

Acides et superacides pour la catalyse

Christian Marcilly

Summary

Acids and superacids for catalysis

This paper covers the principal acids used in industrial catalysis (limited to refining and petrochemicals). After a brief recall on the basic notions on acidity, the various types of acid catalysts industrially used as well as their applications will be looked over. Then, three categories of strongly acid new solid material, extensively studied during the last decade and with a good potential for catalytic applications, will be described: heteropolyacids and zirconia doped either with sulfate ions or with Mo or W oxydes. Very few solid acid catalysts are really superacid in industrial catalytic applications.

Mots-clés

Acide, superacide, catalyse, hétéropolyacide, zircone (dopée).

Key-words

Acid, superacid, catalysis, heteropolyacid, (doped) zirconia.

Les interactions acide-base constituent le processus rencontré le plus fréquemment en chimie organique ou minérale. Elles tiennent notamment une place de choix dans la catalyse d'un grand nombre de processus biologiques et chimiques. Ainsi, dans le domaine des réactions acide-base, l'importance de la catalyse enzymatique n'est plus à démontrer car, sans elle, aucune forme de vie n'aurait pu se développer.

De nombreux domaines bénéficient de la catalyse acide-base, avec souvent des retombées directes dans la vie quotidienne des hommes. C'est le cas par exemple des industries de transformation des ressources fossiles de la planète, notamment du pétrole, en produits utilisables par la société, de la synthèse de produits chimiques à très haute valeur ajoutée et, plus récemment, des actions de dépollution entreprises pour protéger l'environnement.

Un rappel préalable des principales notions sur l'acidité précèdera la présentation succincte des catalyseurs acides industriels les plus connus et de leurs applications. Celle-ci sera suivie d'une description plus détaillée de trois solides fortement acides et potentiellement intéressants en catalyse, mais dont le classement dans le domaine de l'acidité forte ou celui de la superacidité est encore sujet à débat.

Quelques rappels sur l'acidité

Acidité de Bronsted [1-4]

Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité, mais les premières tentatives d'explication de l'origine de l'acido-basicité remontent à un peu plus d'un siècle.

La théorie électrolytique d'Arrhénius émise en 1887 définit les acides et les bases comme des électrolytes en solution aqueuse diluée qui donnent naissance respectivement à l'ion hydrogène H^+ et à l'ion hydroxyle OH^- . En 1909, le chimiste danois Soërensen caractérise l'acidité d'une solution aqueuse par le $pH = -\log[H^+]$.

En 1923, Bronsted et Lowry arrivent indépendamment à une conception plus générale de l'acido-basicité qui découle de l'impossibilité pour le proton d'exister à l'état libre dans un solvant : il est toujours combiné aux espèces moléculaires ou ioniques du milieu. Un acide est un composé capable de céder un proton à une base et une base, un composé

capable d'accepter le proton d'un acide. En solution aqueuse diluée d'un acide fort, le proton solvaté H_3O^+ est le seul présent et l'acidité ou pH du milieu devient : $pH = -\log[H_3O^+]$. La force d'un acide HA en solution aqueuse s'exprime par le $pK_a = -\log K_a$

où $K_a = [A^-][H_3O^+]/[HA] = K[H_2O] = cste$,

d'où la relation entre pH et pK_a : $pK_a = pH + \log\{[HA]/[A^-]\}$.

Dans un grand nombre de cas, le milieu acide liquide est fort et concentré et la détermination de son acidité par le pH ne convient plus car il faut prendre en compte toutes les espèces acides présentes et plus uniquement l'ion H_3O^+ . L'acidité n'est alors représentée correctement que par l'activité protonique a_H qui prend en compte tous les protons associés présents. L'acidité du milieu acide concentré s'exprime par la fonction de Hammett H_o (dans laquelle l'acide HA précédent est remplacé par la notation BH^+) : $H_o = -\log h_o$, où $h_o = a_H \cdot f_B / f_{BH^+}$ (f_B et f_{BH^+} : coefficients d'activité des espèces B et BH^+).

Lorsque la fonction d'acidité H_o d'un tel milieu est supérieure à -19 ou -20, elle peut être déterminée à l'aide d'indicateurs colorés (indicateurs de Hammett). En dessous de ces valeurs, d'autres méthodes doivent prendre le relais : il s'agit notamment de la mesure des déplacements chimiques en RMN, ainsi que d'une méthode électrochimique conduisant à des valeurs exprimées dans l'échelle Redox $R(H)$ qui est différente de l'échelle H_o .

