Mensuel
numéro
5-6
Mai-Juin 2002

l'actualité chimique

Quoi de neuf en catalyse ?

En collaboration avec l'Institut Français du Pétrole

Édité par la Société Française de Chimie - ISSN 0151 9093

IFP
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE, UN ORGANISME UNIQUE EN EUROPE

▮ UN CENTRE DE RECHERCHE ET DE DÉVELOPPEMENT...

- un des tout premiers centres mondiaux de recherche et développement couvrant l'ensemble de la chaîne des hydrocarbures : exploration, production, raffinage, pétrochimie, moteurs et énergie,
- un portefeuille de 15 300 brevets entretenu par un flux continu d'innovations.

...AU CŒUR DES PRÉOCCUPATIONS INDUSTRIELLES

- une stratégie de partenariat et d'alliances, de la recherche à la validation industrielle,
- une politique internationale de cessions de licences d'équipements, de procédés et de technologies,
- une coopération volontariste avec les PME-PMI,
- un réseau de filiales et participations dans des entreprises parapétrolières, nationales et internationales.

▮ UN CENTRE DE FORMATION

avec l'École du pétrole et des moteurs (ENSPM) qui assure la formation d'ingénieurs, la formation par la recherche et la formation permanente.

▮ UN CENTRE DE DOCUMENTATION

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
1 et 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France
Tél. : 01 47 52 60 00 - Fax : 01 47 52 70 00
www.ifp.fr

l'actualité chimique

RÉDACTION
Rédacteur en chef : Bernard Sillion
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau
Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster : Évelyne Girard
Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, manifestations : Roselyne Messal
Chargés de rubrique : Lydia Bonazzola (Enseignement), Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)
Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gauduel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club des jeunes), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide)
Journaliste stagiaire : Colin Droniou
Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

ÉDITION
Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
E-mail : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr
Directeur de la publication : François Mathey, président de la Société Française de Chimie
Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerktouni 20000 Casablanca (Maroc)
ISSN 0151 9093
Commission paritaire n° 0402 G 75884

DIFFUSION
EDP Sciences S.A. 17, avenue du Hoggar,
PA de Courtaboeuf, BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A
http://www.edpsciences.org
Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 28 84 91
Marketing : Catherine Duval

PUBLICITÉ
Céline Hoarau, EDP Sciences
Tél. : 01 55 42 80 52 - Fax : 01 46 33 21 06
hoarau@edpsciences.org

© SFC 2002 - Tous droits réservés
Dépôt légal : mai-juin 2002
Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2002 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
(11 numéros par an)
Particuliers : France 70 € - Étranger 75 €
Institutions : France 168 € - Étranger 180 €
Membres de la SFC : nous consulter
Abonnement : EDP Sciences
subscribers@edpsciences.org
Prix de vente au numéro : 15,5 €

EDP SCIENCES
sfc société française de chimie

A propos des numéros spéciaux

Comme nous l'avons annoncé en janvier, *L'Actualité Chimique* présente une nouvelle série de numéros spéciaux qui font le point sur l'évolution des disciplines scientifiques.
Lorsque cette idée fut discutée en Comité de rédaction, la division Catalyse se montra la plus « réactive » et la plus rapide (est-ce bien étonnant ?) pour amorcer le cycle des rédactions.

A la réflexion, il est normal que la catalyse soit le premier sujet qui fasse l'objet d'une mise au point d'actualisation. L'implication de cette discipline dans le développement industriel est fondamental. C'est la raison pour laquelle ce numéro a été réalisé en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole. En outre, si l'on se projette dans le futur, une chimie durable ne prendra réellement corps que sur la base de réactions contrôlées par une catalyse spécifique.
Comme le font remarquer les coordonnateurs Jean-François Lambert et Élisabeth Bordes-Richard, ce numéro ne peut être exhaustif, mais nous pensons cependant qu'il apportera à tous les autres collègues des autres disciplines et aux enseignants une vue claire et précise sur l'état des lieux dans le domaine.
Merci aux coordonnateurs et aux auteurs.

Vous aurez remarqué que ce numéro est celui de mai, mais aussi celui de juin. Pourquoi ?
L'augmentation du nombre de pages, indispensable pour couvrir tous les aspects souhaitables dans un numéro spécial, se traduit par un coût que ni la SFC, ni EDP Sciences ne peuvent actuellement supporter à raison de 11 numéros par an.
La conséquence est que nous serons obligés, dans un proche avenir, d'augmenter le tarif des abonnements et de le dissocier totalement de la cotisation SFC pour maintenir la revue à son niveau actuel. Nous aurons l'occasion de revenir avec plus de détails sur ce point.

Le numéro spécial de mars

« Les matériaux : du fondamental aux applications » a été conçu dans le cadre d'une réflexion entre la Société Française de Métallurgie et de Matériaux (SF2M) et la Société Française de Chimie (SFC).

Lors de la mise en page de ce numéro, le rôle de la SF2M n'a pas été mentionné.

La rédaction s'en excuse auprès de la SF2M et de nos lecteurs.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Couverture : *illustrations Marine Couderc ©. D.R.*
Index des annonceurs : p. 128.

Sommaire

Éditorial 1

A propos des numéros spéciaux, par **B. Sillion** 1

Quoi de neuf en catalyse 4-122

Informations générales 123

Livres et médias 124

Manifestations 126

Activités de la SFC 127

Spécialistes en Catalyseurs

Matériaux | **Applications**

Oxydation sélective

Poudre métallique de Mo
ADM, AHM, MoO3, Acide tungstique, AMT
Acide perrhénique, Oxalates de Nb et Ta
AMPERKAT OK

- *Synthèse de l'oxyde de propylène, ammoxidation par ex. du propylène (synthèse de l'acrylonitrile)*
- *Oxydation du méthanol sur FeMo (production de formaldéhyde)*
- *DeNOx*
- *Production de THF*
- *Production d'acide acrylique*

Raffinage du pétrole

Acide perrhénique
APR, ADM, MoO3, AMT

- *Reformage*
- *Hydrotraitement*
- *Hydrocraquage*

Hydrogénation Déshydrogénation

AMPERKAT SK
AMPERKAT OK

- *Conversion du dinitrotoluène en diamine de toluène*
- *Conversion du dextrose en sorbitol*
- *Produits chimiques purs*

H.C. Starck GmbH
P.O. Box 2540 - 38615 Goslar / Allemagne
Phone: +49 / 5321 / 751 - 3245
Fax +49 / 5321 / 751 - 4245
regina.kremkow.rk@hcstarck.de

A Bayer Company

H.C. Starck, Bureau de Liaison France
49 -51, Quai de Dion Bouton
92815 Puteaux Cedex
Phone: +33 / 1 / 49 06 58 13
Fax: +33 / 1 / 49 06 58 16
herve.rousseau.hr@borchers.fr

www.hcstarck.com

H.C. Starck HCST
Engineered Material Solutions

Quoi de neuf en catalyse ?

Introduction 4

Qu'est-ce que la catalyse ?, par **J.-F. Lambert** et **E. Bordes-Richard** 4
La catalyse : quelques textes qui en jalonnent l'histoire, par **M. Blondel-Mégrelis** 5

Aspects économiques 7

Les catalyseurs : utilisations actuelles et évolutions prévisibles, par **G. Martino** et **J.-P. Boîtiaux** 7

Aspects appliqués : les procédés industriels 12

La désulfuration catalytique à l'hydrogène des carburants automobiles, par **M. Breysse** et **S. Kasztelan** 12
Le raffinage du pétrole brut. Produire de l'essence grâce au reformage catalytique, par **C. Travers** et **O. Clause** 16
Catalyse et dépollution. Développements récents des procédés de traitement catalytique des oxydes d'azote et des composés organiques volatils, par **P. Granger**, **L. Leclercq** et **G. Leclercq** 21
La catalyse pour l'énergie : pile à combustible, combustion catalytique, par **J. Barbier**, **J.-M. Léger** et **C. Lunot** 26
Conversion chimique du gaz naturel : l'état de l'art, par **A. Kiennemann** et **P. Courty** 31
Les défis en catalyse hétérogène d'oxydation, par **E. Bordes-Richard** 38
Catalyse homogène d'oxydation : quelques aspects des réactions industrielles et des nouveaux systèmes, par **J.-M. Brégeault** et **F. Launay** 45
Catalyse de polymérisation : les métallocènes et au-delà, par **R. Spitz** et **C. Boisson** 54
Applications industrielles récentes de la catalyse homogène : exemples choisis, par **J.-F. Carpentier** et **M. Bulliard** 59
Réacteurs catalytiques : nouvelles technologies pour une chimie moderne, par **E. Bordes-Richard**, **D. Vanhove**, **Y. Schuurman**, **C. Mirodatos**, **S. Miachon**, **J.-A. Dalmon** et **D. Schweich** 64

Aspects fondamentaux 73

La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, par **P. Sautet** 73
Une approche « réactivité » de la cinétique des réactions en catalyse, par **G. Djéga-Mariadassou** 76
Synthèses asymétriques, par **F. Agbossou-Niedercorn** 80
La catalyse biphasique, par **H. Olivier-Bourbigou** 86
La chimie organométallique de surface : une vision moléculaire de la catalyse hétérogène, par **F. Lefebvre**, **J.-P. Candy** et **J.-M. Basset** 91

Les matériaux catalytiques 101

Contrôle de la porosité : des micro- aux mésoporeux, par **F. Fajula** et **F. Di Renzo** 101
Acides et superacides pour la catalyse, par **C. Marcilly** 106
Nouveaux matériaux à caractère basique pour la catalyse hétérogène, par **J.-P. Besse, D. Brunel, P. Massiani** et **D. Tichit** 111
Chimie interfaciale et préparation des catalyseurs supportés, par **J.-F. Lambert** et **M. Che** 116

Enseignement 121

L'enseignement de la catalyse en France, par **G. Djéga-Mariadassou** et **C. Travers** 121

Qu'est-ce que la catalyse ?

Le terme de « catalyseur » a intégré le langage commun, où il désigne un individu, un événement ou une action déterminante, orientant les énergies vers un but qui n'aurait pas pu être atteint en son absence. Cette acception capture assez bien l'intuition scientifique de base : dès la fin du XVIIIe siècle, on connaît des situations où une faible quantité de substance « étrangère » à la réaction chimique lui permet pourtant de se faire mieux, plus rapidement, dans des conditions où autrement elle resterait « bloquée ». Aujourd'hui, on apprend aux étudiants que le catalyseur agit sans modifier la thermodynamique de réaction : il en accélère par contre la cinétique en offrant un chemin réactionnel privilégié, caractérisé par une énergie d'activation plus faible.

Comment le catalyseur agit-il ? La question est difficile, ne serait-ce qu'en raison des faibles quantités de catalyseur généralement utilisées. Pour ouvrir un nouveau chemin réactionnel, il doit bien interagir avec les réactifs, mais cette interaction ne concerne à tout moment qu'une petite fraction de ceux-ci, et de plus elle n'est pas durable, car comme on le sait, le catalyseur est ensuite régénéré dans son état initial (c'est la notion de « cycle catalytique »).

