

Les catalyseurs

Utilisations actuelles et évolutions prévisibles

Germain Martino et Jean-Paul Boïtiaux

Summary

Present uses and foreseen developments of catalysts

By using catalysts, refining, petrochemical and chemical industries produce many materials and fuels used today. This production is done with optimum yields and limitation of wastes. The global annual market of catalysts in the world is around 10 thousand millions euros.

Mots-clefs

Catalyse, marché, répartition, évolution.

Key-words

Catalysis, market, distribution, evolution.

La catalyse intervient dans l'élaboration de la plupart des produits manufacturés ; quelquefois même plusieurs étapes de leur fabrication font appel à une transformation catalytique. Comme l'illustre la *figure 1*, les procédés catalytiques permettent, à partir d'un nombre limité de sources, de produire de nombreux, sinon l'essentiel des matériaux de synthèse dont l'industrie et les consommateurs ont besoin. Les produits initiaux sont essentiellement les ressources fossiles telles que le gaz, le pétrole brut et le charbon, la biomasse qui est utilisée de plus en plus à des fins non alimentaires, ainsi que l'eau et l'oxygène et l'azote de l'air.

Les procédés du raffinage, de la pétrochimie et de l'industrie du gaz permettent la production de combustibles et de carburants ainsi que des intermédiaires chimiques qui sont transformés en fibres synthétiques par polymérisation, ou en autres molécules réactives par synthèse chimique.

Ces transformations engendrent une consommation mondiale annuelle de catalyseurs d'une valeur de 7 milliards d'euros répartis pour 33 % dans le raffinage, 22 % dans la pétrochimie et le gaz de synthèse et 45 % dans la chimie et les polymères.

L'utilisation de catalyseurs performants permet l'obtention de tous ces produits finis avec de bons rendements, et contribue grandement à une consommation moindre des matières premières et à une pollution réduite. De plus, l'industrie s'est engagée dans une action volontariste de dépollution qui fait un appel important à la catalyse. On peut citer à titre d'exemple la dépollution des centrales électriques par le traitement des fumées, les pots catalytiques automobiles qui concernent non seulement les moteurs à essence mais également les moteurs diesels, et les traitements des eaux résiduaires.

Toutes ces industries peuvent être considérées comme plus ou moins matures. Les secteurs les plus évolutifs sont la lutte contre les pollutions et le recyclage des produits usagés. La destruction de ces derniers, après utilisation, se fait souvent en présence de catalyseurs. Le recours à la catalyse permet une optimisation des transformations, mais aussi de réaliser

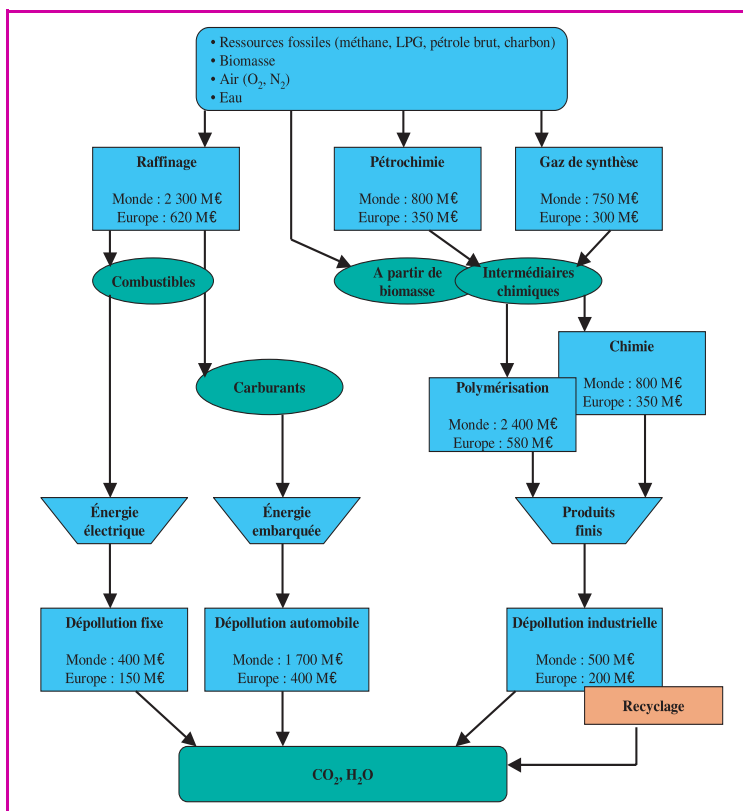


Figure 1 - Utilisation des catalyseurs en Europe et dans le monde (millions d'euros par an).

un contrôle très précis et une limitation de la pollution. C'est ainsi que dès aujourd'hui la catalyse appliquée à la dépollution représente environ 2,6 milliards d'euros, soit 27 à 30 % d'un marché total des catalyseurs proche de 10 milliards d'euros.

