atmosphérique, par exemple).

Le catalyseur de FCC se présente sous forme d'une poudre très fine, constituée de microsphères de 60 µm de diamètre en moyenne et contient 10 à 40 % en poids d'une zéolithe acide dispersée dans une matrice relativement amorphe et d'acidité variable selon les cas. Ce catalyseur circule rapidement à l'état fluidisé dans l'installation industrielle ne résidant que quelques secondes dans le réacteur, d'où il ressort couvert de composés polyaromatiques lourds (coke) après avoir transformé vers 500 °C la charge pétrolière en produits valorisables dont l'essence ; il est ensuite dirigé vers le régénérateur où une injection d'air assure la combustion du coke en quelques minutes à haute température.

La zéolithe utilisée en craquage est la zéolithe Y. L'élément de base de sa structure, comme celui de toute structure zéolithique [7], est le tétraèdre MeO₄ où Me est un atome de silicium ou d'aluminium. Chaque tétraèdre partage ses quatre atomes d'oxygène avec quatre tétraèdres différents. Au centre du tétraèdre aluminique, l'aluminium est, en fait, un ion porteur de trois charges positives. Les quatre ions oxygène environnant apportent quatre charges négatives ; trois neutralisent les charges positives, la dernière reste libre sur le tétraèdre [AlO₄]⁻. En revanche, les quatre charges positives du silicium sont entièrement compensées par les quatre charges négatives des oxygènes voisins immédiats : le tétraèdre [SiO₄] est donc neutre. A l'issue de la formation des zéolithes dans la nature ou de leur synthèse au laboratoire ou dans les unités industrielles, les charges négatives résiduelles de la charpente aluminosilicatée, localisées sur les tétraèdres [AlO₄]⁻ sont compensées par des cations généralement alcalins (Na⁺ ou K⁺ le plus souvent), quelquefois alcalino-terreux. Les cations alcalins Na⁺ présents dans la zéolithe Y à l'issue de sa synthèse peuvent être facilement extraits pour la plupart et remplacés par des protons H⁺ qui confèrent à la zéolithe des propriétés acides. Chaque tétraèdre [AlO₄]⁻ peut être accompagné par un proton et est donc potentiellement un site acide. En pratique, une faible fraction des sites acides n'est pas utilisable : soit qu'ils restent neutralisés par des ions Na⁺ résiduels, soit qu'ils sont situés dans des emplacements inaccessibles.

La structure de la zéolithe Y est identique à celle d'un minéral naturel connu depuis longtemps et baptisé faujasite par les géologues. Comme le montre la figure 2, elle peut se décrire comme

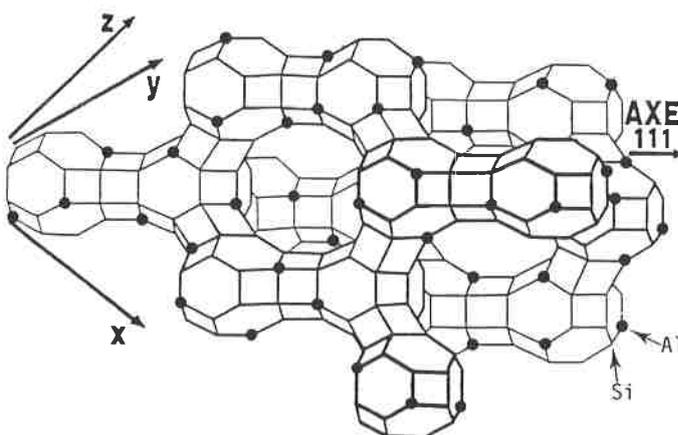


FIGURE 2. - Structure de la zéolithe Y.