Il n'est donc pas surprenant qu'on ait su utiliser la catalyse, et souvent avec une grande efficacité, avant d'en comprendre le mécanisme au niveau fondamental. La première partie de ce numéro présente quelques grands procédés industriels catalytiques, liés à la transformation des matières premières (raffinage, gaz de synthèse), au contrôle de la pollution (combustion propre, pots catalytiques...), ou à des transformations plus sélectives (oxydations ménagées, polymérisations, chimie fine...). Le lecteur s'en rendra compte : notre économie, notre organisation sociale même, ne pourraient pas fonctionner sous leur forme actuelle sans catalyseurs.

Beaucoup de ces procédés peuvent être considérés comme arrivés à maturité. Alors, quoi de neuf du côté des procédés ? Après avoir été surtout associée à la production de composés énergétiques, de grands intermédiaires, de polymères, etc., voici que la catalyse est intimement liée à la nouvelle notion de développement durable avec des avancées significatives en protection de l'environnement et en prévention des pollutions, en « économie d'atomes » par la diminution des rejets non valorisables et donc en sûreté des installations (chimies fine et organique), et jusque dans la chimie du vivant avec l'aide au développement de médicaments par catalyse asymétrique. L'attribution du Prix Nobel de chimie 2001 à trois des « pères » de la catalyse asymétrique est d'ailleurs symptomatique de cette évolution.

Et du côté des outils et des concepts ? Les applications de la chimie théorique à la catalyse de surface, les nouveaux réacteurs, la cinétique hétérogène, les milieux non conventionnels (sels fondus, catalyse biphasique), les nouveaux matériaux (catalyseurs solides acides et basiques, micro- et mésoporeux) et procédés de synthèse, constituent quelques-uns des développements visant à comprendre les phénomènes catalytiques à l'échelle moléculaire, à améliorer la conception des catalyseurs et à en découvrir de nouveaux. Le caractère pluridisciplinaire de la catalyse est ici évident : elle fait appel à tous les types de chimie (chimie de coordination, organique et organométallique notamment, pour comprendre l'agencement local des atomes constituant le site actif), au génie chimique, à toutes les spectroscopies et à certains domaines de la physique (physique du solide, nécessaire pour comprendre des phénomènes non locaux comme certains transferts d'électrons, physique des surfaces pour concevoir et caractériser des catalyseurs modèles).

De plus en plus l'intégration des informations moléculaires fait des catalyseurs des objets de haute technologie. La subdivision classique entre catalyse homogène (réactifs, produits, catalyseurs et solvant font partie de la même phase) et hétérogène (le catalyseur constitue une phase séparée, en général solide, la réaction se produisant à sa surface) perd de sa rigidité, que des « sites catalytiques préfabriqués » soient déposés sur une surface (COMS), ou que l'on commence à réaliser le degré de structuration du matériau induit par des procédures de synthèse plus classiques. Les progrès récents, on le verra, permettent d'envisager de passer du stade d'une explication *a posteriori* des procédés qui fonctionnent, à un stade prédictif, celui d'une fabrication « sur mesure » du catalyseur pour une application bien définie.

Ce numéro spécial est né de l'envie de la division Catalyse de la SFC de présenter un ensemble de contributions représentant un « instantané » de la communauté catalytique française et de ses préoccupations. Il ne se veut pas exhaustif ; ainsi, tout le domaine de la catalyse enzymatique, province des biochimistes, a été laissé de côté, mais sera développé très prochainement dans la revue. Des procédés, des thèmes de recherche importants mais ayant fait l'objet d'articles récents dans *L'Actualité Chimique*, ont aussi été omis. Nous avons tenté de donner voix au chapitre aux principales écoles, aux points de vue complémentaires sur ce domaine si divers. Dans le cadre restreint d'un numéro de *L'Act. Chim.*, cela nous a obligé à écarter de nombreux sujets potentiellement intéressants ; nous espérons que les collègues qui n'ont pu s'exprimer dans le cadre de ce volume auront à cœur de « rectifier le tir » en soumettant leurs contributions dans de prochains numéros. Au passage, signalons au lecteur que la division Catalyse a créé et maintient sur le site Internet de la SFC des « fiches catalyse » faisant le point sur des problèmes ponctuels, techniques ou des procédés.

Jean-François Lambert
et Élisabeth Bordes-Richard, coordinateurs

La catalyse

Quelques textes qui en jalonnent l'histoire

Marika Blondel-Mégrelis

« *J'ai réussi à montrer de la manière la plus brillante la réaction de la poussière de platine sur le gaz hydrogène... Lorsque, dans cette expérience, le courant du gaz est rapide, il s'enflamme, surtout si dans le granulomètre il est mêlé avec un peu d'air : c'est un phénomène vraiment surprenant pour l'observateur attentif qui le voit se produire par une réaction purement dynamique entre deux sortes de matière, dont l'une est la plus légère et l'autre la plus pesante parmi les corps connus. Je ne dois pas oublier de dire que j'ai déjà tiré parti de cette découverte pour l'établissement d'un nouveau briquet et la construction d'une lampe particulière...*
Parmi les autres métaux que j'ai essayés jusqu'à présent, je n'ai trouvé que le nickel... qui ait la propriété de transformer le mélange d'hydrogène et d'oxygène en eau, mais cela n'a lieu que très lentement. »
M. Doebereiner, Propriétés nouvelles et remarquables reconnues au sous-oxide de platine, au sulfure oxidé et à la poussière du même métal, *Ann. Chim.*, **1823**, *23*, p. 91.

« *Il s'ensuit donc des faits rapportés que l'alcool en présence d'acide sulfurique à une température d'environ 140° se divise en éther et en eau. Les décompositions et les combinaisons qui se produisent de cette façon sont très fréquentes ; nous les nommerons décompositions et combinaisons par contact. Le plus bel exemple est celui de l'eau oxygénée ; la moindre trace de peroxyde de manganèse, d'or, d'argent, ou d'une autre substance, provoque sa décomposition en eau et oxygène qui se produit sans que ces corps subissent la moindre modification.* »
E. Mitscherlich, Ueber die Aetherbildung, *Pogg. Ann.*, **1834**, *31*, p. 273.

« *Tout bien considéré, la théorie que Mitscherlich a établie sur la formation de l'éther me semble être la bonne. Il se manifeste ici une nouvelle force à laquelle nous devons être très attentifs. Il me paraît tout à fait vraisemblable que cette force joue, dans la nature vivante, un rôle essentiel, et que les nombreuses transformations qui se produisent dans les organes de sécrétion des animaux et des plantes sont exclusivement dues à ce que les parois internes de leurs vaisseaux sont tapissées de substances qui provoquent la conversion des liquides qui circulent. Car il ne se passe rien qui pourrait produire, à proprement parler, une action chimique. Grâce à cette idée, on jette quelque lumière sur ces questions obscures. J'ai cherché à établir cette idée dans la nouvelle édition de mon* Traité. *J'appelle la nouvelle force (qu'elle soit ce que l'on veut), force catalytique des corps, et la décomposition par la force catalytique, par exemple celle du sucre par l'eau et le ferment, catalyse, ce qui me semble convenir car c'est un pendant à analyse qui est le résultat de l'affinité.* »
Lettre de **Berzélius** à Liebig, Stockholm, 10 avril **1835**.

« *Tu sais qu'un grand nombre de chimistes se sont complètement mépris sur ce que tu as dit concernant la catalyse, qu'ils ont métamorphosé ta manière de voir les choses en une force particulière, différente de l'affinité et semblable à la force électrique ou magnétique. Dans le fond, tu voulais seulement relever et décrire un groupe de phénomènes singuliers, différents des autres phénomènes chimiques, et réunir une famille de phénomènes analogues, dont la cause dépend d'une activité différente de celle qui est la cause de la décomposition d'un sel. C'est du moins ainsi que je t'ai compris et c'est dans ce sens que je me suis exprimé dans mon livre contre la force catalytique comprise comme une force existant en soi. J'espère bien que nous partageons le même point de vue.* »
Lettre de **Liebig** à Berzélius, Giessen, 3 septembre **1840**.

« *Berzélius appelle cette force, force catalytique, de la même façon que l'on parle de force d'adhésion, de force de vaporisation, etc., et désigne ainsi une force dont l'activité consiste à décomposer des combinaisons chimiques, et qui est particulière aux diverses substances qui ne se modifient pas chimiquement dans ces réactions. Parce qu'il ne veut rien faire d'autre que décrire le déroulement de la réaction, l'auteur a nommé ces substances, substances de contact, et le processus lui-même, décomposition ou combinaison chimique par contact.* »
E. Mitscherlich, Chemische Zersetzung und Verbindung, *Berl. Akad. Ber.*, **1841**, *396*.

« *J'ai fait connaître la possibilité d'obtenir artificiellement et à volonté de l'acide nitrique et par conséquent des nitrates sans avoir recours au procédé lent de la nitrification... On peut dire avec assurance que la connaissance des faits que j'ai constatés est de nature à tranquilliser complètement le pays sur les difficultés ou même l'impossibilité de se procurer du salpêtre en quantité suffisante dans le cas d'une guerre maritime, et à faire abandonner totalement le mode ancien d'approvisionnement de salpêtre pour les besoins de l'état.* [...]
Ce moyen d'action qui produit des combinaisons si nombreuses, des transformations si variées, donnera naissance à des produits nouveaux ; il deviendra pour le chimiste aussi utile et d'une application presqu'aussi générale que la chaleur et l'électricité. »
F. Kuhlmann, Note sur plusieurs réactions nouvelles déterminées par l'éponge de platine, *CR*, **1838**, *7*, p. 1110.

« *Nous avons fait agir l'éthylène sur le nickel obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène... Le gaz recueilli... est du méthane sensiblement pur...*
L'année dernière, MM. Moissan et Moureu ont observé une réaction analogue fournie par l'acétylène sur les divers métaux réduits : fer, nickel, cobalt, et aussi sur la mousse de platine, et ils ont attribué la cause à une action purement physique, due à l'absorption du gaz par le métal poreux : la chaleur qui en résulte suffit pour déterminer

l'incandescence de la masse et décomposer le gaz endothermique (sic).
Cette explication ne peut être admise pour le cas actuel, puisque le nickel est seul actif, qu'il l'est encore quand il a été chauffé au rouge… »
P. Sabatier, Action du nickel sur l'éthylène, *CR*, **1897**, *124*, p. 617.

« *La théorie de la catalyse par les réactions intermédiaires a le défaut de s'appuyer quelques fois sur la considération de composés hypothétiques ; mais en dehors d'elle, il est impossible de donner une explication générale des actions catalytiques. En ce qui me concerne, cette explication par des combinaisons temporaires instables a été le phare directeur de tous mes travaux sur la catalyse : sa lueur s'éteindra peut-être dans l'avenir, parce que des clartés encore insoupçonnées se lèveront plus puissantes dans le champ mieux défriché de nos connaissances chimiques. Actuellement telle qu'elle est, malgré ses imperfections et ses lacunes, la théorie nous paraît bonne parce qu'elle est féconde et permet de prévoir utilement des réactions.* »
P. Sabatier, *La Catalyse en Chimie Organique*, **1913**.