Comme l'indique la *figure 1*, la production de nombreux composés obtenus à partir d'un nombre limité de sources aboutit finalement essentiellement à la génération d'eau et de gaz carbonique. La synthèse de la biomasse consomme partiellement le gaz carbonique et régénère de l'oxygène.

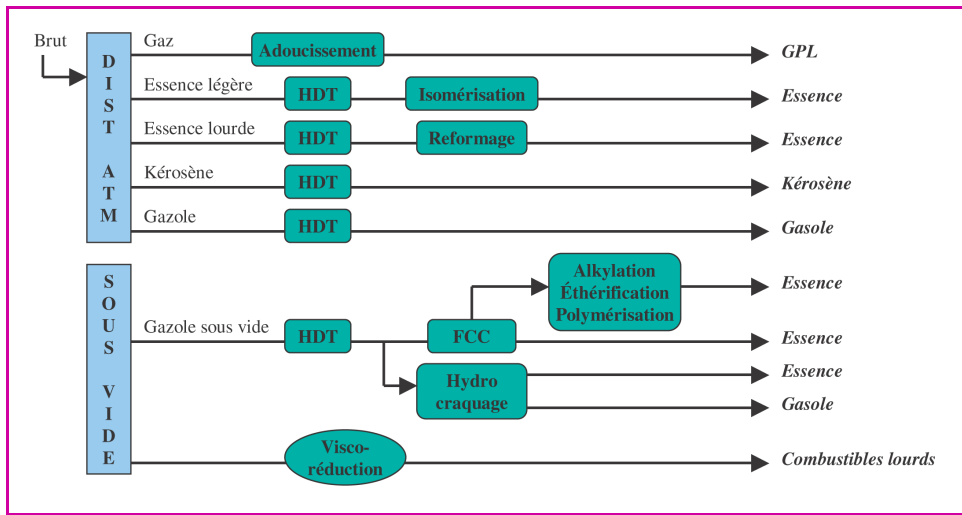


Figure 2 - Schéma d'une raffinerie. HDT : hydrotraitement.

Raffinage : production de combustibles et carburants

Une raffinerie, dont un schéma est donné sur la figure 2, consiste à trier les molécules en fonction de leur masse moléculaire par distillations sous pression atmosphérique et sous vide ; le pétrole brut est séparé en différentes coupes : GPL, essence, kérosène, gasoil, distillat sous vide et résidus. De nombreux procédés catalytiques sont utilisés pour améliorer la qualité de ces coupes ; les hydrotraitements (HdT) appliqués aux essences, aux gasoils atmosphériques et

gasoils sous vide servent à réduire leurs concentrations en soufre et le reformage catalytique ou l'isomérisation permettent d'augmenter l'indice d'octane des essences, d'autres procédés tels que le craquage catalytique ou l'hydrocraquage permettent de produire des quantités d'essence et de gazole supplémentaires.

Les principaux procédés de raffinage utilisateurs de catalyseurs sont indiqués dans le tableau I ; le craquage catalytique (FCC) occupe de façon évidente la première place. Les nouvelles spécifications en soufre des carburants et surtout l'évolution vers une diésélisation du parc automobile rendent le FCC moins attractif et favorise l'hydrocraquage ainsi, bien entendu, que les hydrotraitements qui permettent d'éliminer le soufre.

L'hydrogène sera dans un premier temps couvert par des productions supplémentaires en reformage catalytique pour alimenter les procédés d'hydrotraitement en général, et à terme, de nouvelles sources d'hydrogène seront nécessaires.

Pétrochimie : production d'oléfines et d'aromatiques

Les oléfines les plus recherchées sont l'éthylène, le propylène, les butènes et butadiènes (voir figure 3). L'obtention des coupes C2 à C4, par craquage à la vapeur, s'accompagne de la production d'une petite quantité d'acétyléniques et de dioléfines qu'il est indispensable d'éliminer avant polymérisation. L'hydrogénation, en présence de catalyseurs sélectifs, permet une transformation très poussée des impuretés sans consommation de l'oléfine intéressante à produire ; ces catalyseurs contiennent soit du palladium, soit du nickel.