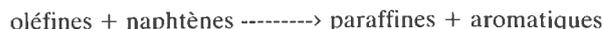
un empilement de cubo-octaèdres (ou cages sodalites) reliés les uns aux autres par des prismes hexagonaux. Pour des raisons de clarté, les atomes d'oxygène des tétraèdres MeO_4 ne sont pas représentés ; les atomes de silicium et d'aluminium figurent au sommet des polyèdres. L'empilement particulier des cubo-octaèdres fait apparaître une grosse cavité polyédrique à 26 faces appelée supercage α de diamètre libre égal à 13 Å. Elle est accessible par quatre contours dodécagonaux de 8 Å d'ouverture. Chaque supercage est reliée à quatre autres supercages environnantes avec lesquelles elle partage ses ouvertures à douze côtés. La succession de ces supercages dans une direction de l'espace constitue un pore principal accessible à toutes les molécules de taille inférieure à environ 8-9 Å.

La zéolithe Y est considérablement plus active (10 à 10.000 fois) et est plus sélective en essence que les silice-alumines amorphes, anciens catalyseurs qu'elle a complètement remplacés en FCC. Son avantage vient non pas de la force de ses sites acides qui est comparable à celle des sites des silice-alumines amorphes, mais du fait des deux propriétés spécifiques suivantes [8] qui permettent de la comparer à un véritable réacteur à l'échelle moléculaire :

- 1) la forte concentration en protons présents dans la structure : celle-ci peut atteindre 7.10^{-3} par gramme, ce qui la rend équivalente à un acide fort de normalité 9 N environ. Ses canaux sont largement ouverts et permettent à de grosses molécules d'avoir accès à l'énorme quantité de sites acides portés par la charpente ;
- 2) Les réactifs qui pénètrent à l'intérieur de la structure restent confinés dans les canaux à proximité des sites, ce qui accroît considérablement leur concentration et donc leur probabilité d'être transformés. Pour fixer les idées, à 200 °C la densité de n-heptane dans les pores est de $0,4 \text{ g/cm}^3$, c'est-à-dire 250 fois plus grande que la densité du gaz [7a].

Toutefois, la zéolithe Y d'abord utilisée (échangée aux terres rares) fournit une essence dans laquelle la distribution des quatre grandes familles d'hydrocarbures est très différente de celle trouvée avec les silice-alumines amorphes. La figure 3 montre en effet que le transfert d'hydrogène très rapide sur cette zéolithe provoque une diminution importante de la teneur en oléfines et naphthènes de l'essence au profit des paraffines et des aromati-

ques. Cette réaction de transfert d'hydrogène que l'on peut schématiser par :



provoque une diminution des qualités antidétonantes de l'essence (baisse des deux indices* d'octane recherche et moteur). Le confinement des réactifs dans les supercages et la densité élevée des sites acides de cette zéolithe sont responsables de sa très grande activité pour le transfert d'hydrogène.

Par suite de la diminution progressive des additifs à base de plomb pour des raisons de respect de l'environnement, et de la sévèrisation des spécifications sur les qualités antidétonantes des essences, le raffineur cherche depuis quelques années des moyens lui permettant d'accroître l'indice d'octane de ses bases carburant. En craquage catalytique, l'utilisation de catalyseurs contenant une zéolithe dite ultrastable pauvre en terres rares offre la possibilité de gagner un ou deux précieux points d'indice d'octane recherche et de se rapprocher ainsi sensiblement des valeurs d'octane que permettaient d'atteindre les anciens catalyseurs à base de silice-alumines amorphes. Contrairement aux zéolithes Y riches en terres rares, la zéolithe Y ultrastable présente une faible densité d'atomes d'aluminium dans sa charpente aluminosilicatée. La probabilité de trouver des sites acides contigus est donc faible et le transfert d'hydrogène entre deux molécules est peu favorisé. Les oléfines et naphthènes présents dans la coupe essence sont par conséquent nettement moins transformés que précédemment en hydrocarbures paraffiniques et aromatiques. Ce phénomène est illustré dans la figure 4 qui présente les évolutions parallèles et corrélées de la teneur en oléfines et de l'indice d'octane recherche de l'essence avec le nombre moyen d'aluminium donc de sites acides par supercage.