« *Dans une réaction chimique hétérogène, l'activité d'une surface dépend en général de la nature, de l'arrangement et de la distance entre les atomes qui constituent la couche superficielle. Les atomes formant la seconde couche sous la surface n'ont d'importance que dans la mesure où ils déterminent l'arrangement des atomes superficiels.* »
I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1916**, *38*, p. 2286.

« *Les forces responsables de l'adsorption sont typiquement chimiques et présentent, en qualité et en intensité, toutes les grandes différences caractéristiques des forces chimiques.* »
I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glas, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1918**, *40*, p. 1401.

« *La catalyse est le plus souvent attribuée à la formation de composés intermédiaires instables. L'adsorption des gaz par les parois solides a reçu une explication de même nature. Les couches de passage sont de plus en plus étudiées comme des couches orientées, cristallines, donc de structure discontinue. Ces couches renferment des composés dont nous cherchons à écrire les formules chimiques, qui ont une chaleur de formation moléculaire et une tension de dissociation bien déterminées. Le caractère essentiel de toutes ces conceptions est de s'appuyer, à l'inverse des précédentes (à savoir les doctrines physiques qui supposent la continuité des forces agissant entre les différents points de la matière), sur la discontinuité de la matière et de ne rien supposer sur la continuité des forces.* »
J. Duclaux, L'adsorption en relation avec la catalyse et les actions enzymatiques, *2e conseil de Chimie Solvay*, avril **1925**, p. 631.

« *… En présence de l'envahissement de plusieurs chapitres de la chimie par la physique, il faut saluer avec joie dans un auditoire de chimistes les réactions de ces derniers s'efforçant de conquérir des domaines admis comme appartenant à la physique.* »
M. Briner (Professeur à la faculté des sciences de Genève), Discussion suivant la conférence précédente, **1925**.

Marika Blondel-Mégrelis
est présidente du Club Histoire de la chimie*.

* 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
E-mail : marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

« *Ne sais-tu donc pas que les ânes qui écrivent des livres en Allemagne, s'emparent de son idée (celle de Berzélius, concernant la catalyse) sans la vérifier et vont la mettre dans la tête de nos enfants parce qu'elle va dans le sens de la facilité et encourage à la paresse.* »
Lettre de **Liebig** à Wöhler, Giessen, 2 juin **1837**.

Les catalyseurs

Utilisations actuelles et évolutions prévisibles

Germain Martino et Jean-Paul Boîtiaux

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.

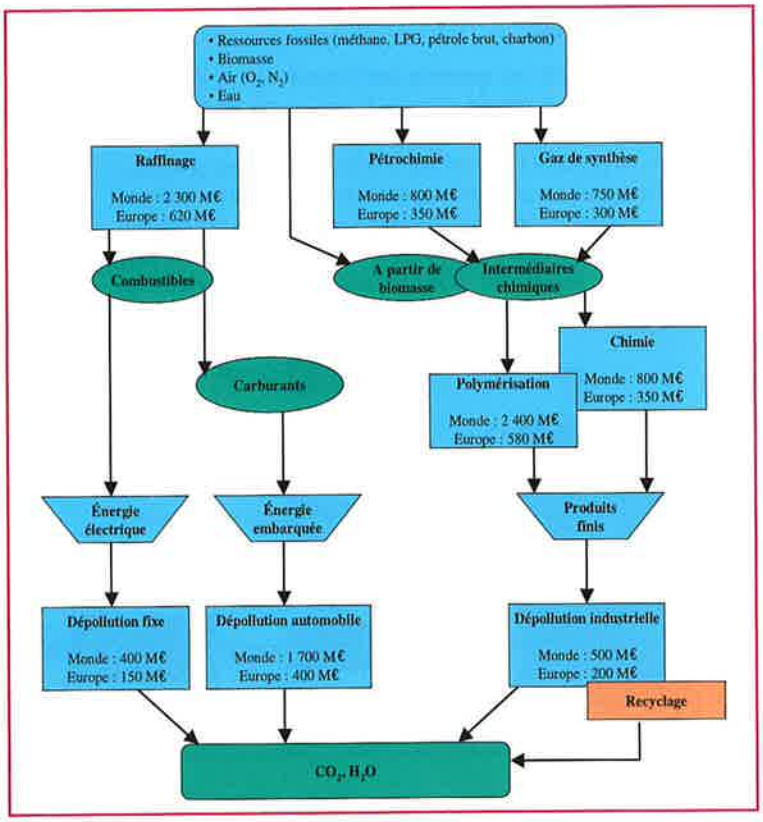


Figure 1 - Utilisation des catalyseurs en Europe et dans le monde (millions d'euros par an).

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 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.

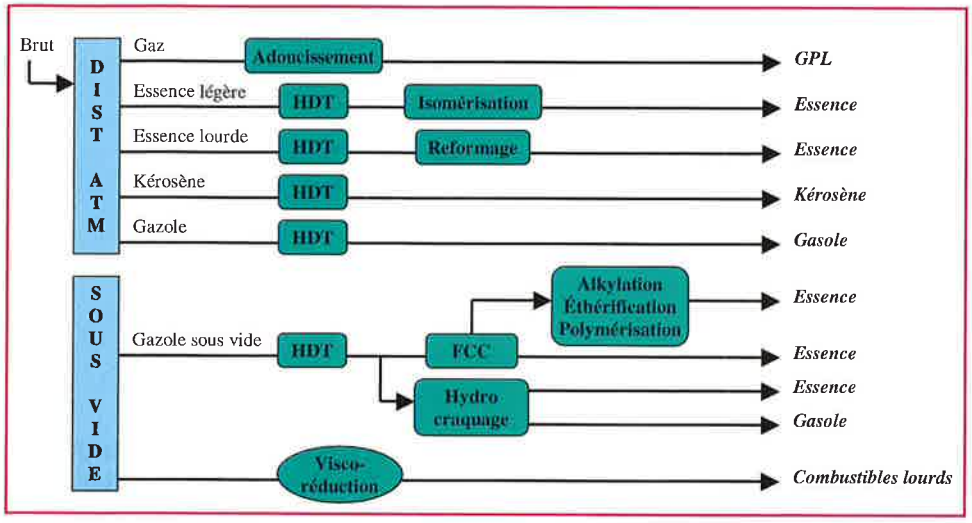


Figure 2 - Schéma d'une raffinerie. HDT : hydrotraitement.

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

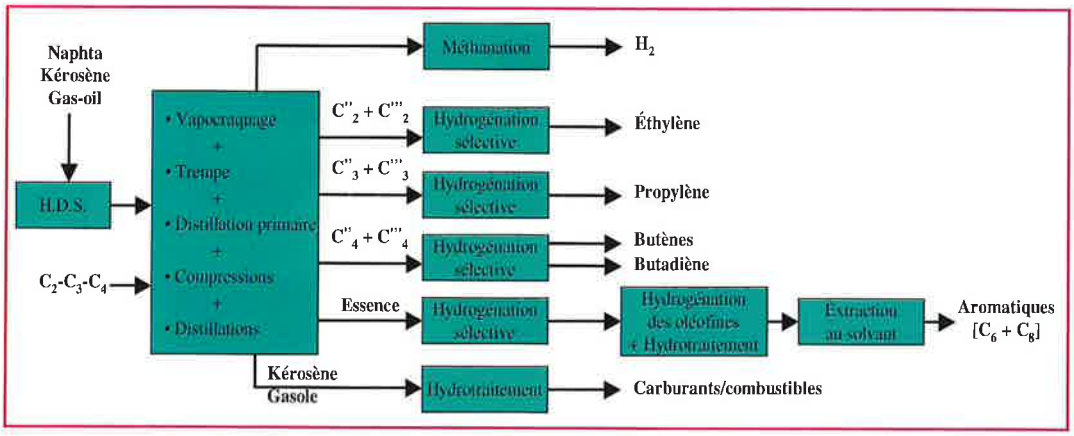


Figure 3 - Schéma d'une raffinerie pétrochimique (vapocraqueur).

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_2SO_4	1,36 0,10	250 000 2 500 000	4 500 450 000	+

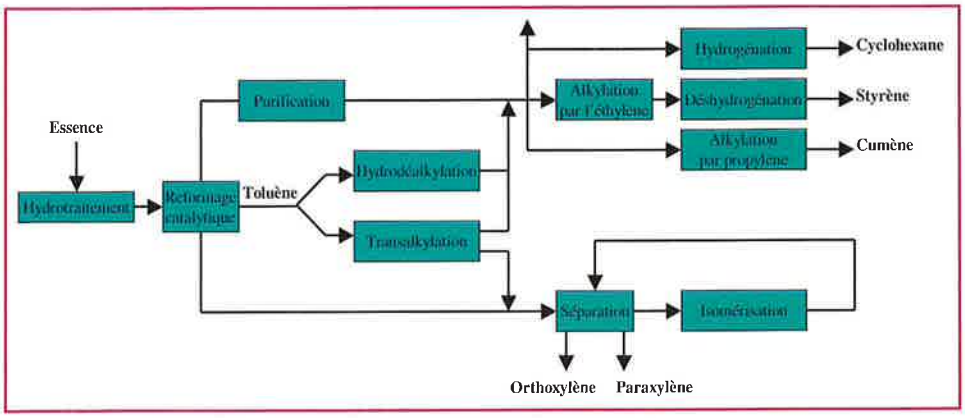


Figure 4 - Production et utilisation des hydrocarbures aromatiques.

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.

Élaboration des produits finis chimiques et élastomères

• L'utilisation des fibres synthétiques s'est généralisée durant la deuxième moitié du XXe 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

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	++

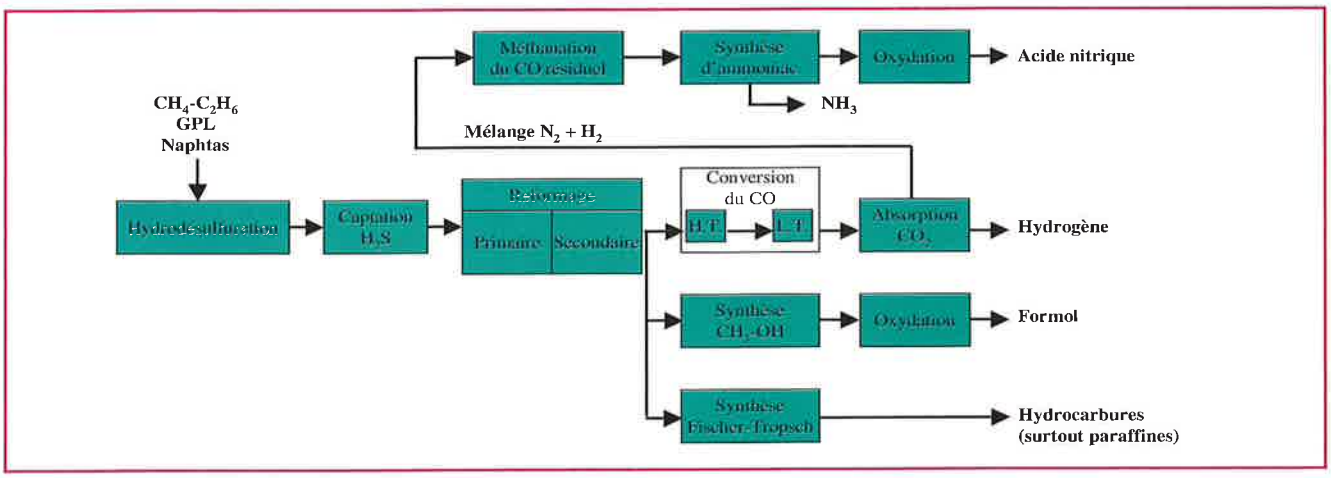


Figure 5 - Production et utilisation du gaz de synthèse.

