

Table ronde : Catalyses hétérogène et homogène : les enjeux industriels

Yves Chauvin* ingénieur, Jacques C. Vedrine** directeur de recherche

La catalyse permet de réaliser de très nombreuses réactions organiques qui sont le plus souvent impossibles à faire thermiquement ou radicalairement, et ceci avec des chimio, régio-, stéréo-, énantio-sélectivités élevées. Le rôle économique de la catalyse est donc important. Ainsi la catalyse contribue à une meilleure économie et à une meilleure écologie.

On subdivise, en général, la catalyse en catalyses hétérogène (minérale), homogène (organométallique, de coordination ou moléculaire) et enzymatique. Chacune présente des caractéristiques qui lui sont propres, mais certaines transformations peuvent être catalysées à la fois de différentes façons.

La catalyse hétérogène présente, entre autres, les *avantages* suivants :

- La préparation du catalyseur est techniquement souvent aisée (voie aqueuse).
- Elle permet d'accéder à une sélectivité de forme (zéolithes) c'est-à-dire à une sélectivité différente de celle attendue à partir de la thermodynamique car les équilibres sont déplacés, soit parce que certains réactifs ou produits de réaction diffusent à des vitesses différentes les uns des autres du fait d'un chemin de diffusion contraint, soit parce que l'intermédiaire réactionnel le plus favorable est celui qui occupe de façon optimale ou contrainte l'espace laissé libre par les canaux et cavités de dimensions moléculaires.
- Le domaine de température dans lequel on peut opérer est souvent large ce qui permet de se placer dans les conditions où la thermodynamique est favorable, de bénéficier des énergies d'activation, de favoriser la désorption des produits, et éventuellement de minimiser l'effet des impuretés polaires.
- La séparation des produits issus de la réaction et du catalyseur est aisée.
- L'utilisation du catalyseur est optimale (il reste dans le réacteur tant qu'il est actif).
- La régénération « thermique » du catalyseur est souvent possible.

* 64 avenue du Général Leclerc, 78230 Le Pecq.

** Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS,
2 avenue Albert Einstein - 69626 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04.72.44.53.13. - Fax : 04.72.44.54.13.
E.mail : vedrine@catalyse.univ-lyon1.fr

- Il n'y a pas de rejet en continu.

Elle présente cependant les *inconvenients* suivants :

- On ne peut espérer bénéficier des effets de ligands (les sélectivités sont donc figées).
- Il n'y a pas unicité des espèces actives (difficulté de synthétiser un solide « homogène »).
- Une faible fraction du solide est accessible (en fait, seule sa surface).
- Se posent des problèmes de transferts de masse et de chaleur : les mises en œuvre sont souvent complexes et onéreuses, et nécessitent l'appel à la science du génie chimique.
- La quantité de catalyseur ne peut pas être ajustée au flux des réactifs, ce qui pose parfois des problèmes de sélectivités, en particulier quand ces dernières dépendent de la conversion.
- Les impuretés accidentellement présentes dans les réactifs désactivent tout le catalyseur.

Le *tableau I* donne les principaux procédés et catalyseurs mis en œuvre et le *tableau II* présente les principaux développements de ces dernières années.

La catalyse homogène présente les *avantages* suivants :

- On synthétise in ou ex situ le complexe le mieux défini possible ; il y a donc unicité des espèces desquelles on peut attendre des sélectivités élevées.
- Elle pose peu de problèmes de transferts de masse et de chaleur ; les mises en œuvre en sont souvent simplifiées ce qui conduit à des investissements de génie chimique relativement réduits.
- La quantité de catalyseur est à tout moment ajustable à la quantité de réactif ce qui est important en cas d'existence de réactions consécutives où la sélectivité dépend de la conversion ; d'où une souplesse de fonctionnement appréciée des utilisateurs.
- Les désactivations accidentelles ne touchent que la partie de catalyseur présente dans le réacteur.

Elle présente cependant les *inconvenients* suivants :

- Elle ne s'applique qu'aux réactions qui, pour des raisons thermodynamiques, ne se font qu'à température modérée.
- La préparation du catalyseur est souvent délicate et son coût comparativement élevé.
- Le catalyseur quitte le réacteur avec les produits de réaction alors qu'il est encore actif.
- Sa séparation du milieu réactionnel pose toujours problème.

Tableau I - Principaux procédés et catalyseurs mis en œuvre.