Acidité de Lewis [4-5]

Persuadé qu'il ne faut pas limiter la définition d'une paire acide-base aux substances contenant des protons, Lewis propose en 1923 la définition suivante :

- une base est une substance contenant une paire libre d'électrons qu'elle peut utiliser pour compléter la couche électronique externe d'un atome ou d'une molécule acide,
- symétriquement, un acide est un accepteur d'une paire d'électrons qui, en complétant sa propre couronne de valence, lui permet d'adopter une configuration électronique stable.

L'interaction acido-basique est caractérisée non plus en terme d'échange de proton, mais par une redistribution des électrons de valence des composés. Le produit de la réaction acide-base est appelé selon les cas : sel, adduit,

complexe de coordination, composé de transfert de charge... La liaison formée dans l'adduit n'est plus seulement de nature électrostatique, mais est même souvent de nature covalente.

Pour pallier un certain nombre d'imperfections de la théorie électronique de Lewis, Pearson a proposé en 1963 la théorie HSAB (hard and soft acid and base) caractérisée par une classification empirique et qualitative des acides et des bases de Lewis [5-6]. Il distingue deux sortes d'espèces acides ou basiques : les dures (ions ou molécules) et les molles. La taille des espèces dures est petite, celles des espèces molles plutôt grosse ; la différence d'électronégativité entre les atomes donneur et accepteur est grande pour les espèces dures, faible pour les espèces molles.

Pearson établit le principe HSAB sur la base de deux règles :

- La première est de nature thermodynamique : les acides durs préfèrent s'associer aux bases dures par des liaisons ioniques, et les acides mous aux bases molles par des liaisons de nature plutôt covalente.
- La seconde est de nature cinétique : les réactions entre les bases dures et les acides durs, ou entre les bases molles et les acides mous, sont faciles et rapides ; les autres réactions obéissent à une cinétique plus lente.

Acidité et superacidité [7-10]

Les superacides de Bronsted ont été définis arbitrairement par Gillespie comme des acides ayant une valeur de H_o inférieure à celle de l'acide sulfurique pur (- 12 environ). Les superacides de Lewis ont été définis par Olah, de manière également arbitraire, comme les acides plus forts que $AlCl_3$. En présence d' $AlCl_3$, l'acide HCl donne le superacide de Bronsted conjugué $H^+AlCl_4^-$ dont la valeur de H_o serait de l'ordre de - 15. De même, l'acidité de Hammett de l'acide de Bronsted $H^+BF_4^-$ formé à partir de l'acide de Lewis BF_3 est estimée aux environs de - 16. Certains superacides liquides très forts, comme SbF_6H , ont des H_o inférieurs à - 19.

La majorité des superacides de Bronsted sont liquides ou gazeux ; peu de solides acides peuvent être qualifiés avec certitude de superacides. A cet égard, les quelques exemples présentés dans la 3^e partie concernent des solides acides récents dont le classement dans le domaine de l'acidité forte ou celui de la superacidité est encore sujet à débat.

Catalyse industrielle par les acides [11-13]

De nombreux catalyseurs acides sont utilisés dans l'industrie pour promouvoir des réactions très variées. Les applications les plus importantes par les quantités de charge traitées ou celles de catalyseur consommées appartiennent aux domaines du raffinage et de la pétrochimie lourde. Certains catalyseurs sont liquides : HF est utilisé pour alkyler l'isobutane par les butènes en iso-octanes à haut indice d'octane et le benzène par des oléfines longues (~ 12-13 atomes de carbones) pour fabriquer des alkylbenzènes linéaires (ou LAB, pour « Linear AlkylBenzenes »), intermédiaires de la fabrication de surfactants ioniques. H_2SO_4 est utilisé dans l'alkylation isobutane-butènes. Dans ces applications, ces deux acides ne sont pas superacides (bien que HF pur le soit ($H_o \sim - 15$) et que H_2SO_4 marque la limite de la superacidité de Bronsted), car la présence à l'état dissous de traces d'eau et de polymères réduit leur acidité. La plupart des catalyseurs acides utilisés sont solides et de nature soit mono-, soit bifonctionnelle (voir encadré 1). Parmi