Le mécanisme du transfert d'hydrogène a pu être établi grâce à l'utilisation de molécules modèles telles que le méthylcyclohexane ou le cyclohexène. Le méthylcyclohexane subit les principales transformations suivantes [9] :

- 1) isomérisation en diméthylcyclopentanes,
- 2) ouverture du cycle, formation d'heptènes et craquage de ces oléfines en hydrocarbures plus légers,
- 3) transferts d'hydrogène successifs entre les oléfines produites par craquage et les naphthènes pour former des alcanes et des aromatiques. Le craquage est ainsi accompagné d'une formation importante de toluène et d'alcanes. Des réactions successives de condensation et de transfert d'hydrogène conduisent en outre à la formation de coke responsable de la désactivation de la zéolithe.

Le cyclohexène est une molécule modèle très représentative de la réaction de transfert d'hydrogène et très simple à utiliser. Cette molécule se comporte à la fois comme donneur et accepteur d'hydrogène. La réaction la plus rapide est cependant son isomérisation en méthylcyclopentène qui va à son tour donner lieu à du transfert d'hydrogène [10,11]. Pour des raisons de clarté, le schéma réactionnel détaillé du transfert d'hydrogène présenté dans la figure 5 ne concerne que le cyclohexène. La première étape est la protonation de la cyclooléfine. Le carbocation formé abstrait un ion hydruure d'une seconde molécule de cyclohexène produisant ainsi du cyclohexane et un carbocation allylique. Ce dernier cède un proton au catalyseur pour se transformer en cyclodioléfine qui, successivement, subit une abstraction d'hydruure et cède un proton et se transforme ainsi finalement en benzène.

* L'indice d'octane évalue la tendance d'un carburant à engendrer du cliquetis (manifestation d'une anomalie de combustion). Il est déterminé dans des conditions normalisées à l'aide d'un moteur standard. Deux vitesses de rotation du moteur sont utilisées. L'indice d'octane recherche (RON) correspond à une vitesse de 600 tours par minute représentant une conduite lente en ville. L'indice d'octane moteur (MON) est déterminé à 900 tours par minute caractéristique d'une conduite sur route ou autoroute.

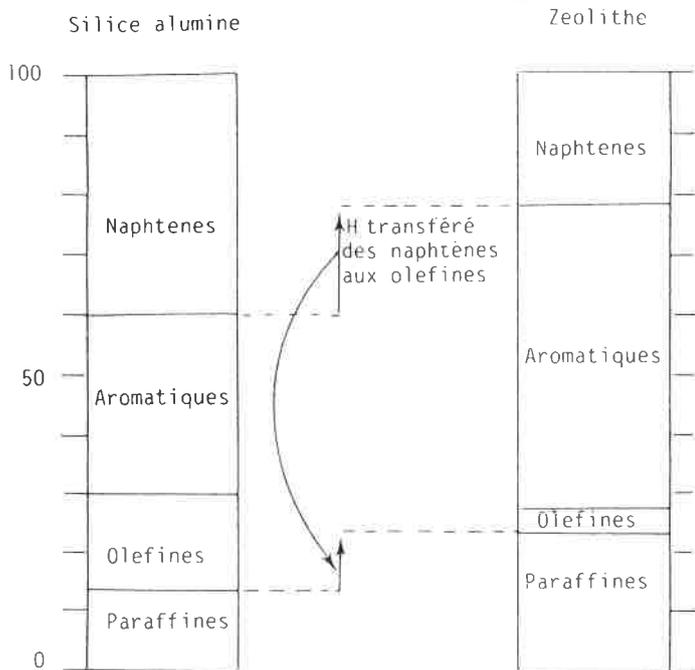


FIGURE 3. - Distribution des produits de craquage d'un gasoil catalysé par la silice-alumine et par une zéolithe Y échangées aux terres rares.