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	➡	Chlorhydrine	➡	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 Isopropène							➡➡	**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 benzoique	➡[18]	Acide benzoique	➡[20]	Caprolactame	➡➡	**Nylon**
o-Xylène	➡[16]	Anhydride phtalique	➡	Diméthylphtalate			➡➡	**Résines**
p-Xylène	➡[21]	Acide téréphtalique	➡	Diméthyltéréphtalate			➡➡	**Résines, fibres**

[1] Oxyde d'argent
[2] Chlorure de palladium et chlorure de cuivre
[3] Acétate de cobalt, de chrome, de vanadium et de manganèse
[4] Phosphate organique
[5] Chlorure d'aluminium
[6] Oxyde de fer modifié
[7] Chlorure ferrique
[8] Oxyde de cuivre - molybdate de bismuth
[9] Oxydes de magnésium et de zinc
[10] Oxyde de tungstène
[11] Acide minéral
[12] Chlorure d'aluminium - acide phosphorique
[13] Nickel de Raney - oxyde de nickel
[14] Ziegler Natta
[15] Cobalt et rhodium carbonyles
[16] Oxyde de vanadium
[17] Nickel supporté, soluble, de Raney
[18] Cobalt homogène
[19] Calcium - vanadium
[20] Palladium - hyposulfite de sodium
[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

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 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.

G. Martino

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

Jean-Paul Boîtiaux
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

La désulfuration catalytique à l'hydrogène des carburants automobiles

Michèle Breysse et Slavik Kasztelan

Summary **Catalytic hydrodesulfurization of automotive fuels**
The need to eliminate sulfur from fuels is presenting the oil industry with increasing challenges as severe environmental norms are imposed in developed countries. The mechanisms of hydrodesulfurization (HDS) reactions are well understood and current effort is aimed at molecular-level characterization of HDS catalysts, most often supported Co-Mo sulfides, by a combination of bulk and surface sensitive techniques with computer modeling. New developments of reactors technology are also promising for HDS optimization.

Mots-clés **Hydrodésulfuration, Co-MoS_2, modélisation moléculaire, technologie des réacteurs.**
Key-words **Hydrodesulfurization, Co-MoS_2, molecular modeling, reactors technology.**

L'hydrodésulfuration : un outil de protection de l'environnement

Le soufre est présent en quantité importante dans les pétroles bruts sous la forme de divers composés hétéroatomiques dont la nature et la concentration (1 à 4 %) dépendent fortement de leur origine géographique. Depuis la seconde guerre mondiale, l'industrie du raffinage s'est préoccupée de l'élimination du soufre des coupes pétrolières. Cette désulfuration est indispensable pour permettre l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles (platine) dans certains procédés du raffinage comme le reformage catalytique, procédé majeur de production d'essence à haut indice d'octane. Aujourd'hui, une désulfuration encore plus poussée, étendue à toutes les bases pour carburants (essence, kérosène, gazole) et aux combustibles (fioul domestique, fioul lourd) est nécessaire pour répondre aux exigences de limitation de la pollution : elle permet, pour les carburants, un bon fonctionnement des dispositifs de purification des gaz d'échappement visant à l'élimination des rejets (imbrûlés, CO, SO_x, NO_x) et, pour les combustibles, une réduction de la formation d'oxydes de soufre.

Des limitations de plus en plus sévères des concentrations de composés soufrés dans les carburants automobiles ont été appliquées depuis plus de deux décennies, en particulier dans l'Union Européenne. A l'heure actuelle, les carburants ne contiennent déjà plus qu'une faible quantité de soufre résiduel (150 à 350 ppm en poids). Ces limitations ne feront que s'accentuer dans le futur, avec l'objectif d'atteindre une teneur de 10 ppm en poids de soufre dans l'essence et le gazole comme l'indique le *tableau I*.

L'élimination du soufre est réalisée dans la raffinerie par traitement à l'hydrogène de la coupe pétrolière en présence de catalyseurs solides à base de sulfure de molybdène. Ce traitement à l'hydrogène ou hydrodésulfuration fait partie des procédés d'hydrotraitement qui visent à purifier les coupes pétrolières en réduisant la teneur en soufre, mais également en azote (hydrodésazotation), parfois en oxygène (hydrodéoxygénation) et dans le cas des coupes pétrolières lourdes, en métaux (hydrodémétallisation). Ces procédés permettent de traiter toutes les coupes, de l'essence légère au résidu sous vide, dans des conditions variables selon la nature de la charge : pressions d'hydrogène variant de 10 à plus de 200 bars, températures de réaction de 250 à 450 °C, volumes de catalyseurs de 10 à 1 000 m^3. La capacité mondiale d'hydrotraitement s'élève actuellement à environ 1 Gt/an de charge pétrolière pour environ 2 000 unités, et la consommation annuelle de catalyseur à 100 000 t/an.

Pour réduire la teneur en soufre dans les carburants jusqu'aux concentrations très faibles exigées, plusieurs solutions sont possibles. Par exemple, pour diminuer la teneur en soufre d'un gazole de 500 à 10 ppm de S, il faut :
- soit augmenter considérablement l'activité des catalyseurs, de 4 à 5 fois par rapport aux catalyseurs actuels, ce qui correspond à des taux de conversion très élevés (supérieurs à 99,9 % dans le cas de beaucoup de gazoles) ;
- soit augmenter la sévérité du procédé, en particulier la pression d'hydrogène (entre 1,5 et 2 fois) ;
- ou par une meilleure connaissance des réactions dans les conditions du réacteur industriel, utiliser judicieusement des associations nouvelles de catalyseurs, des designs évolués de procédés et de réacteurs, des synergies avec d'autres approches non catalytiques.

L'option d'augmenter la sévérité du procédé est efficace mais coûteuse pour le raffineur car elle conduit à construire de nouvelles unités à haute pression d'hydrogène, et donc à augmenter la consommation en hydrogène dont la disponibilité est maintenant très limitée. La construction d'unités de production d'hydrogène est elle-même un investissement très lourd, sans compter l'accroissement de la formation de CO_2 qui en résulte.

Tableau I - Teneurs maximales (en ppm S) admises dans l'essence et le gazole dans l'Union Européenne.

	Avant 1996	1996	2000	2005	2008 ?
Essence, ppm S	350	350	150	50	10
Taux HDS, %	42	42	75	91,7	98,3
Gazole, ppm S	2 000	500	350	50	10
Taux HDS, %	83	96	97,1	99,6	99,9

Cet ensemble de motivations et de contraintes a conduit à une intense activité de recherche dans l'industrie et le monde académique, quelquefois en partenariat : cela s'est fait en France dans un consortium associant des laboratoires du CNRS à l'IFP, aux raffineurs Elf et Total (maintenant TotalFinaElf), et à Procatalyse (maintenant Axens). Ces activités de recherche portent sur différents aspects : une meilleure connaissance des composés soufrés présents dans les coupes pétrolières, de leurs réactivités et de leurs mécanismes de désulfuration, l'amélioration ou la découverte de nouveaux catalyseurs à base de sulfures ou de métaux nobles, l'optimisation des procédés (écoulements des fluides, schéma de procédé), etc.

Les réactions

L'identification des composés soufrés présents dans les essences et les gazoles et l'étude de leur mode de dégradation revêtent une importance particulière : il s'agit en effet de composés à l'état de traces qu'il faut désulfurer sans induire d'effets néfastes sur les propriétés des carburants. Pour les essences, la problématique consiste à décomposer les thiophènes et sulfures tout en limitant l'hydrogénation des oléfines, sources d'octane, et la formation des mercaptans.
Pour les gazoles, les composés soufrés les plus difficiles à convertir appartiennent à la famille des alkyldibenzothiophènes. Ces derniers sont effectivement identifiés dans des gazoles déjà désulfurés [1] (*figure 1*). Les molécules les plus réfractaires sont les dérivés 4- et 6-alkylés du dibenzothiophène, en particulier le 4,6-diméthyldibenzothiophène, et dans une moindre mesure les dérivés éthyl, propyl et isobutyl. La réactivité de ces molécules a été étudiée au laboratoire. On a ainsi montré que les dérivés 4,6 diméthyl, 4,6 diéthyl, 4,6 dipropyl et 4,6 diisobutyl ont une réactivité bien plus faible que le dibenzothiophène (respectivement 6, 8 ,15 et 43 fois plus faible).
Les différentes étapes de la conversion de ces dérivés du dibenzothiophène sont maintenant élucidées [2]. On distingue deux voies de transformation (*figure 2*) : l'une, désignée par le terme « désulfuration directe », correspond à la rupture des liaisons carbone-soufre sans hydrogénation préalable des noyaux aromatiques et conduit au produit aromatique sans soufre (le biphényle dans le cas du dibenzothiophène de la *figure 2*) ; l'autre, la « voie hydrogénante », conduit à l'hydrogénation d'au moins un cycle aromatique avec extraction du soufre (formation du phénylcyclohexane dans le cas du dibenzothiophène). En présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration industriel classique, la conversion du dibenzothiophène implique principalement la voie de désulfuration directe alors que la

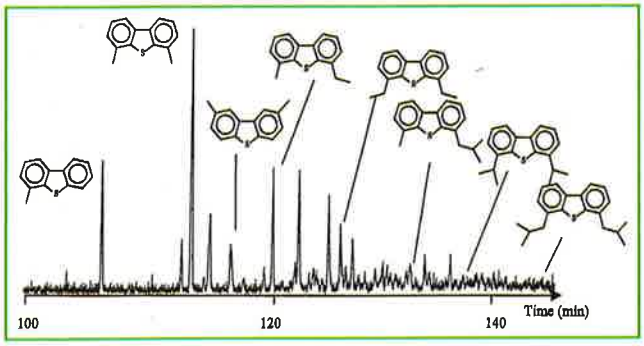


Figure 1 - Identification par chromatographie des composés soufrés réfractaires présents dans un gazole.