les plus connus, on peut citer par ordre croissant d'acidité : alumine faiblement acide, alumine halogénée, PO_4H_3 , silice-alumine amorphe, zéolithes, hétéropolyacides, catalyseurs de type Friedel-Craft fortement acides, etc. L'alumine est souvent introduite dans les catalyseurs de craquage de gazoles lourds pour améliorer la conversion des fractions les plus lourdes. L'alumine faiblement chlorée est le support acide conventionnel des catalyseurs de reformage des essences de distillation atmosphérique en essence à haut indice d'octane. L'acide phosphorique est encore présent dans des unités d'alkylation du benzène par l'éthylène ou le propylène et d'oligomérisation du propylène et des butènes. Les silice-alumines amorphes, utilisées abondamment dans les années 50 en craquage catalytique, ont été progressivement délaissées dans les années 60 et 70 et ne sont plus guère utilisées qu'en hydrocraquage de gazoles lourds et certaines oligomérisations d'oléfines. Les zéolithes ont pris une place très importante en quelques décennies, au départ surtout grâce à leur acidité forte, puis progressivement grâce à la combinaison de leur acidité et de leur sélectivité géométrique. Elles sont actuellement mises à profit dans de nombreuses applications acides : craquage et hydrocraquage catalytique de gazoles lourds, isomérisation de paraffines à 5 et 6 atomes de carbone, amélioration de la tenue au froid de fractions pétrolières moyenne (gazole) ou lourde (huiles lubrifiantes), isomérisation des aromatiques en C_8 , dismutation du toluène, transalkylation du toluène et des aromatiques en C_{9+} , alkylation du benzène par l'éthylène en éthylbenzène, par le propylène en cumène ou par les oléfines longues en LAB, etc.

Les catalyseurs solides les plus acides utilisés industriellement sont ceux de Friedel-Craft, comme $AlCl_3$, que l'on trouve encore dans quelques unités d'alkylation de l'isobutane par l'éthylène ou des installations d'alkylation du benzène par l'éthylène ou par le propylène, ou encore de polymérisation cationique de l'isobutène à basse température. Dans ces applications, la présence d'un promoteur (HCl par exemple) transforme $AlCl_3$ en superacide de Bronsted $AlCl_4H$. Mais là-aussi, ce superacide opère généralement en présence d'impuretés qui réduisent notablement son acidité. Dans certains cas, l'isomérisation des paraffines en C_5-C_6 par exemple, $AlCl_3$ est directement généré sur la surface d'un support d'alumine par chloration poussée, mais la basicité du support atténue notablement l'acidité initiale de $AlCl_3$.

Les deux dernières catégories de solides précédentes ont des inconvénients. L'acidité des zéolithes, en-dessous du domaine superacide, est insuffisante pour certaines réactions exigeantes qui doivent se dérouler à basse température pour des raisons de thermodynamique (alkylation aliphatique, isomérisation des paraffines avec changement de

Encadré 1. Catalyses acides mono- ou bifonctionnelle

Dans de nombreuses applications industrielles, pour des raisons de sélectivité et/ou de stabilisation des performances, il est nécessaire d'opérer sous pression d'hydrogène et d'ajouter un métal hydrogénant (souvent un métal noble, Pd ou Pt par exemple) au catalyseur acide. La coopération étroite entre la fonction métallique et la fonction acide crée une synergie qui améliore considérablement les résultats. De purement acide (ou monofonctionnel), le catalyseur devient alors bifonctionnel. Parmi les applications industrielles qui font appel à des catalyseurs acides bifonctionnels, on peut citer l'hydrocraquage des gazoles lourds, le reformage des essences de distillation atmosphérique, l'isomérisation des paraffines, l'isomérisation des aromatiques en C_8 .

degré de branchement). De plus, leur sélectivité géométrique est un inconvénient dans certaines réactions visant à convertir ou produire des molécules encombrées (hydrocraquage catalytique, alkylation aliphatique). L'utilisation des catalyseurs de type Friedel-Craft pose divers problèmes (manipulation délicate, forte sensibilité aux traces d'eau, corrosion des unités, rejets polluants).