Procédés	Catalyseurs
Hydrotraitements	Ni ou Co/Mo sur supports alumines dopées
Hydrocraquage	Ni/Mo ou W sur supports acides contenant des zéolithes Y ou non
Craquage catalytique	Zéolithes (surtout Y et un peu MFI) dopées ou non aux terres rares
Réformage - production d'aromatiques	Pt + autres métaux sur alumine δ
Isomérisation des paraffines	Pt sur alumine chlorée Pt sur mordénite
Alkylation des oléfines par l'isobutane	H ₂ SO ₄ HF
Ethérisation	Résines sulfoniques
Adoucissement des essences et kérosène	Phtalocyanines de cobalt
Désulfuration Claus	Alumines Alumines dopées
Hydrogénations diverses (partielles ou totales)	Ni ou Pt sur alumine Ni sur kieselguhr Ni soluble
Hydrogénations sélectives	Pd sur alumine Ni sur supports divers Pd + autres métaux sur alumine
Oligomérisation des oléfines	H ₃ PO ₄ sur silice Silices - alumines Ni (Ziegler) Ti (Ziegler)
Interconversion des aromatiques (isomérisation - dismutation)	MFI avec ou sans Pt Mordénite avec Pt ou Ni
Ethylbenzène	AlCl ₃ Zéolithes MFI ou Y
Styrène ex éthylbenzène	Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ / K ₂ O + promoteurs

Pour concilier les avantages des 2 catalyses, on peut avoir recours à « l'immobilisation » des catalyseurs homogènes, comme dans la **catalyse supportée** qui présente les avantages :

- de présenter les sélectivités propres à la catalyse homogène (en principe) ;
- d'une séparation aisée du catalyseur ;
- de sa bonne utilisation.

Mais elle a pour contrepartie les *handicaps* suivants :

- le coût de l'organométallique auquel vient s'ajouter celui d'un support particulier ;
- d'avoir une activité spécifique diminuée (par rapport à son correspondant homogène) ;
- le risque d'éluion de l'organométallique ;
- sa sensibilité aux impuretés ;
- de n'être souvent pas facile (impossible) à régénérer ;
- de poser des problèmes de transferts de masse et de chaleur (pertes de sélectivités, mises en œuvre complexes).

Tableau II - Développements majeurs de nouveaux procédés catalytiques entre 1956 et 1966.

Année	Procédé	Catalyseurs
1957	Polymérisation	Catalyseurs Zeigler-Natta
1962	Reformage à la vapeur d'eau	NiK ₂ Al ₂ O ₃
1964	Craquage catalytique avec zéolithes faujasite	Zéolithes X et Y
1967	Reformage catalytique	Pt-Re ; Pt-Ir
1968	Selectoforming (sélectivité de forme)	Erionite
1972	CH ₃ OH basse pression	Cu-Zn-Al ₂ O ₃
1974	Acide acétique via carbonylation du méthanol	RhI
1976	Contrôle des effluents automobiles (hydrocarbures et CO)	Pt-Al ₂ O ₃
1980	Procédé méthanol → essence (MTG)	ZSM-5
1982	Contrôle des oxydes d'azote NOx pour pot catalytique Contrôle des oxydes d'azote NOx pour effluent gazeux	Pt-Rh V ₂ O ₅ -TiO ₂
1988	Oxydation sélective du phénol	TiSiO ₂
1988	Catalyse chirale	Zéolithes ou SO ₂ cinchonidine sur Pt supporté
1991	Polymérisation	Metallocènes

On a parfois recours à la catalyse « homogène bi-phasique » dans laquelle le catalyseur est « immobilisé » par dissolution dans une phase polaire non miscible avec les produits issus de la catalyse (exemple : l'eau, cf Kuntz, R.P.) et qui présente un compromis souvent plus avantageux.

La **biocatalyse** (catalyse enzymatique) sera certainement amenée à se développer (santé, environnement, plastiques dégradables...), et le biomimétisme peut jouer un rôle important dans les autres disciplines.

En ce qui concerne les volumes transformés, il est indéniable que la catalyse hétérogène l'emporte avec l'industrie du raffinage du pétrole. La consommation moyenne annuelle de catalyseur en tonnes par an pour la période 1990-1995 est reportée dans le *tableau III*.

En valeur ajoutée, la palme revient sans doute à la polymérisation des hydrocarbures insaturés (polyéthylènes, polypropylènes...) par des catalyseurs organométalliques dont les volumes et la valeur sont mal connus.

L'ensemble des autres procédés catalytiques représente un chiffre d'affaires et un volume d'emploi considérable, qu'il est malheureusement difficile de chiffrer.