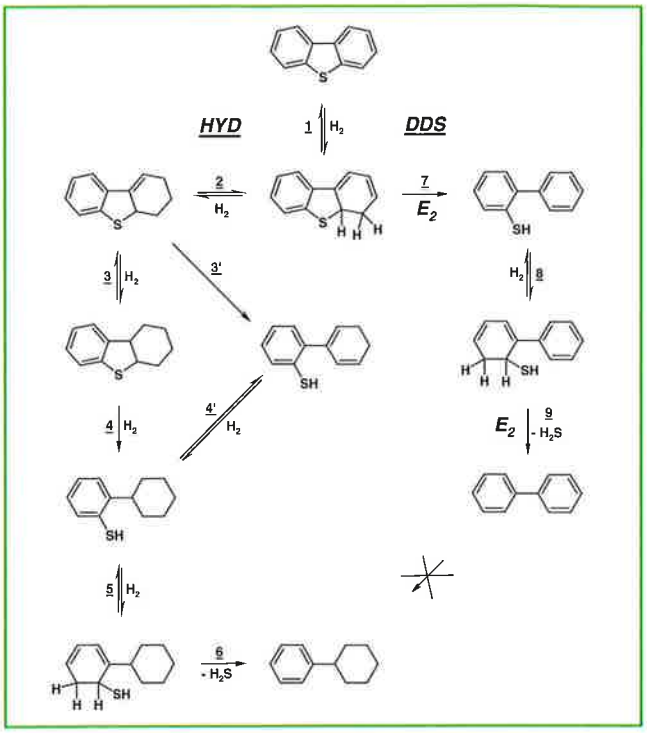


Figure 2 - Schéma réactionnel de la désulfuration des composés soufrés de la famille des dibenzothiophènes.

conversion des alkyldibenzothiophènes implique principalement la voie hydrogénante. En effet, la désulfuration directe, qui comprend une étape d'élimination en β de l'atome de soufre, est fortement inhibée par la présence de substituants en position 4 et 6. Une des solutions possibles pour convertir ces dérivés réfractaires est donc de favoriser la voie hydrogénante en développant des catalyseurs plus hydrogénants que les catalyseurs actuels. D'autres isomères du diméthyldibenzothiophène, notamment le 3,6 et le 2,8, sont plus faciles à désulfurer : ainsi, une deuxième voie pour améliorer la désulfuration est d'isomériser le 4,6-diméthyldibenzothiophène en présence d'un catalyseur acide. Un dosage précis de cette fonction acide permet une désulfuration plus efficace tout en limitant la production indésirable d'hydrocarbures légers. La mise au point de catalyseurs plus hydrogénants ayant une fonction isomérisante ajustée est donc l'un des objectifs poursuivis pour augmenter l'activité des catalyseurs d'hydrodésulfuration poussée des gazoles.

Les catalyseurs

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont des sulfures de métaux de transition, généralement du sulfure de molybdène, plus rarement de tungstène, dopés par du nickel ou du cobalt et supportés sur un oxyde de grande surface comme l'alumine γ (150 à 270 m^2/g). Les teneurs en métaux sont typiquement de l'ordre de 10 % en poids de Mo et 2,5 % en poids de Co ou Ni. Les catalyseurs peuvent être dopés par du phosphore ou du fluor. D'autres supports oxydes, silice-alumine ou titane-alumine, sont aussi employés. Certains fabricants proposent des formulations plus complexes contenant trois métaux : NiCoMo ou FeCoMo.
De nombreuses techniques (spectroscopies IR et Mössbauer, EXAFS, XPS, microscopie électronique haute résolution) ont été utilisées pour identifier la phase active et comprendre l'effet de synergie observé lors de l'addition de

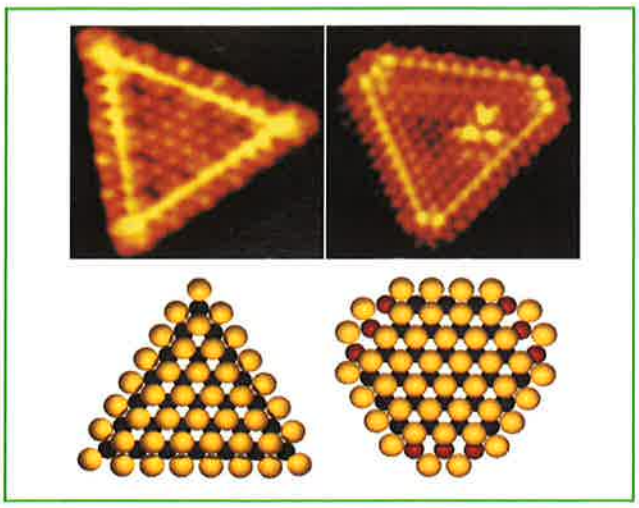


Figure 3 - Images de particules de MoS_2/Au(111) avec ou sans cobalt obtenues par microscopie à effet tunnel et modélisation de ces images (le cobalt est en rouge). *Les auteurs remercient J.V. Lauritsen et F. Besenbacher pour avoir aimablement transmis les figures de microscopie initialement parues au* Journal of Catalysis *[3].*

Ni ou Co au sulfure de molybdène (augmentation d'activité, pouvant atteindre un facteur 15 suivant les réactions). On sait maintenant que la phase active consiste en cristallites de MoS_2, d'une longueur moyenne de 3 nm et comprenant 1 à 3 feuillets, avec des ions cobalt ou nickel fixés à leur périphérie. Ces phases mixtes sont notées en abrégé « CoMoS » ou « NiMoS ».

Un progrès marquant concernant la morphologie de la phase active a été réalisé très récemment par des chercheurs danois [3] grâce aux avancées de la science des surfaces. Ceux-ci ont étudié par STM (scanning tunneling microscopy) des nanocristaux de sulfure de molybdène déposés sur une surface d'or (111) auxquels du cobalt a ensuite été ajouté. Sans cobalt, la forme des nanocristaux est triangulaire; elle devient hexagonale tronquée lorsque du cobalt est ajouté au sulfure de molybdène, le cobalt se fixant de manière préférentielle sur certains des bords du nanocristal de sulfure de molybdène (*figure 3*). Il s'agit de la première observation à l'échelle atomique de la nature de la phase CoMoS. Cependant, il reste encore à montrer que ces résultats sont extrapolables aux catalyseurs industriels.

Les sites catalytiques sont situés sur les bords des feuillets et correspondent à des ions molybdène, promus ou non, coordinativement insaturés. La mesure du nombre de sites actifs demeure très difficile. Ceux-ci étant formés dans les conditions réactionnelles, leur nombre et leur nature (ions Mo associés à une, deux ou trois lacunes de soufre) dépendent de la température et des pressions d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Il n'y a pas aujourd'hui de méthode simple pour dénombrer ces sites, comme on le fait de manière courante pour les catalyseurs métalliques avec l'adsorption de molécules sondes (O_2, CO, NO). Ceci est dû à la difficulté de reproduire dans les conditions de l'analyse un état de surface identique à celui existant lors de la réaction catalytique. Des études couplées de thermoréduction, thermodésorption, microscopie électronique, mesures d'activité catalytique, ont cependant permis d'effectuer ce dénombrement dans des cas modèles, d'établir une relation entre le nombre de sites et l'activité catalytique et de confirmer que les sites actifs sont bien situés sur la périphérie des feuillets bidimensionnels de MoS_2 ou CoMoS [4].

Dans les conditions du réacteur industriel, c'est-à-dire en présence de fortes concentrations en hydrocarbures, la phase sulfure pourrait évoluer vers une phase sulfo-carbure, comme cela est proposé dans certaines publications très récentes [5].

La préparation des catalyseurs d'hydrodésulfuration comporte de nombreuses étapes, toutes importantes pour l'activité finale. De manière générale, on distingue une étape d'imprégnation du support par des sels précurseurs de molybdène (ou tungstène) et de cobalt (ou nickel), une calcination conduisant à un « état oxyde », et une phase de sulfuration, souvent réalisée directement dans le réacteur, en ajoutant au démarrage un composé soufré à la charge. Cette opération peut aussi être effectuée *ex situ* afin de mieux dominer cette étape cruciale pour l'activité du catalyseur (procédés Sulficat®, Totsucat®). Très longtemps, les étapes de préparation et de sulfuration ont fait partie du savoir-faire des fabricants de catalyseurs et des raffineurs. Les progrès technologiques de l'EXAFS (un spectre en mode EXAFS rapide ou QEXAFS est acquis en 30 secondes environ, contre environ 45 minutes en mode EXAFS) ont permis de suivre la réaction de sulfuration et d'élucider toutes les étapes de la transformation de la phase oxyde à la phase sulfure [6]. Cette étude a eu immédiatement des conséquences appliquées en permettant de développer des méthodes de sulfuration plus efficaces.

L'approche moléculaire de la préparation des catalyseurs à base de molybdène a également mis en évidence la formation de phases ou d'espèces moléculaires mixtes avec le support alumine lors de l'imprégnation et du séchage [7]. Cette compréhension des processus élémentaires impliqués dans les opérations unitaires de la préparation permet de les maîtriser, l'objectif étant d'obtenir un meilleur contrôle de la taille des particules et de leur interaction avec le support ainsi que de la répartition micro- et macroscopique des particules dans le grain.

Les apports de la chimie théorique

La complexité des catalyseurs et des réactions impliqués dans l'hydrodésulfuration a longtemps freiné les efforts des théoriciens pour comprendre la catalyse par les sulfures, comparer la réactivité de différents composés soufrés, ou prédire l'activité de nouvelles combinaisons de sulfures de métaux de transition.

Expérimentalement, on a montré que l'activité catalytique des sulfures des métaux de transition pour les réactions d'hydrodésulfuration du thiophène et du dibenzothiophène varie de manière très importante en fonction de la position de l'élément dans le tableau périodique. Une courbe en volcan est ainsi observée avec un maximum très marqué pour les sulfures de ruthénium et d'osmium. Les premières tentatives d'explication de cette observation expérimentale ont été fondées sur le principe de Sabatier : les sulfures les plus actifs sont ceux pour lesquels la force de la liaison métal-soufre est optimale. L'effet promoteur du cobalt ou du nickel est alors expliqué par un transfert électronique du cobalt vers le molybdène entraînant un affaiblissement de la liaison métal-soufre. Les méthodes de modélisation moléculaire basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent maintenant de représenter des nanocristallites de sulfure de taille réaliste ainsi que les interactions avec les réactifs. Dans le cas des catalyseurs mixtes, ces méthodes confirment les premières interprétations tout en leur donnant une base plus rigoureuse [8]. De plus, la morphologie des

nanoparticules de sulfure et son évolution en fonction des pressions partielles de sulfure d'hydrogène peut être déterminée par le calcul. En accord avec les observations obtenues par STM, on montre que l'on peut passer d'une forme triangulaire à une forme hexagonale déformée [9].
L'utilisation de ces méthodes s'élargit très vite et devrait permettre dans un proche avenir de rationaliser un grand nombre de résultats expérimentaux obtenus dans différents domaines (interaction phase active-support, adsorption de l'hydrogène et des réactifs, etc.) et de prédire l'activité de nouvelles associations de sulfures.

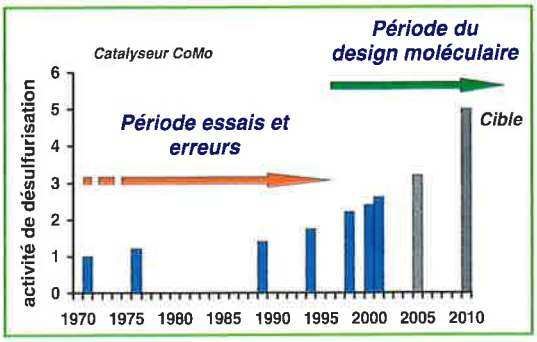


Figure 4 - Évolution de la performance des catalyseurs d'hydrodésulfuration diesel au cours des trois dernières décennies.