C'est pourquoi depuis deux décennies, un effort de recherche considérable a été entrepris pour mettre au point de nouveaux supports solides acides. Parmi les nombreux matériaux acides créés ou améliorés figurent notamment :

- les argiles à piliers (l'introduction de piliers d'oxydes entre les feuillets de certaines argiles permet de rendre accessibles les sites acides de l'espace interfoliaire),
- les solides acides mésoporeux (leur porosité est régulière et les diamètres de leurs pores compris entre 2 et plus de 10 nm environ sont supérieurs à ceux des zéolithes, mais leur acidité est faible, voire très faible),
- et trois catégories de solides fortement acides (plus particulièrement étudiés dans les années 1990-2000) : la zircone sulfatée, les oxydes de Mo ou W combinés à la zircone et les hétéropolyacides.

C'est à ces trois catégories de solides fortement acides qui présentent un potentiel d'application intéressant que sera consacrée la suite de cet article.

Quelques solides fortement acides

La zircone sulfatée $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (ou SZ pour « sulfated zirconia »)

Les diverses méthodes de synthèse des SZ décrites dans la littérature [14] se classent en deux grandes catégories fondées sur le nombre d'étapes qu'elles comportent. Les synthèses en deux étapes sont les plus anciennes : la première étape consiste à former la zircone hydratée, la seconde consiste à traiter celle-ci par une solution contenant des ions sulfates (H_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et enfin à calciner le solide obtenu entre 550 et 650 °C. La synthèse en une seule étape est réalisée par une voie sol-gel (applicable également à la synthèse en deux étapes) : des quantités adéquates d'acide sulfurique et d'eau sont ajoutées à une solution d'alcoolate de zirconium (*n*-propylate par exemple) dans un alcool (*n*-propanol par exemple), l'alcogel résultant étant ensuite transformé, après une phase de mûrissement, en aérogel par séchage supercritique, puis enfin calciné.

Acidité [14-17]

La technique de préparation utilisée détermine l'acidité et donc l'activité catalytique du solide SZ obtenu. La structure finale de la zircone est un paramètre important : les acidités les plus fortes correspondent en effet aux formes amorphe ou tétragonale, tandis que la phase monoclinique conduit à des acidités nettement plus faibles. La voie sol-gel favorise plutôt le caractère amorphe du solide et permet d'obtenir des catalyseurs généralement plus performants. Les solides les moins acides sont obtenus par fixation des ions sulfates sur un support de zircone préalablement calciné.

L'acidité dépend de la quantité de soufre introduite : un maximum d'activité a ainsi été observé pour une teneur en soufre voisine de 2 % en poids qui correspondrait à une formation optimale de sites doubles (Bronsted-Lewis) très acides (superacides ?). La forme exacte de l'acidité de la SZ est encore un sujet de discussion et il n'est pas possible dans l'état actuel des connaissances de choisir un modèle sûr de site acide parmi les divers modèles qui ont été proposés.

Les avis divergent notablement selon les auteurs en ce qui concerne le domaine où se situe la force d'acidité de la SZ : acide ou superacide ? Tous les auteurs ayant utilisé la méthode des indicateurs de Hammett concluent à l'existence d'une superacidité correspondant à une fonction H_0 de l'ordre de 10^{-16} (acidité 10^4 fois supérieure à celle de H_2SO_4). Mais beaucoup pensent que les déterminations d'acidité des solides par les indicateurs de Hammett ne sont pas fiables et les déterminations par des méthodes autres que ces indicateurs ne permettent pas de conclure. Les calculs théoriques indiquent que la force d'acidité de SZ est proche de celle d' H_2SO_4 , donc plutôt située dans le domaine acide. Enfin, divers résultats publiés de tests catalytiques réalisés sur SZ sembleraient plutôt accréditer la présence d'une superacidité, mais ces résultats pourraient provenir de la combinaison d'une catalyse acide et d'une oxydation due aux ions sulfates fixés sur le support.

Dopage de la zircone sulfatée/addition d'une fonction hydrogénante [16, 18-22]

L'addition à la zircone de petites quantités d'oxydes de divers métaux de transition, tels que Fe et Mn, Cr et Mn, améliore notablement l'activité de SZ : d'un peu moins de un à plus de deux ordre(s) de grandeur selon les auteurs. La raison de l'important surcroît d'activité observé n'est pas claire : s'agit-il d'une promotion de l'acidité ou d'un caractère bifonctionnel conféré à la SZ par la fonction oxydo-réductrice de ces oxydes ?