L'économie de la transformation fixe le choix du catalyseur et de la mise en œuvre (les redevances sur les procédés originaux peuvent être considérables), mais la société exerce pour sa part des pressions directes concernant, par exemple, la

Tableau III - Consommation moyenne annuelle de catalyseurs en tonne/an pour la période 1990-1995.

	France	Japon	Europe	Etats-Unis
Craquage catalytique	6 000	25 000	71 000	203 000
Réformage	150	500	1 400	2 900
Hydrotraitement	340	10 400	20 600	32 900
Hydrocraquage	1	200	500	2 100
Isomérisation	2	200	200	300
Alkylation (HF)	220	—	4 400	12 000
Alkylation (H ₂ SO ₄)	2 700	14 000	8 700	309 000
Hydrogénation	50	100	300	350
Désulfuration (Claus)	1 600	4 500	11 500	13 000

pureté des produits (e.g. « reformulation » des essences...), les rejets, la purification des eaux, de l'air, des gaz d'échappement des voitures, des effluents industriels...

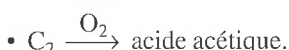
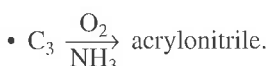
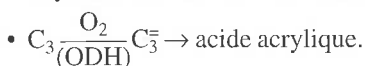
Nous avons rassemblé ci-dessous quelques percées de la dernière décennie. Nous conseillons au lecteur la lecture du dernier rapport de conjoncture « Catalyse » qui a été publié par l'Union des Industries Chimiques en novembre 1995 [1], rapport qui fait un inventaire du rôle de la catalyse classée selon : raffinage et pétrochimie, commodités, chimie fine, polyoléfines. Néanmoins, ce rapport omet des pans de la catalyse (homogène) telle la chimie de l'oxyde de carbone (hydroformylation, carbonylation du méthanol et de l'acétate de méthyle, oxycarbonylation, etc.), l'hydrocyanation, la synthèse des α -oléfines à longues chaînes... toutes catalyses importantes en volume et en valeur ajoutée. Certaines conclusions peuvent en outre être discutées. On peut le compléter utilement par la lecture de « *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics* » [2] et d'articles de revues telles les références [3] à [9].

Les tendances actuelles de la catalyse industrielle sont :

- en catalyse hétérogène : l'activation directe d'alcanes (e.g. butane pour l'anhydride maléique) ;
- en catalyse de polymérisation : polyoléfines cycliques (norbornène), polymères syndiotactiques (styrène) ;
- en catalyse homogène : effort de novation pour raccourcir les voies de synthèse, nouvelles synthèses, remplacement du rhodium par l'iridium, synthèse asymétrique.

Les défis du futur restent :

- la source d'hydrogène (en particulier pour les hydrotraitements) ;
- la désulfuration poussée des résidus ;
- la reformulation des essences (alcanes branchés et oxygénés en remplacement des composés aromatiques) ;
- les problèmes liés au diesel ;
- la réduction des pollutions en général (automobile autant que des gaz ou eaux usés) ;
- les catalyseurs plus sûrs (e.g. catalyseurs acides solides en remplacement des acides liquides comme HF, H₂SO₄...);
- la valorisation des alcanes
- Oxydation du méthane ou en méthanol ou en formaldéhyde.



- la réduction des oxydes d'azote NO_x en milieu oxydant (*surtout diesel*) ;
- oxydation des suies diesels à 200/300 °C ;
- substitut des métaux précieux ;
- chimie « propre » ;
- dépolymérisation catalytique ;
- récupération des métaux ;
- substituts des CFC par HCFC ;
- oxydation totale en milieux dilués (*effluents aqueux ou gazeux...*).

Quelques percées de la dernière décennie

Nouvelles voies de synthèse

- Méthacrylate de méthyle (C₃ des *vapocraqueurs* + CO $\xrightarrow{\text{Pd}}$ *acide méthacrylique*) pour les résines.
- Cyclohexanol à partir de benzène (procédé Asahi, 1991)

$$\text{Bz} \xrightarrow[\text{Ru}]{H_2} \text{cyclohexène} \xrightarrow[\text{zéolithe}]{H_2O} \text{cyclohexanol.}$$
- Styrène par dimérisation cyclisante du butadiène (procédé Shell).
- Polyoléfines.

Chimie fine

- Utilisation de ligands organophosphorés type phosphites et phosphines bidentés pour : carbonylation, hydroformylation ou hydrocyanation.
- Catalyseurs optiquement actifs à base de phosphines polydentées.
- Catalyse chirale.
- Biocatalyse, biomimétisme.