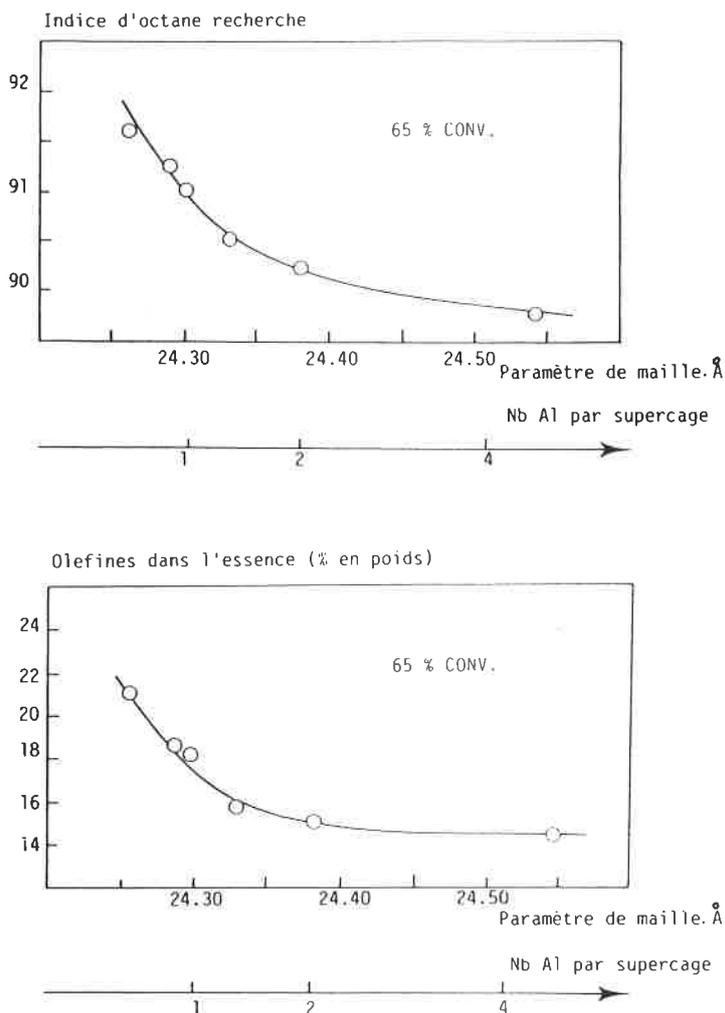


FIGURE 4. - Influence du degré de désaluminé de la zéolithe Y sur ses performances en craquage catalytique.

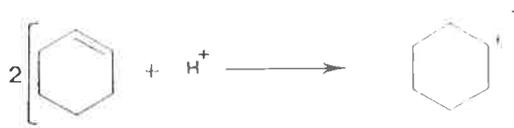
Comme dans le cas des coupes pétrolières lourdes, la vitesse du transfert d'hydrogène avec le cyclohexène dépend fortement de la densité de sites acides de la zéolithe Y. La figure 6 résume les résultats obtenus sur une série de zéolithes Y diversement désaluminées. Dans cette figure, l'étendue du transfert d'hydrogène mesurée par le rendement en cycloalcanes produit est portée en fonction du nombre de sites acides par supercage. La courbe obtenue, comparable à celles de la figure 4, indique qu'en-dessous d'un site acide par supercage (en moyenne) l'intensité du transfert d'hydrogène diminue rapidement. Ce résultat suggère que la réaction de transfert nécessite la présence d'au moins deux sites acides dans la même supercage.