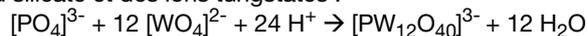
Dans les tests catalytiques réalisés en l'absence d'hydrogène, la SZ se désactive rapidement. Un fonctionnement sous pression d'hydrogène inhibe la formation de coke surtout si le catalyseur contient un métal noble, le Pt par exemple. Une explication proposée est que l'hydrogène activé par le Pt génère des sites protoniques sur le catalyseur : l'hydrogène atomique se répandrait sur la surface de SZ par phénomène d'épandage ou « spillover », et se transformerait en H^+ en cédant un e^- à un site de Lewis.

Hétéropolyacides (HPA) [16-17, 23]

Les hétéropolyacides ou HPA comprennent une large gamme d'acides et de sels de différentes compositions formés par la condensation de plusieurs types d'oxoanions. Parmi les familles les plus connues figurent les sels de Keggin auxquels est limitée cette rubrique.

Préparation et structure [16, 23-24]

Les acides de Keggin phosphotungstique ou silicotungstique sont obtenus facilement par une simple réaction de polycondensation en milieu acide entre les ions phosphate ou silicate et des ions tungstates :

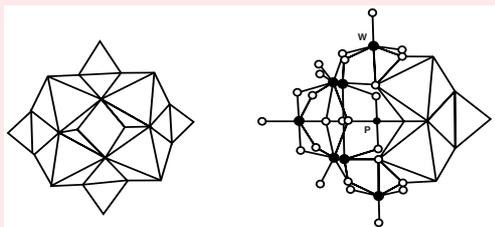


Le polyanion $[\text{MW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, où M = P ou Si, est la structure primaire de l'hétéropolyanion (voir encadré 2). La structure secondaire est formée par la réunion de plusieurs unités primaires, l'ensemble étant neutralisé par des cations de compensation (H^+ ou cations monovalents tels que Na^+ , NH_4^+ , Cs^+). Dans la forme protonique, le cation est un dimère d'eau protoné ($\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ qui est connecté par liaison hydrogène à 4 unités de Keggin par un oxygène terminal de chacune d'elle. Ces blocs de 4 unités Keggin s'empilent de manières différentes selon le degré d'hydratation.

La condensation des structures secondaires engendre la formation de petites particules de tailles variables pouvant dépasser largement plusieurs dizaines de nm de diamètre

Encadré 2.

Le polyanion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ou $[SiW_{12}O_{40}]^{3-}$, appelé structure de Keggin, peut être décrit comme un assemblage d'un tétraèdre central d'oxygènes dont le centre est occupé par le phosphore ou le silicium et de 4 blocs périphériques de trois octaèdres d'oxygènes $[W_3O_{13}]$, soit 12 octaèdres au total dont les centres sont occupés par du tungstène (voir *figure*). Dans chaque bloc périphérique $[W_3O_{13}]$, les 3 octaèdres sont reliés entre eux par une arête d'oxygènes et chaque bloc $[W_3O_{13}]$ partage un sommet oxygène avec chacun des trois autres blocs, ainsi qu'avec le tétraèdre central. Un grand nombre d'éléments appartenant à divers groupes (I à VIII) de la classification périodique peuvent occuper la position centrale de la structure de Keggin ; les plus courants sont P et Si. L'élément périphérique tungstène peut être remplacé par d'autres éléments tels que molybdène, vanadium, niobium ou tantalé.



Structure primaire de Keggin.

caractérisé. Ces particules peuvent elles-mêmes s'agencer en agrégats plus gros.

Stabilité thermique et état de division [23]

Beaucoup d'HPA sont thermiquement instables et sont détruits vers 250-300 °C. La stabilité thermique des acides de Keggin décroît dans l'ordre : $H_3[PW_{12}O_{40}] > H_3[SiW_{12}O_{40}] > H_3[PMo_{12}O_{40}] > H_3[SiMo_{12}O_{40}]$ et peut être améliorée par la formation de sels appropriés.

Les sels d'HPA peuvent être divisés en deux groupes : les sels des petits cations (Na^+ par exemple) forment le groupe A ; les sels des gros cations tels que K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , forment le groupe B. Les sels du groupe A ont un comportement proche de celui de la forme acide : ils sont très solubles dans l'eau et les solvants polaires, et sont généralement obtenus dans un état de division assez faible (grosses particules). Ceux du groupe B sont au contraire généralement insolubles et présentent des surfaces accessibles élevées (petites particules), car ils sont préparés dans des conditions de forte sursaturation.