• Benzène, toluène et xylènes sont obtenus à partir

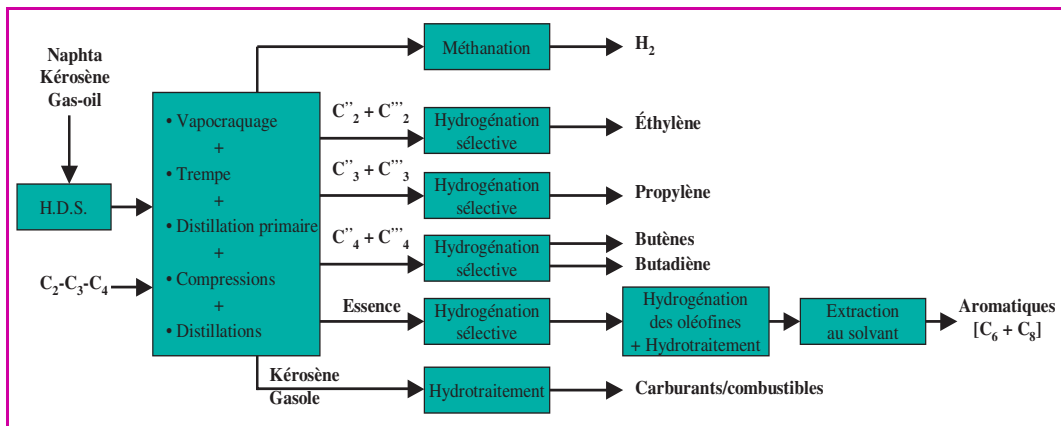


Figure 3 - Schéma d'une raffinerie pétrochimique (vapocraqueur).

Tableau I - Consommation des catalyseurs de raffinage.

Procédé	Type de catalyseur	Coût moyen (€/kg)	Consommation annuelle (tonnes)		Tendance
			Monde	Europe	
FCC	Zéolithes	1,5	500 000	80 000	++
Reforming	Pt/alumine	20,0	6 000	1 000	++
Hydrocraquage	NiMo, NiW sur silice alumine ou zéolithes	12,0	8 000	800	+++
Hydrotraitement	CoMo ou NiMo sur alumine	7,0	100 000	25 000	+++
Alkylation	HF, H ₂ SO ₄	1,36 0,10	250 000 2 500 000	4 500 450 000	+

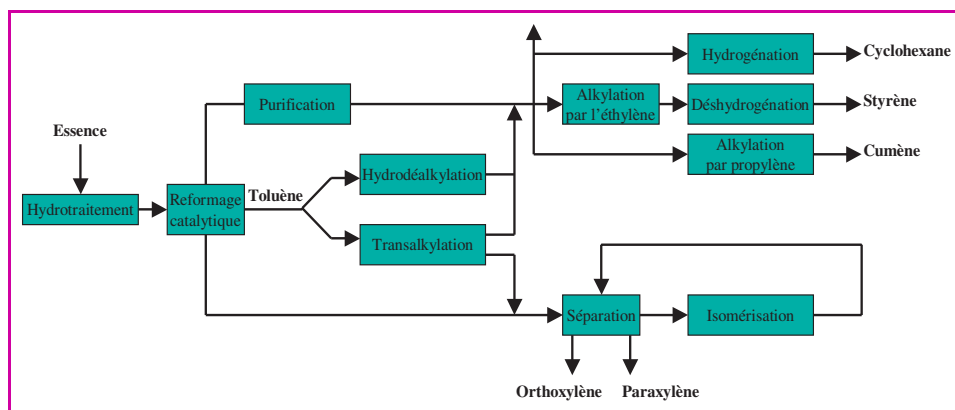


Figure 4 - Production et utilisation des hydrocarbures aromatiques.

de conversion de CO, ainsi que de catalyseurs de synthèse de l'ammoniac et de l'acide nitrique.