Conversion du méthanol en essence

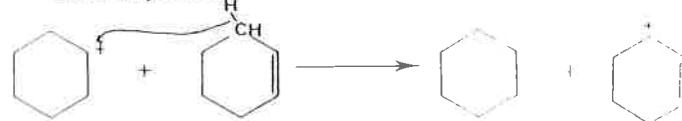
Le procédé développé par la société Mobil (MTG : méthanol to gasoline) ouvre une nouvelle voie pour la production d'essence à partir du charbon ou du gaz naturel [12]. La réaction est réalisée vers 400 °C sur une zéolithe HZSM5. Si le réseau de la zéolithe ZSM5 est tridimensionnel comme celui de la zéolithe Y, il ne présente pas de cavités et l'ouverture des pores est plus étroite. La structure poreuse est constituée de deux systèmes de canaux elliptiques de dimensions voisines (5,1 x 5,7 Å et 5,4 x 5,6 Å), le premier linéaire, le second sinusoidal (figure 7).

Les sites acides de cette zéolithe sont situés aux intersections de

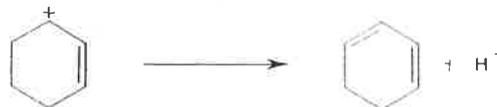
Transfert de proton du catalyseur au cyclohexène



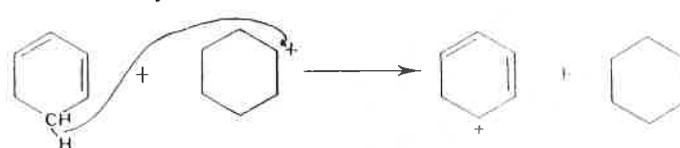
Transfert d'hydrure



Transfert de proton au catalyseur



Transfert d'hydrure



Transfert de proton au catalyseur



FIGURE 5. - Mécanisme de transformation du cyclohexène.

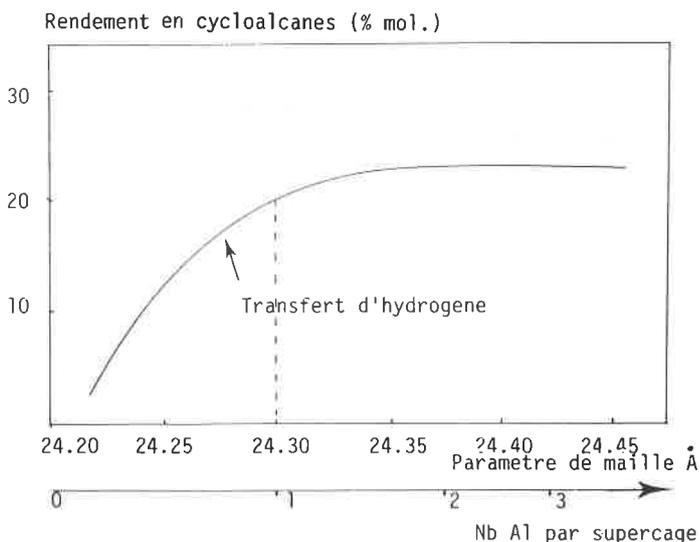


FIGURE 6. - Conversion du cyclohexène : influence du degré de désaluminé de la zéolithe Y sur son activité en transfert d'hydrogène.

canaux. Ces intersections de canaux peuvent donc comme les supercages de la zéolithe Y être considérés comme des micro-réacteurs.

Le schéma réactionnel suivant rend parfaitement compte de la conversion sélective du méthanol en essence sur la zéolithe ZSM5 [13] :