Les sels du groupe B ont en général une excellente stabilité thermique, supérieure à celle du groupe A, et ne se décomposent pas avant 913 K (640 °C) et 963 K (690 °C) pour les sels de K et Cs de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ par exemple.

Propriétés oxydo-réductrices et acides [17, 23-24]

Les propriétés catalytiques sont fortement influencées par la méthode de préparation qui contrôle la formation des structures secondaires, des particules et agrégats. Les HPA possèdent des propriétés oxydo-réductrices qui dépendent de la nature des éléments présents dans la structure de Keggin : le pouvoir oxydant décroît généralement dans le sens $P > Ge, Si > Fe > B$ pour l'élément central et $V > Mo > W$ pour l'élément périphérique.

Ils possèdent également des propriétés fortement acides. Leur acidité de Hammett H_o est généralement inférieure à -8 et $H_3[PW_{12}O_{40}]$, le plus acide d'entre eux, posséderait des sites superacides ($H_o < -13$). La forte acidité des HPA est attribuée à la grande dimension du polyanion qui favorise une forte délocalisation des protons sur la structure de

Keggin. La force acide mesurée en solution décroît de la manière suivante avec la nature de l'élément central et celle de l'élément périphérique :

- élément central : $P^{5+} > Si^{4+}, Ge^{4+} > B^{3+} > Co^{2+}$
- élément périphérique : $W^{6+} > Mo^{6+} > V^{5+}$.

Le classement des acidités des principaux HPA est le suivant : $PW > SiW \geq PMo > SiMo$.

La quantité d'acidité disponible à la surface du solide HPA dépend de la nature du cation de compensation : dans la structure de Keggin, celle-ci diminue de $H_3[PW_{12}O_{40}]$ à $Na_3[PW_{12}O_{40}]$ (ou $Cs_3[PW_{12}O_{40}]$). La quantité d'acidité utilisable en pratique dépend également de la dimension des particules. Dans la majorité des cas en effet, les molécules de réactif à transformer ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des particules et, dans ces conditions, seule une faible fraction de l'acidité totale du solide est réellement utilisable. Toutefois, avec certaines molécules très polaires de réactif, la structure secondaire perd sa rigidité et ces molécules peuvent alors accéder à l'intérieur des particules et y être transformées.

Les sels du groupe B, $Cs_xH_{3-x}[PW_{12}O_{40}]$ notamment, sont aussi des acides forts dont l'acidité et l'activité en catalyse passent par un maximum pour une teneur x en Cs égale à 2,5. Curieusement, l'acidité du sel $Cs_{2,5}H_{0,5}[PW_{12}O_{40}]$ est proche de celle de l'acide $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Elle est due à l'état de grande division du sel constitué de petites particules dont la taille moyenne est de 8 à 10 nm et qui offrent une surface accessible comprise entre 100 et 200 $m^2 \cdot g^{-1}$. L'état de division particulièrement élevé du sel compense donc largement la faiblesse du nombre de protons par rapport à l'acide $H_3[PW_{12}O_{40}]$.

Dépôt des HPA sur support. Addition d'une fonction hydrogénante [17, 23-24].

Pour faciliter leur utilisation en catalyse, des travaux ont été entrepris visant à déposer les HPA sur divers supports de grande surface. Les supports à caractère basique comme Al_2O_3 ou MgO provoquent la décomposition des HPA. Les supports non basiques comme SiO_2 , ZrO_2 , MCM41, les charbons, les résines échangeuses, certains polymères, permettent d'obtenir une bonne dispersion des HPA. Récemment, des travaux portant sur des HPA déposés sur ZrO_2 ont mis en évidence une remarquable activité de ces solides en isomérisation des paraffines légères et alkylation isobutane-butènes.

Associé à un métal noble (Pd ou Pt), le sel $Cs_{2,5}H_{0,5}[PW_{12}O_{40}]$ est un bon catalyseur bifonctionnel puisque, en présence d'hydrogène, il présenterait une activité au moins comparable à celle de $Pt-SO_4^{2-}/ZrO_2$ pour l'isomérisation du butane à 300 °C.