Les réacteurs

Dans le domaine de l'hydrodésulfuration, les réacteurs sont à lits fixes, opérant soit en phase gazeuse sur des charges légères telles que les essences et kérosènes, soit en phase mixte liquide-gaz sur des charges plus lourdes (gazoles). Les avancées récentes portent sur une meilleure utilisation de l'hydrogène et la limitation de l'influence néfaste de la pression partielle d'H_2S sur l'activité catalytique. De nombreux schémas de procédé sont ainsi proposés ; le plus nouveau comporte un réacteur fonctionnant à contre-courant charge/hydrogène afin que les molécules soufrées les plus réfractaires, qui doivent être hydrogénées pour être désulfurées, soient exposées à la pression partielle d'hydrogène maximale et à la pression partielle d'H_2S minimale.
Une autre avancée récente concerne le design de nouveaux plateaux de distribution permettant d'améliorer fortement le mélange liquide-gaz, de minimiser la dispersion radiale de température, de maximiser l'utilisation du catalyseur avec un impact très fort sur la performance du réacteur. Une homogénéité parfaite est en effet requise pour la désulfuration profonde. Des études par « computer fluid dynamics » (CFD) et maquette froide couplée avec analyse par tomographie de rayons gamma ont permis de montrer que l'efficacité des plateaux conventionnels était insuffisante [10] et pouvait être considérablement améliorée par un nouveau design.

Le futur de la désulfuration

La désulfuration des bases pour carburants automobiles a fait l'objet d'avancées notables ces dernières années, tant sur le plan de la connaissance fondamentale que de la technologie de fabrication des catalyseurs et du procédé. Les performances des catalyseurs se sont améliorées après une période de quasi-stagnation, ce qui correspond au passage d'une époque de progrès par essais et erreurs à une époque où le design moléculaire s'impose à toutes les étapes de la conception, de la fabrication et de la mise en œuvre du catalyseur (*figure 4*). Cela nécessite de faire appel à de nombreuses disciplines : science des surfaces, synthèse organique, spectroscopie, chimie analytique de traces, génie chimique, préparation de matériaux divisés, etc.
Si aujourd'hui ces travaux se concrétisent par de nouveaux catalyseurs et de nouveaux procédés pour atteindre l'objectif des 50 ppm de soufre résiduel en 2005, l'évolution des normes impose de relever un défi encore plus grand. La probabilité de devoir atteindre en Europe une teneur en soufre de 10 ppm dans l'essence et le gazole vers 2008 nécessite de découvrir des catalyseurs nettement plus actifs, consommant le moins d'hydrogène possible et capables de traiter des charges plus lourdes et contenant plus de soufre. Ceci conduit à la recherche de nouvelles approches de préparation des catalyseurs à forte teneur en phases actives par chimie douce, chimie des colloïdes, chimie organométallique, et à l'étude de supports à architecture contrôlée comme les solides acides mésoporeux.
D'autres approches catalytiques sont également envisagées comme l'oxydation sélective couplée à une extraction des composés sulfoniques formés. La catalyse hétérogène peut être concurrencée par d'autres techniques : biocatalyse, élimination des composés soufrés par formation sélective de complexes à transfert de charge immobilisés sur résines, adsorption sur solides régénérables, etc. Ces approches devront être évaluées en fonction de leurs conséquences sur les émissions de CO_2, afin de sélectionner les moins « énergivores ». Aucune n'est exempte de difficultés et les défis pour la catalyse sont encore importants.

Références

[1] Macaud M., Milenkovic A., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M., *J. Catal.*, **2000**, *193*, p. 255.
[2] Bataille F., Lemberton J.-L., Michaud P., Perot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breysse M., Kasztelan S., *J. Catal.*, **2000**, *191*, p. 408.
[3] Lauritsen J.V., Helveg S., Laegsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsoe H., Besenbacher F., *J. Catal.*, **2001**, *197*, p. 1.
[4] Da Silva P., Thèse, Paris, **1998**.
[5] Berhault G., Mehta A., Pavel A.C., Yang J., Rendon L., Yacaman M.J., Araiza L.C., Moller A.D., Chianelli R.R., *J. Catal.*, **2001**, *198*, p. 9.
[6] Geantet C., Soldo Y., Glasson C., Matsubayashi N., Lacroix M., Proux O., Ulrich O., Hazemann J.L., *Catal. Lett.*, **2001**, *73*, p. 2.
[7] Carrier X., D'Espinose de la Caillerie J.-B., Lambert J.-F., Che M., *J. Am. Chem. Soc.*, *121*, p. 3377.
[8] Toulhoat H., Raybaud P., Kasztelan S., Kresse G., Hafner J., *Catal. Today*, **1999**, *50*, p. 629.
[9] Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H., *J. Catal.*, **2000**, *189*, p. 129 ; Schweiger H., Raybaud P., Kresse G., Toulhoat H., Oral communication at Europacat V, Limerick, **2001**.
[10] Plain C., Duée D., Harter I., Raynal L., Boyer C., National Petrochemical and Refiners Association, **2001** Annual meeting, paper 01 47.

La littérature sur l'hydrodésulfuration est extrêmement développée. Nous fournissons ci-dessous les références de deux ouvrages de base :
- Le Page J.-F., *Applied Heterogeneous Catalysis*, Éd. Technip, Paris, **1987**.
- Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E., *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, J.R. Anderson and M. Boudart eds., *Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, **1996**, *11*.

M. Breysse

Michèle Breysse
est DR CNRS, directrice du Laboratoire de réactivité de surface de l'UPMC*.

Slavik Kasztelan
est directeur de la division Cinétique et catalyse de l'Institut Français du Pétrole**.

S. Kasztelan

* UMR 7609-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, casier 178, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
E-mail : breysse@ccr.jussieu.fr
** 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
E-mail : slavik.kasztelan@ifp.fr

Le raffinage du pétrole brut

Produire de l'essence grâce au reformage catalytique

Christine Travers et Olivier Clause

Summary **Petroleum Refining. Catalytic reforming to produce high octane gasoline**
Most refineries are equipped with catalytic reforming units. This process serves to produce high octane gasoline from naphta cuts consisting mainly of straight-run gasolines. In addition it provides the hydrogen required by the refinery for hydrotreatment reactions.The integration of this unit in the global refining scheme is first presented and then the mechanism of the different reactions, the different existing catalysts and their use in different processes are considered.

Mots-clés **Raffinage, essence, indice d'octane, catalyseur, procédé.**
Key-words **Refining, gasoline, octane number, catalyst, process.**

Schéma de raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui permettent de transformer le pétrole brut en carburants (GPL, essence, gasoil), combustibles (fiouls) et produits spéciaux tels que les cires et les paraffines. Chacun de ces produits répond à des spécifications précises et révisées périodiquement.

Spécifications : valeurs limites fixées pour un certain nombre de grandeurs qui vont déterminer la mise en œuvre optimale du produit pétrolier dans ses conditions d'utilisation. Ce sont par exemple l'indice d'octane et la teneur en soufre pour les essences.

La première opération incontournable du raffinage est la distillation qui va permettre de fractionner ce brut en coupes pétrolières mieux adaptées à des traitements ultérieurs. En effet, chaque coupe pétrolière est caractérisée par son intervalle de distillation. L'opération de distillation met généralement en œuvre une étape de distillation atmosphérique et une étape de distillation sous vide qui permet de fractionner des hydrocarbures lourds dont les températures d'ébullition sont supérieures au seuil de craquage. La quantité et la qualité des différentes coupes dépendent de la nature du brut et en particulier de sa densité, mais ne correspondent généralement pas à la demande du marché. Le raffinage va donc permettre d'une part de convertir les coupes excédentaires en produits initialement déficitaires et, d'autre part, de satisfaire les spécifications grâce à la mise en œuvre de traitements chimiques appropriés dont chaque étape constitue un procédé.

A l'issue de la distillation (*tableau I*), on obtient :

- des gaz combustibles C_1-C_2 qui serviront à alimenter les fours de la raffinerie,
- du propane commercial C_3 et du butane commercial C_4,
- des essences légères C_5-C_6 et lourdes C_7-C_{10} qui seront transformées en bases carburant respectivement par les procédés d'isomérisation et de reformage catalytique,
- du kérosène C_{10}-C_{13} qui après élimination des composés corrosifs constituera le carburant d'aviation,
- des gazoles C_{13}-C_{25} qu'il faudra désulfurer dans des unités adaptées pour qu'ils puissent être utilisés comme carburant dans les véhicules diesel,
- des distillats C_{20}-C_{50} et un résidu sous vide, difficiles à utiliser directement, qui seront craqués respectivement dans des unités de craquage catalytique et de viscoréduction afin de les valoriser en produits plus légers.

Production d'essence dans la raffinerie

Comme tous les produits pétroliers, les essences doivent satisfaire à des spécifications qui sont en évolution quasi permanente. Ces dernières années, on a effectivement assisté à la suppression progressive du plomb, à l'introduction de composés oxygénés tels que les éthers, à la diminution de la teneur en soufre et à un durcissement des spécifications sur la teneur en aromatiques et plus particulièrement sur la teneur en benzène. Les spécifications actuelles et leur évolution probable sont résumées dans le *tableau II*.

Malgré la diminution de la teneur en aromatiques, composés présentant un indice d'octane élevé, la demande du marché français sur l'indice d'octane recherche (IOR) du supercarburant reste élevée (Eurosuper à IOR 95 et Super sans plomb à IOR 98). Le principal procédé permettant d'obtenir des essences à haut indice d'octane (IOR voisin de 100) est le procédé de reformage catalytique qui conduit à une essence très aromatique. La diminution de la teneur en aromatiques a donc conduit le raffineur à développer des procédés permettant d'obtenir des bases essences exemptes d'aromatiques telles que l'isomérat et l'alkylat, mais présentant pour ce qui concerne l'isomérat des IOR plus modestes. Ces bases seront utilisées en mélange avec

L'indice d'octane mesure la qualité de la combustion d'un carburant automobile dans un moteur à allumage commandé et en particulier sa résistance au cliquetis.
La mesure s'effectue sur un moteur normalisé – le moteur CFR – par comparaison avec des mélanges étalons constitués d'heptane normal (indice = 0) et d'isooctane (indice = 100).
Exemple : un carburant se comportant dans le moteur CFR comme un mélange à 98 % d'isooctane et 2 % de n-heptane possède un indice d'octane de 98.
Il existe deux méthodes de mesure : le IOR (**indice d'octane recherche**) qui caractérise la résistance du carburant au phénomène de cliquetis à bas régime rencontré sur les moteurs automobile et le IOM (**indice d'octane moteur**) qui est représentatif de la résistance du carburant à haut régime et forte charge.

Tableau I - Schéma de principe du raffinage. © 2001 ENSPM Formation Industrie.