Élaboration des produits finis chimiques et élastomères

- L'utilisation des fibres synthétiques s'est généralisée durant la deuxième moitié du XX^e siècle car elles remplaçaient les fibres végétales et animales traditionnelles dont la

production était insuffisante et trop coûteuse pour satisfaire le marché. De plus, les caractéristiques des fibres synthétiques se sont révélées nettement supérieures et ont engendré une demande de recherche très importante pour l'amélioration des catalyseurs de polymérisation. Ces catalyseurs font tous appel à la chimie organométallique et leurs prix varient de 50 à plus de 1 000 €/kg. D'importantes améliorations sur la productivité de ces catalyseurs ont été réalisées et le tonnage mondial de catalyseurs de polymérisation avoisine 90 000 tonnes/an. Parmi eux, ceux conduisant aux polyesters et au polypropylène présentent les plus forts taux de croissance.

Les grands intermédiaires pétrochimiques tels qu'éthylène, propylène ou benzène, toluène, xylènes, sont à leur tour transformés en produits chimiques parmi lesquels on peut citer l'aniline, les phénols, la glycérine, les téréphtalates... Comme l'indique le tableau III, nombre d'étapes de synthèse font appel à des catalyseurs hétérogènes à base de métaux

des essences de vapocraquage après désulfuration poussée ou par reformage catalytique de naphta. Toute une série d'étapes catalytiques consistant à des déshydrogénations, des hydrogénations sélectives et des alkylations de ces aromatiques permettent l'obtention de composés de première importance que sont le cyclohexane, le styrène, le cumène (figure 4). Cette pétrochimie fait appel pour une large part à la catalyse puisque la consommation annuelle de catalyseurs divers avoisine les 150 000 tonnes (tableau II) ; les catalyseurs permettant de transformer les aromatiques (déshydrogénation, isomérisation, alkylation) présentent une probabilité de croissance forte.

Les ressources en gaz naturel sont très importantes et, à côté de sa consommation comme combustible, de nombreuses transformations permettent sa conversion en hydrogène, ammoniac, acide nitrique, formol... Le schéma, présenté figure 5, montre que ces procédés font appel à de nombreux catalyseurs de désulfuration, de vaporeformage,

de conversion de CO, ainsi que de catalyseurs de synthèse de l'ammoniac et de l'acide nitrique.

Tableau II - Consommation des catalyseurs de pétrochimie.

Procédé	Type de catalyseur	Coût moyen (€/kg)	Consommation annuelle (tonnes)		Tendance
			Monde	Europe	
Aromatiques	Zéolithes/AlCl ₃	30/2	40 000	16 000	+++
Hydrogénation	Palladium platine nickel	15	100 000	50 000	+
Déshydrogénation	Platine/oxyde de fer/chromite de cuivre	30	8 000	3 600	++

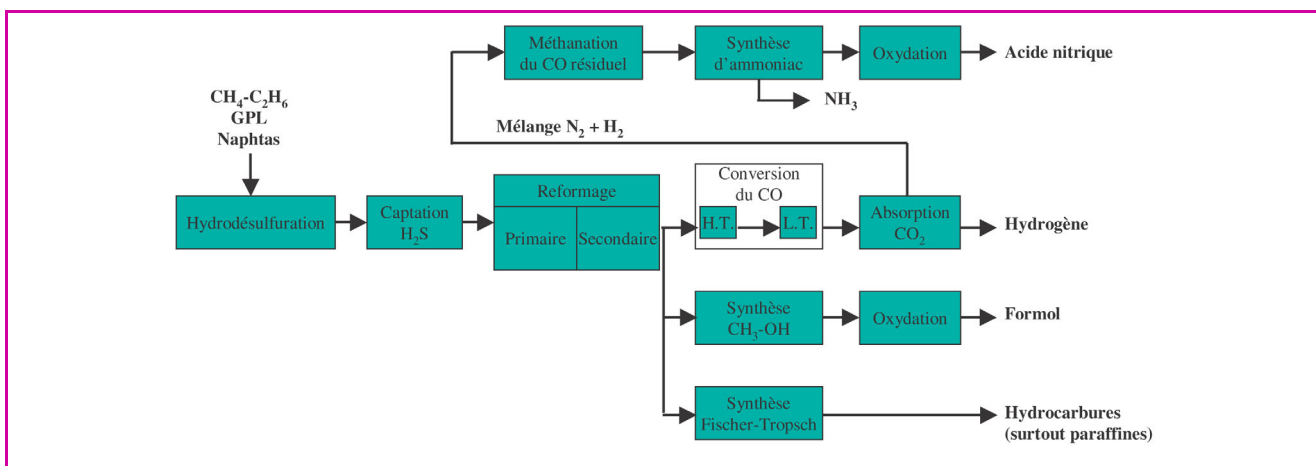


Figure 5 - Production et utilisation du gaz de synthèse.