Combinaisons acides d'oxydes : WO_3/Al_2O_3 , WO_3/ZrO_2 et MoO_3/ZrO_2

Les catalyseurs à base d'oxydes de métaux du groupe VI (Mo et surtout W) ont été utilisés comme catalyseurs acides depuis longtemps. A la fin des années 30, il était déjà connu que l'activité de WO_3 pouvait être améliorée en le dispersant sur un support d'alumine. Les propriétés acides des combinaisons WO_3/Al_2O_3 ont été particulièrement étudiées, notamment en craquage de gazoles lourds, au cours des années 80 par les chercheurs d'Exxon. Les catalyseurs WO_3/Al_2O_3 possèdent des sites acides de Bronsted de forces modérées, intermédiaires entre ceux des silice-alumines et de la zéolithe Y, mais des composés nettement plus

acides ont été préparés en utilisant un support de zircone [16, 25]. Les valeurs de H_o de ces nouveaux composés, déterminées par la méthode des indicateurs de Hammett, sont $< -14,5$, ce qui situe leur acidité dans le domaine des superacides. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment pour la SZ, ces valeurs doivent être considérées avec prudence et ne constituent pas une démonstration irréfutable de la superacidité de ces oxydes.

Relations structure-activité. Espèces actives WO_3 ou MoO_3/ZrO_2 [16, 20, 26-28]

La méthode de préparation conditionne les propriétés acides et donc l'activité catalytique. Le précurseur de l'oxyde de tungstène ou de molybdène doit être mis au contact d'une zircone peu ou non cristallisée mais, en revanche, la calcination finale de la combinaison d'oxydes doit être réalisée à température élevée, entre 600 et 900 °C environ (T classique : 800-825 °C). Des teneurs élevées en promoteur d'acidité doivent être combinées à la zircone pour développer une forte acidité : un maximum d'activité catalytique est en général observé entre 10 et 15 % en poids de W et vers 6-7 % en poids de Mo.

L'étude de la structure et de la taille des espèces WO_x présentes sur la zircone, après calcination à haute température (entre 500 et 1 000 °C environ), a permis de mettre en évidence trois domaines de composition exprimés en terme de densité superficielle en espèces WO_x :

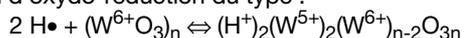
- Entre 0 et 4-5 W/nm^2 , seules des espèces WO_x isolées, en forte interaction avec la zircone, sont présentes à la surface.

- A partir de 4-5 W/nm^2 , valeur qui correspond approximativement à une monocouche de WO_x , et jusqu'à environ 8-10 W/nm^2 , des espèces polytungstates (clusters de WO_x) se forment et, leur taille croissant, les domaines des espèces WO_x isolées se réduisent et finissent par disparaître. Dans ces clusters de WO_x , le tungstène est situé dans un environnement octaédrique d'oxygènes. Un maximum d'acidité correspond aux teneurs de 8-10 W/nm^2 , ce qui suggère que les clusters sont les espèces actives.

- Au-delà de 8-10 W/nm^2 : de l'oxyde WO_3 cristallisé se forme aux dépens des espèces polytungstates.

Influence de l'ajout d'une fonction hydro-déshydrogénante [22, 26-28]

L'adjonction d'un métal noble et la présence d'hydrogène améliorent notablement l'activité et la sélectivité de l'oxyde mixte vis-à-vis de l'isomérisation des paraffines. Il a été proposé que, d'une manière analogue à $Pt-SO_4^{2-}/ZrO_2$, l'hydrogène activé par le platine participe à la formation des sites protoniques sur la surface de $Pt-WO_3/ZrO_2$ selon une réaction d'oxydo-réduction du type :



Cette formation serait nettement favorisée dans les domaines de composition correspondant à l'existence des espèces polytungstates et de WO_3 cristallisé qui sont plus facilement réductibles que les espèces WO_x isolées et en forte interaction avec la zircone. L'acidité de Bronsted de ces oxydes est tout à fait comparable à celle des hétéropolyacides. La force du proton, c'est-à-dire sa labilité, provient de la grande délocalisation de la charge négative sur les clusters de WO_x . Mais ici, contrairement aux hétéropolyacides, la charge n'est pas présente de manière permanente ; elle est réversible et est créée en atmosphère réductrice, sous hydrogène ou en présence d'hydrocarbure. Le chauffage vers 250 °C en l'absence de composé

réducteur (hydrogène par exemple) provoque la désorption de l'hydrogène fixé et donc la disparition progressive de l'acidité de Bronsted. Ces oxydes présentent en revanche l'avantage sur les hétéropolyacides de conserver leur intégrité structurale lors des traitements hydrothermiques oxydants à haute température (> 600 °C).