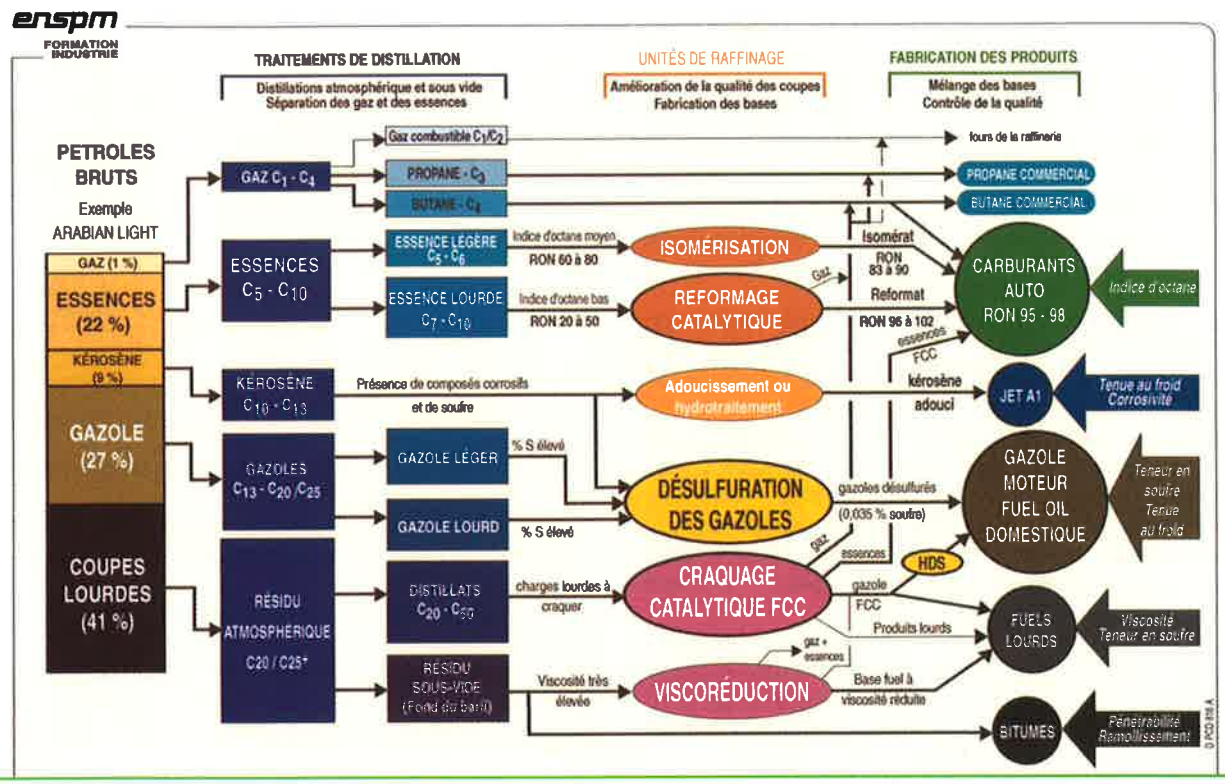


Tableau II - Les nouvelles contraintes de qualité du supercarburant sans plomb.

	Situation présente	Évolution future possible 2005-2020		
		Europe	États-Unis (hors Californie)	Californie
Benzène (% vol)	≤ 1	≤ 1	0,95	≤ 1
Aromatiques (% vol)	≤ 42	20-40	24	≤ 25
Oléfines (% vol)	≤ 18	5-10	9,2	≤ 6
Soufre (ppm)	≤ 150	50	50	≤ 40

le reformat et l'essence de craquage catalytique pour constituer le pool essence (*tableau III*).

Le reformage catalytique

Aujourd'hui, la plupart des raffineries sont équipées d'une, voire de plusieurs unités de reformage catalytique. En effet, cette unité permet d'une part de produire une base essence à haut indice d'octane et, d'autre part, de produire l'hydrogène pour toute la raffinerie. Par ailleurs, elle permet suivant ses conditions d'opération de produire la coupe aromatique, benzène, toluène, xylène (BTX) pour la pétrochimie et/ou des gaz de pétrole liquéfiés (GPL).

Tableau III - Composition moyenne du pool essence (% poids) en Europe occidentale.
*essence FCC : essence issue de l'unité de craquage catalytique (fluidized catalytic cracking).
**MTBE : méthyl-tertio-butyléther.

	1980	1988	1995	2000+
Butane	6	6	6	4
Essence légère	15	8	3	1
Isomérat	1	3	5	6
Essence FCC*	17	25	28	29
Reformat	60	52	49	49
MTBE**	-	2	3	5
Alkylat	1	4	6	6

Les charges

Les charges du reformage catalytique sont issues de la distillation atmosphérique du brut. Elles contiennent essentiellement des paraffines et des cycloalcanes ayant de 6 à 10 atomes de carbone. Leur indice d'octane est compris entre 30 et 65 suivant la teneur en cycloalcanes, paraffines et composés aromatiques. Elles contiennent entre 350 et 500 ppm de soufre suivant la nature du brut, et distillent entre 90 °C et 200 °C.

Les réactions à mettre en jeu

Seuls les aromatiques et les isoparaffines présentent des indices d'octane compatibles avec les spécifications. La transformation dans l'unité de reformage consistera donc à convertir les hydrocarbures de la charge en un mélange d'aromatiques et d'isoparaffines le plus sélectivement possible.

Les réactions recherchées sont (*figure 1*) :

- les réactions de déshydrogénation des paraffines ou des cycloalcanes qui produisent respectivement une mole d'oléfine et une mole d'hydrogène, ou une mole d'aromatique et 3 moles d'H_2,
- les réactions d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes qui vont conduire par déshydrogénation à l'aromatique correspondant avec production de 3 moles d'H_2,

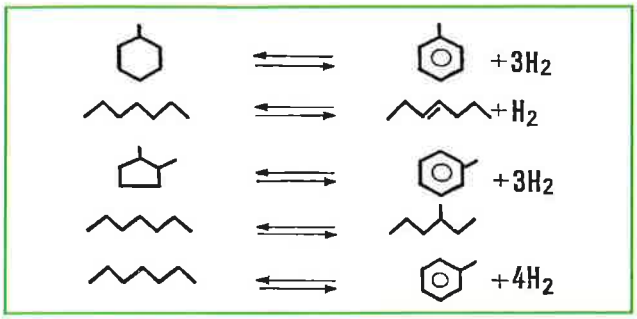


Figure 1 - Réactions à promouvoir.

- les réactions d'isomérisation des paraffines en isoparaffines,
- les réactions de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques avec production de 4 moles d'H_2.

Les réactions de déhydrogénation des cycloalcanes et de déshydrocyclisation des paraffines qui produisent des aromatiques sont des réactions très fortement endothermiques ($\Delta H = + 209$ et 260 kJ/mol respectivement), qui se font avec augmentation du nombre de moles. Elles seront donc thermodynamiquement favorisées à haute température et basse pression.

Par contre, les réactions d'isomérisation des paraffines, des cycloalcanes ou des aromatiques, sont faiblement exothermiques ($\Delta H = - 10$ kJ/mol) et se produisent sans variation du nombre de moles. Elles sont donc indépendantes de la pression et favorisées à basses températures.

Les conditions opératoires optimales déterminées par la thermodynamique des réactions recherchées sont donc une température élevée de l'ordre de 500 °C et une pression d'hydrogène la plus faible possible.

Malheureusement, des réactions parasites telles que la dismutation des aromatiques, l'alkylation des aromatiques par les oléfines, le craquage, l'hydrodéalkylation et le cokage, apparaissent dans les conditions de mise en œuvre habituelle du reformage (*figure 2*). Il est important de noter que la plupart de ces réactions consomment de l'hydrogène.

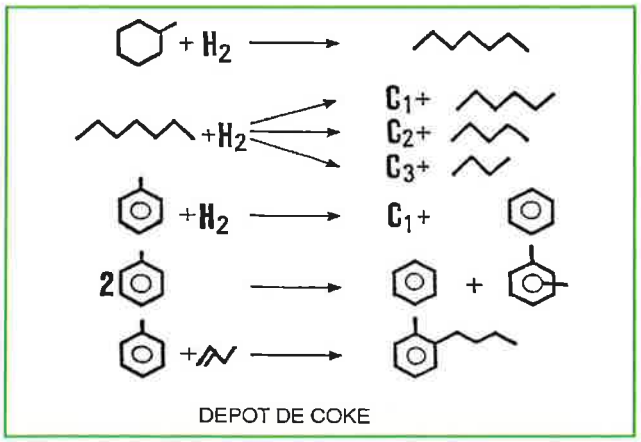


Figure 2 - Réactions parasites.

Mécanismes réactionnels

Les mécanismes des principales réactions qui interviennent lors du reformage catalytique sont maintenant bien connus : la déshydrogénation procède par mécanisme métallique, l'isomérisation par mécanisme bifonctionnel métal/acide, et il apparaît que si pour la déshydrocyclisation le métal seul peut promouvoir la réaction, les sites acides interviennent

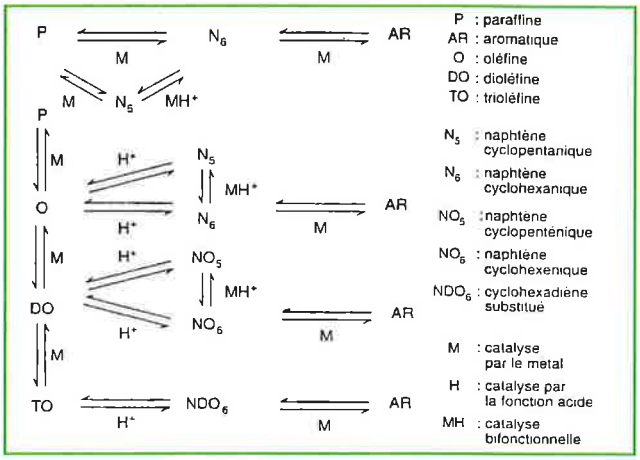


Figure 3 - Voies réactionnelles invoquées pour l'aromatisation.

également dès lors que les espèces déshydrogénées ont été générées sur ce métal (*figure 3*).

Parmi les réactions parasites, la dismutation et l'alkylation procèdent par mécanisme acide et le cokage se produit très rapidement sur la fonction acide en présence d'hydrocarbures à haute température. La présence de métal limite le cokage de la fonction acide.

En conclusion, pour promouvoir les réactions recherchées pour le reformage catalytique, il faudra se placer dans un domaine de conditions opératoires où ces réactions sont thermodynamiquement favorisées, et mettre au point des catalyseurs bifonctionnels, c'est-à-dire renfermant une fonction acide et une fonction métallique, suffisamment actifs et sélectifs vis-à-vis de ces transformations.

Les catalyseurs

Le premier catalyseur de reformage catalytique fut un catalyseur Pt sur alumine chlorée, mis au point en 1949 par UOP (premier bailleur mondial de licence dans le domaine du raffinage). Le platine apporte la fonction métallique et l'alumine chlorée à 1 % poids en chlore environ, la fonction acide. Les premiers catalyseurs bimétalliques ont été introduits à la fin des années 60. Dans ces catalyseurs, le platine est associé à un autre métal, la fonction acide étant toujours constituée d'alumine chlorée :

- l'iridium pour augmenter l'activité à conditions opératoires identiques,
- le rhénium pour permettre de baisser la pression opératoire à même durée de cycle,
- le germanium et surtout l'étain pour améliorer les rendements essence et hydrogène à basse pression.