Références

- [1] a) Guisnet M., Lemberon J.L., Perot G., Maurel R., *J. Catal.*, **1977**, *48*, 166.
b) Lemberon J.L., Perot G., Guisnet M., *J. Chem. Research (S)*, **1979**, *94 (M)*, 1290-1297.
[2] Lemberon J.L., Perot G., Guisnet M., *J. Catal.*, **1984**, *89*, 69.
[3] Lemberon J.L., Doctorat es Sc. Phys. **1980** (n° 322), Poitiers.
[4] Guisnet M., Moudachirou M., Perot G., Maurel R., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1972**, *274*, 2137.
[5] Baird M.J., Lunsford J.H., *J. Catal.*, **1972**, *26*, 440.
[6] Decroocq D., Catalytic cracking of heavy petroleum fractions, Technip, Paris, **1984**.
[7] a) Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, **1974** ;
b) Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite structure types, Butterworths, Londres, **1987**.
[8] Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., Chemistry of Catalytic Processes, Mc Graw Hill, New York, **1979**.
[9] Lin L., Gnep N.S., Guisnet M., *Symposium FCC*, American Chemical Society, **1989**, p. 687.
[10] Jacquinet E., Raatz F., Macedo A., Marcilly C., Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders. Studies in Surface Science and Catalysis, *46* (Karge K.G., Weitkamp J., Eds.) Elsevier, Amsterdam, **1989**, p. 115.
[11] Magnoux P., Gallet A., Guisnet M., *Bull. Soc. Chim., France*, **1987**, 810.
[12] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", Chemical Industries, *36*, M. Dekker, New York, **1989**, p. 221
[13] Chang C.D., *Cat. Rev.*, **1983**, *25*, 1.
[14] Perot G., Cormerais F.X., Guisnet M., Actes du 6^e Séminaire Franco-Soviétique sur la Catalyse, Moscou, **1983**, p. 46.
[15] Johnstone R.A.W., Wilby A.H., Entwistle I.D., *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
[16] Kibby C.L., Hall W.L., *J. Catal.*, **1978**, *31*, 65.
[17] Venkatasubramanian N., Ramana D.V., Pillai C.N., *J. Catal.*, **1978**, *51*, 40.
[18] Shabtai J., Lazar R., Biron E., *J. Molec. Catal.*, **1984**, *27*, 35.
[19] Kijenski J., Glinski M., Reinhercs J., "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals" (Guisnet M. et al. Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, *41*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, p. 231.
[20] Ganesan K., Pillai C.N., *J. Catal.* **1989**, *118*, 371.

J. Sommer ¹
J.C. Culmann ¹
S. Delavarenne ²
M. Fauconet ³
M. Simon ⁴

Activation des liaisons C-H et C-C par le proton superacide et d'autres superélectrophiles

La réactivité des liaisons σ dans les hydrocarbures saturés peut être mise en évidence par des électrophiles très puissants. En particulier, dans les milieux superacides, le proton très peu solvaté ou d'autres électrophiles générés "in situ" montrent une réactivité et une sélectivité remarquables. La carbonylation du propane est un exemple dont l'intérêt industriel est très stimulant.

Les constituants essentiels du pétrole sont les hydrocarbures saturés ou alcanes encore appelés paraffines à cause de leur inertie vis-à-vis des réactifs chimiques. En dehors de leur utilisation comme combustibles (gaz, essence, fuel, kérosène) et du cracking spécifique de l'éthane (principalement mis en œuvre aux USA et dans certains pays producteurs), une faible proportion est transformée sélectivement en produits de base pour l'industrie chimique organique tels que oléfines, aromatiques et

dérivés. A cause de la grande résistance chimique des alcanes, les opérations nécessitent l'usage de catalyseurs et de températures élevées de (500 à 800 °C).

Depuis une vingtaine d'années, on sait que les alcanes réagissent même à basse température avec des acides dont l'acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique pur, c'est-à-dire les superacides [1]. Dans ce cas, l'alcanes se comporte comme une base

¹ Laboratoire de physico-chimie des hydrocarbures, URA n° 469, Institut de Chimie, université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg.

² Division IOS, Atochem, 418, cours Michelet, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense 10.

³ Atochem, Centre de recherches Est, Boîte Postale 1005, 57501 Saint-Avold Cedex.

⁴ Atochem, Centre de recherche Nord, Boîte Postale 57, 62670 Mazingarbe.