Conclusion

Actuellement, aucun des solides acides connus ne dispose d'une acidité lui permettant de rivaliser avec les superacides liquides les plus forts ($H_o < -16$). Ce n'est réellement un problème que pour les réactions catalytiques difficiles qui doivent obligatoirement être réalisées à basse température (< 100 °C) pour des raisons thermodynamiques, comme par exemple l'alkylation aliphatique ou l'isomérisation des paraffines. Pour de nombreuses autres réactions, les domaines d'utilisation se situent entre 150 et 500 °C, et l'acidité s'accroissant avec la température, des catalyseurs performants peuvent être sélectionnés parmi des solides dont l'acidité est loin de celle des superacides.

Références

- [1] Bell R.P., *Acids and bases, their quantitative behaviour*, Methuen and Co., London, 1969.
- [2] Torck B., *Techniques de l'Ingénieur*, 1991, 6, J 1210, p. 13.
- [3] Souchay P., *Encyclopedia Universalis*, 1980, vol. 1, p. 143.
- [4] Finston H.L., Rychtmann A.C., *A New View of Current Acid-base Theories*, John Wiley and Sons, 1982.
- [5] Jensen W.B., *The Lewis Acid-Base Concepts, an overview*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [6] Pearson R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson & Ross Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.
- [7] O'Donnell T.A., *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH Publ. Inc., 1993.
- [8] Gillespie R.J., *Endeavour*, éd. française, 1973, 115, p. 3.
- [9] Olah G.A., Surya Prakash G.K., Sommer J., *Science*, 1979, 206, p. 13.
- [10] Sommer J., Olah G.A., *La Recherche*, 1979, 10, p. 624.
- [11] *Procédés de Transformation*, P. Leprince, coordinateur, Collection « Le Raffinage du Pétrole », tome 3, Éditions Technip, Paris, 1998.
- [12] Le Page J.-F., *Catalyse de Contact*, Collection « Recherches et Témoignages », Éditions Technip, Paris, 1978 ; *Applied Heterogeneous Catalysis*, Éditions Technip, Paris, 1987.
- [13] Weissmermel K., Arpe H.J., *Chimie Organique Industrielle, principaux produits de base et intermédiaires*, Masson, Paris, 1981.
- [14] Song X., Sayari A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1996, 38 (3), p. 329.
- [15] Pârvolescu V., Coman S., Grange P., Pârvolescu V.I., *Appl. Catal. A: General*, 1999, 176, p. 27.
- [16] Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, 95 (3), p. 559.
- [17] Corma A., Garcia H., *Catal. Today*, 1997, 38, p. 257.
- [18] Cheung T.K., d'Itri J.L., Lange F.C., Gates B.C., *Catal. Lett.*, 1995, 31, p. 153.
- [19] Yori J.C., Parera J.M., *Appl. Catal. A: General*, 1996, 147, p. 145.
- [20] Iglesia E., Barton D.G., Soled S.L., Miseso S., Baumgartner J.E., Gates W.E., Fuentes G.A., Meitzner G.D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, 101, p. 533.
- [21] Yori J.C., Luy J.C., Parera J.M., *Catal. Today*, 1989, 5 (4), p. 493.
- [22] Iglesia E., Barton D.G., Biscardi J.A., Gines M.J.L., Soled S.L., *Catal. Today*, 1997, 38, p. 339.
- [23] Lee K.Y., Misono M., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (éds), part A: *General Principles, Methods and Reaction Engineering*, 1997, vol. 1, p. 118.
- [24] Kozhevnikov I.V., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1995, 37 (2), p. 311.
- [25] Arata K., Hino M., *Proceed. 9th Intern. Congr. Catal.*, 1988, vol. 4, p. 1727.
- [26] Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E., *Topics Catal.*, 1998, 6, p. 67.
- [27] Barton D.G., Soled S.L., Meitzner G.D., Fuentes G.A., Iglesia E., *J. Catal.*, 1999, 181, p. 57.
- [28] Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., Iglesia E., *J. Phys. Chem.*, 1999, 103, p. 630.



Christian Marcilly

est directeur de recherche associé, membre de la Direction scientifique de l'IFP, Division cinétique et catalyse*.

* Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
E-mail : christian.marcilly@ifp.fr