Tableau III - Principales utilisations des oléfines et aromatiques dans la pétrochimie.

Éthylène	➔ ¹	Oxyde d'éthylène	➔	Éthanolamines	➔➔	Solvants						
	➔ ²	Acétaldéhyde	➔ ³	Acide acétique	➔ ⁴	Anhydride acétique	➔➔	Solvants				
	➔	Sulfate d'éthyle	➔	Éthanol	➔➔		Solvants					
	➔ ⁵	Éthylbenzène	➔ ⁶	Styrène	➔➔		Caoutchouc, plastiques					
	➔ ¹⁴	Polyéthylènes			➔➔		Plastiques					
	➔ ⁷	Dichloroéthane	➔	Chlorure de vinyle	➔➔		Plastiques					
Propylène	➔ ⁸	Acroléine	➔ ⁹	Alcool allylique	➔➔		Résines, explosifs					
	➔	Chlorure d'allyle	➔	Chlorhydrique	➔	Glycérine	➔➔	Résines, explosifs				
	➔ ¹⁰	Alcool isopropylique	➔	Acétone	➔ ¹¹	Bisphénol	➔➔	Résines				
	➔ ¹²	Cumène	➔	Phénol	➔➔		Résines, solvants					
	➔ ¹⁴	Polypropylènes			➔➔		Plastiques, fibres					
	➔	Acrylonitrile			➔➔		Plastiques fibres					
	➔ ¹⁵	Butyraldéhyde	➔ ¹³	Butanol	➔	Éthylhexanol	➔➔	Plastifiants, peintures				
Butadiène Isoprène						➔➔	Caoutchouc					
Butènes	➔	Alcool butylique	➔	Méthyléthylcétone	➔➔		Solvants					
	➔ ¹⁶	Anhydride maléique			➔➔		Résines					
Benzène	➔ ¹⁷	Cyclohexane	➔ ¹⁸	Cyclohexanol	➔ ¹⁹	Acide adipique	➔	Adiponitrile	➔	Hexaméthylènediamine	➔➔	Nylon
	➔	Nitrobenzène	➔	Aniline	➔➔							Colorants
Toluène	➔ ¹⁸	Aldéhyde benzoïque	➔ ¹⁸	Acide benzoïque	➔ ²⁰	Caprolactame	➔➔					Nylon
o-Xylène	➔ ¹⁶	Anhydride phtalique	➔	Diméthylphtalate	➔➔							Résines
p-Xylène	➔ ²¹	Acide téréphtalique	➔	Diméthyltéréphtalate	➔➔							Résines, fibres
¹	Oxyde d'argent		⁸	Oxyde de cuivre - molybdate de bismuth		¹⁵	Cobalt et rhodium carbonyles					
²	Chlorure de palladium et chlorure de cuivre		⁹	Oxydes de magnésium et de zinc		¹⁶	Oxyde de vanadium					
³	Acétate de cobalt, de chrome, de vanadium et de manganèse		¹⁰	Oxyde de tungstène		¹⁷	Nickel supporté, soluble, de Raney					
⁴	Phosphate organique		¹¹	Acide minéral		¹⁸	Cobalt homogène					
⁵	Chlorure d'aluminium		¹²	Chlorure d'aluminium - acide phosphorique		¹⁹	Calcium - vanadium					
⁶	Oxyde de fer modifié		¹³	Nickel de Raney - oxyde de nickel		²⁰	Palladium - hyposulfite de sodium					
⁷	Chlorure ferrique		¹⁴	Ziegler Natta		²¹	Acétate de cobalt et de manganèse					

précieux, palladium et platine, d'oxyde de zinc, de nickel, ainsi que d'acides minéraux et de zéolithes. Certaines transformations font également appel à la catalyse homogène avec des complexes de nickel ou de cobalt. Une mention spéciale peut être accordée à la synthèse chimique et à l'oxydation, les deux types de procédé faisant appel à de nombreux catalyseurs (*tableau IV*).

L'industrie de la chimie va devoir faire face à une évolution importante vers la sélection de procédés limitant fortement les rejets et certaines voies de synthèse, considérées comme non rentables dans le passé, vont sans doute, grâce à ce critère, présenter un regain d'intérêt.