Environnement

- Catalyseur des oxydes d'azote, NO_x, pots catalytiques (3 voies).

Nouveaux matériaux

- Zéolithes à larges pores. Composés mésoporeux (« ship in the bottle » pour introduire des complexes particuliers tels que les complexes chiraux).
- Zéolithe β .
- Titanosilicalite et dérivés (hydroxylation du phénol, époxydation, etc.).

Méthodes de caractérisation in situ et à temps courts (temps de vol ou temps courts)

- TAP (temporal analysis of products), états transitoires.
- Laser (femto seconde).
- Mössbauer, EXAFS-XANES, DRX, RMN...

Mais toutes les recherches qui contribuent à la découverte de nouvelles réactions et de nouveaux catalyseurs, à optimiser et comprendre les réactions existantes, à prévoir la réactivité des molécules, ont un rôle économique et donc social important. Les collaborations interdisciplinaires et la relation étroite université-CNRS/industries sont primordiales. Chimies de

coordination, organique, du solide et catalyse sont complémentaires tandis que génie chimique, chimie théorique et modélisation moléculaire s'avèrent également indispensables.

Quelques références utiles

- [1] *La Catalyse*, Rapport Science et Technologie pour l'Industrie, *Union des Industries Chimiques*, Paris-La Défense, novembre **1995**.
- [2] Cornils and Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics*, VCH **1996**.
- [3] *Catalysis looks to the future*, National Research Council Washington DC, **1992**.
- [4] Proceedings of the Humskek Meeting, 27-29 juin 1993 on The future of catalysis, numero spécial, *Appl. Catal. A: general*, **1994**, *113*, vol. 2.
- [5] Chauvel A., Delmon B., Hölderich W.F., New Catalytic processes developed in Europe during the 1980's, *Appl. Catal. A: general*, **1994**, *115*, p. 173-217.
- [6] Beller M., Cornils B., Frohning C.D., Kohlpaintner C.W. et al, Progress in hydroformylation and carbonylation, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, **1995**, *104*, p. 17-85.
- [7] Herrmann W. A., Water soluble ligands. Metal complexes and Catalysts : synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1993**, *32*, p. 1524-1544.
- [8] Biocatalysis, G.A. Veldink and J.F.G. Vliegthart (éditeurs), *Catal. today*, **1994**, *22*, p. 405-627.
- [9] Budgmatier A.V., Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal. A: general*, **1994**, *116*, p. 5-47.

Rayonnement synchrotron et chimie de coordination

Michel Verdaguer* *professeur*

Le rayonnement émis par les anneaux de stockage d'électrons ou de positrons dotés de vitesses relativistes, plus connu sous le nom de rayonnement synchrotron, présente des caractéristiques uniques. C'est un rayonnement blanc, qui va de l'infrarouge aux rayons X, intense, polarisé, de structure pulsée. Cette source de lumière est devenue irremplaçable dans des disciplines comme la physique, la métrologie, la chimie ou en sciences de la vie et de la terre.

L'auteur présente le principe d'émission de la lumière synchrotron, les caractéristiques principales du rayonnement et décrit quelques applications utiles dans le domaine de la chimie de coordination : diffraction, diffusion ou absorption de la lumière, notamment dans le domaine des rayons X. Une attention particulière est portée aux problèmes structuraux (étude de l'environnement local d'échantillons sans ordre à longue distance, EXAFS), à l'étude des structures électro-

niques (spectres de seuils ou XANES, dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X, XMCD).

Nous n'avons pu éditer ce texte pour des raisons techniques. Nos lecteurs le trouveront dans un des prochains numéros de *L'Actualité Chimique*.

Références

- [1] *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies* (Cours Hercules) ; volume I, Theory, instruments and methods, Edité par J. Baruchel et coll. ; chapitre II : D. Raoux, Introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings ; chapitre XV : A. Fontaine, Interaction of X-rays with matter : X-rays absorption spectroscopy, Editions de Physique, Springer Verlag, **1993**.
- [2] Verdaguer M., Belloni J., Braunstein P., Gleizes A., Rozières J., Chimie de coordination, *Projet Soleil : Argumentation scientifique*, D. Chandèsris, P. Morin, I. Nenner Eds, Editions de Physique, Les Ulis, **1993**, 179.

* Laboratoire de chimie des métaux de transition, Université P. et M. Curie, Paris.
Tél. : 01.44.27.55.62. Fax : 01.44.27.38.41.