Catalyse de dépollution

La production d'énergie par combustion d'hydrocarbures génère un certain nombre de sous-produits liés aux impuretés (S, N surtout) et à la combustion elle-même.

C'est ainsi que le gaz naturel utilisé dans la génération d'électricité contient des quantités de soufre non négligeables et qu'il est indispensable de récupérer ce soufre sous forme élémentaire au niveau de la production à la sortie des puits ou au niveau de l'utilisation dans les fumées de combustion.

De nouveaux procédés de génération d'électricité font appel à ce qu'il est convenu de nommer cogénération car ils produisent, éventuellement par gazéification, en plus de l'électricité, des gaz de synthèse intéressants. Mais ces gaz sont pollués par du soufre sous forme de mercaptans, de sulfure de carbone et d'acide cyanhydrique. Il est indispensable d'équiper les centrales de catalyseurs d'épuration ; les plus efficaces sont à base de titane et leur utilisation devrait se développer dans les années à venir.

Tous les processus industriels, que ce soient les procédés métallurgiques ou les procédés chimiques, génèrent des fumées contenant des quantités importantes d'oxydes de

Tableau IV - Catalyseurs utilisés dans les synthèses chimiques et les oxydations (35/65 % en valeur et 80/20 % en tonnage). Au total, 800 millions € et 350 000 T/A.

Produit	Catalyseur
Oléfines alpha	Catalyseurs homogènes au nickel, organométalliques divers, platine
Acide téréphtalique et téréphtalates	Acétates de cobalt et de manganèse, palladium
Anhydride phtalique	Oxyde de vanadium
Spécialités chimiques	Nombreuses réactions : platine, rhodium, palladium, acides minéraux
Formol	Cristaux d'argent
Anhydride maléique	Oxydes de vanadium et de molybdène
Acide acétique	Acétates de manganèse, cobalt et cuivre/ rhodium + iode
Aldéhydes oxo	Cobalt et Rhodium carbonyles
Oxyde d'éthylène	Oxyde d'argent
Acétaldéhyde	Chlorures de palladium et de cuivre
Acide nitrique	Toiles de platine rhodium
Acide sulfurique	Oxyde de vanadium
Acrylonitrile	Diéthylamine

à la polymérisation, en passant par la pétrochimie. Ils permettent de produire avec des rendements toujours améliorés un grand nombre des matériaux que nous utilisons aujourd'hui.

C'est ainsi que nous pouvons couvrir l'essentiel de nos besoins à partir de ressources fossiles (charbon, pétrole et gaz), ainsi que de l'eau et des composants de l'air, oxygène et azote. En plus de ces procédés catalytiques de transformation, la dépollution, qu'elle soit fixe ou mobile, a gagné ses lettres de noblesse et représente pas loin du tiers du marché des catalyseurs. Grâce à l'ensemble des procédés catalytiques, il est possible de limiter à la fin du cycle les rejets à l'eau et au gaz carbonique.

On réalise par biocatalyse la conversion du gaz carbonique et la régénération de l'oxygène et le développement de cette méthode ira en s'intensifiant dans les années à venir.

soufre et d'oxydes d'azote. Les législations concernant les sites industriels et la pression des opinions publiques sont telles que le marché de la dépollution industrielle devrait être en fort développement dans les prochaines années.

Les moteurs d'automobiles ont fait d'énormes progrès mais sont encore générateurs d'imbrûlés (hydrocarbures, particules et oxydes d'azote entre autres).

Les constructeurs d'automobiles ont dû militer pour diminuer au maximum les impuretés contenues dans les carburants et ont équipé les pots d'échappement de catalyseurs, non seulement en aval des moteurs à essence, mais également des moteurs diesel. On peut considérer aujourd'hui que ce marché est établi.

Conclusion

Les procédés catalytiques sont d'un usage généralisé dans de nombreuses industries qui vont du raffinage à la chimie et



G. Martino

Germain Martino

est directeur Raffinage Pétrochimie à l'Institut Français du Pétrole*.

Jean-Paul Boïtiaux

est directeur de développement et industrialisation chez Axens**.

* 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92506 Rueil-Malmaison Cedex.
E-mail : germain.martino@ifp.fr

** 89, bd Franklin Roosevelt, 92508 Rueil-Malmaison Cedex.
E-mail : jean-paul.boitiaux@procatalyse.com