La teneur en platine varie entre 0,2 et 0,6 % poids et celle du deuxième métal entre 0,02 et 0,6 % poids suivant le métal. Vu les faibles quantités de platine mises en jeu, il est essentiel d'en tirer le meilleur parti. Pour cela, il convient que chaque atome de Pt soit accessible aux réactifs, c'est-à-dire que la dispersion du platine soit maximale. Cette dispersion maximale est obtenue par optimisation des techniques de préparation du catalyseur.

Dispersion (%) :

$$\frac{\text{nombre d'atomes de métal accessibles aux réactifs}}{\text{nombre total d'atomes de métal engagés dans le catalyseur}} * 100$$

La dispersion est mesurée par chimisorption de molécules-sonde : H_2, O_2, CO.

Les catalyseurs se présentent sous forme d'extrudés ou de billes de 1,2 à 2,2 mm de diamètre.
L'utilisation de l'un ou l'autre de ces catalyseurs bimétalliques dépend du procédé dans lequel il sera mis en œuvre (voir paragraphe « Le procédé » ci-après).

Inhibiteurs et poisons

L'activité des catalyseurs de reformage peut être altérée par l'adsorption d'inhibiteurs (poisons réversibles) ou de poisons permanents sur la fonction acide ou sur la fonction métallique. Les poisons de la fonction métallique sont le soufre organique, réversible, les métaux As, Pb, Hg présents dans la charge, irréversibles, et le coke qui se forme en cours de réaction. Les poisons de la fonction acide sont l'azote organique qui neutralise les sites acides et l'eau qui élue le chlore. Les spécifications pour ces différents poisons ou inhibiteurs sont : $S < 1$ ppm, $N < 1$ ppm, $H_2O < 4$ ppm et $Pb + As + Cu < 15$ ppb.

Régénération

Les catalyseurs de reformage se désactivent naturellement par dépôt de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement (les petits cristallites se regroupent pour former des amas). Ces phénomènes peuvent être accentués par divers incidents lors de l'opération tels que la perte de chlore due à la présence ponctuelle d'eau dans la charge ou des températures trop élevées dans le lit catalytique. La régénération de ces catalyseurs consiste d'une part à brûler le coke présent sur le catalyseur et, d'autre part, à redisperser le platine par un traitement oxydant permettant de former des espèces volatiles du platine qui, en réagissant avec les hydroxyles du support, reconstituent les complexes de surface du catalyseur neuf. A l'issue de la régénération, le catalyseur retrouve pratiquement l'activité du catalyseur neuf.

Le procédé

Les différents catalyseurs peuvent être mis en œuvre soit en lit fixe, soit en lit mobile. Le lit fixe est la technologie la plus ancienne dans laquelle la charge totale de catalyseur est répartie de manière inégale dans trois réacteurs de taille croissante (*figure 4*). La quantité de catalyseur dans les réacteurs est d'autant plus faible que la vitesse de la réaction considérée est élevée. Ainsi, les réactions de déshydrogénation se déroulent pour partie dans le premier réacteur et pour partie dans le second avec les réactions d'hydroisomérisation, les réactions de déshydrocyclisation des paraffines ayant lieu dans le dernier réacteur avec les réactions parasites de craquage. Des fours placés devant chaque réacteur permettent de compenser l'endothermicité des réactions. A la fin du cycle, l'unité est arrêtée pour que le catalyseur soit régénéré, soit directement dans l'unité, soit hors site. Ce procédé est appelé procédé semi-régénératif.
Pour éviter les arrêts d'opération et pour pouvoir travailler à des pressions plus faibles de façon à augmenter à la fois le rendement en essence et la production d'hydrogène, une technologie régénérative continue en lit mobile a été développée. Le procédé IFP utilise pour les réacteurs le dispositif classique des reformeurs lit fixe. Le catalyseur au bas de chaque réacteur est remonté par des « lifts » en tête du réacteur suivant. Du dernier réacteur, il va au régénérateur, puis retourne en tête du premier réacteur (*figure 5*).
La durée de cycle dans les reformages semi-régénératifs est de l'ordre de 1 an. Dans le meilleur des cas, le catalyseur peut subir une vingtaine de régénérations avant d'être remplacé. Dans les procédés régénératifs, les catalyseurs peuvent subir une centaine de régénérations par an, leur durée de vie est alors de 2 à 4 ans suivant les conditions d'utilisation.

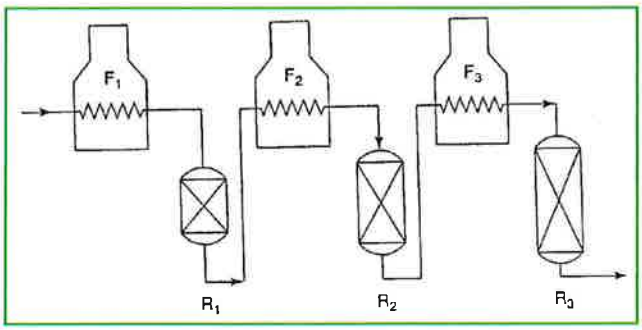


Figure 4 - Technologie lit fixe.

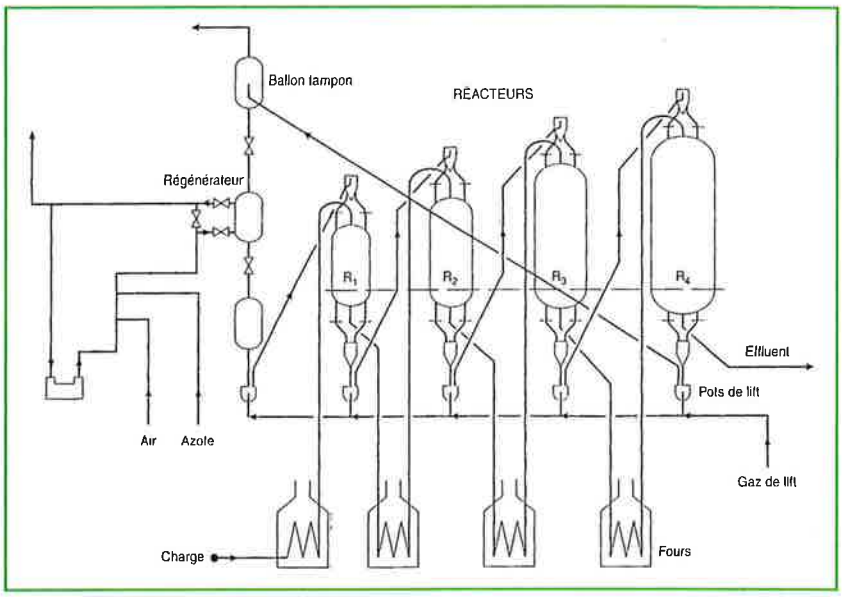


Figure 5 - Reformeur à régénération continue (IFP : octanizing). Circulation et régénérateur du catalyseur.

Durée de cycle : temps écoulé entre le démarrage et l'arrêt de l'unité pour régénération.
Durée de vie : durée de fonctionnement totale du catalyseur, temps écoulé entre le premier démarrage et le remplacement du catalyseur par une nouvelle charge.

Conditions opératoires et performances industrielles

Le *tableau IV* présente les conditions opératoires et les performances obtenues avec les deux types de procédés.

Tableau IV - Comparaison des conditions opératoires et performances industrielles pour les deux types de procédés.

Procédé	P (bar)	H_2/HC (mol/mol)	VVH ($m^3/m^3/h$)	IOR
Semi-régénératif	12-25	4-6	2	91-100
Régénératif	3-10	1,5-5	2-3	100-105

Tableau V - Rendements typiques.

Produits	% masse/ charge
H_2	2,5
CH_4	1,7
C_2H_6	3,1
C_3H_8	4,2
$(i+n)C_4H_{10}$	6
C^{5+}	82,5

Les conditions opératoires dépendent de la charge à traiter et des catalyseurs utilisés. Dans le procédé semi-régénératif, on utilisera des catalyseurs bimétalliques Pt-Re plus résistants au coke, alors que dans le procédé régénératif, on utilisera des catalyseurs Pt-Sn, plus actifs et plus sélectifs à basse pression.
Le *tableau V* donne les rendements typiques obtenus à partir d'une charge paraffinique sur un catalyseur bimétallique à 15 bar et IOR = 98.

Conclusions

Les évolutions actuelles vont continuer à privilégier le reformage catalytique à régénération continue afin de maximiser la production d'hydrogène. En effet, ce procédé est très souvent le seul procédé producteur d'hydrogène pour l'ensemble de la raffinerie, ce qui permet d'assurer la marche continue des hydrotraitements, unités de plus en plus nombreuses du fait de la « sévérisation » des spécifications sur la teneur en soufre des carburants.

D'après G. Martino, « Reformage catalytique ». Procédés de transformation, P. Leprince, Éd. Technip, 1998.

C. Travers

Christine Travers
est professeur à l'École du Pétrole et des Moteurs de l'Institut Français du Pétrole*.

Olivier Clause
est directeur Équipements de test de catalyseurs chez Vinci-Technologies**.

O. Clause

* IFP, 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92506 Rueil-Malmaison Cedex.
E-mail : christine.travers@ifp.fr
** 14 rue Auguste Neveu, BP 91, 92503 Rueil-Malmaison Cedex.
E-mail : o.clause@vinci-technologies.com

Catalyse et dépollution

Développements récents des procédés de traitement catalytique des oxydes d'azote et des composés organiques volatils

Pascal Granger, Lucien Leclercq et Ginette Leclercq

Summary **Catalysis and depollution: recent progress in catalytic processes for nitric oxides and organic volatile compounds abatement**
The adoption of restrictive standards for NO_x and COV emissions from mobile (automotive exhaust gases) or stationary sources (industrial plants) leads to continuous improvements on the existing processes or the development of alternative technologies. Among the different strategies already applied, the use of catalytic processes seems of great interest with regard to their flexibility and cost efficiency.

Mots-clés **Réduction catalytique sélective, oxydes d'azote (NO_x), composés organiques volatils (COV), ammoniac, hydrocarbures, perovskites.**

Key-words **Selective catalytic reduction, nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds, ammonia, hydrocarbons, perovskite catalysts.**

Les oxydes d'azote (NO_x) sont composés pour l'essentiel de monoxyde d'azote (NO) et de dioxyde d'azote (NO_2). Leur formation résulte d'une réaction entre les constituants de l'air, l'oxygène et l'azote, à haute température :

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad (1)$$

$$NO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2 \quad (2)$$

Environ 85 % de ces oxydes sont la conséquence de l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel), le trafic routier y prenant une large part (54 %). Leurs effets sur les écosystèmes sont aujourd'hui bien identifiés. Ils participent à la formation de retombées acides, et sous l'action de la lumière contribuent à la formation d'ozone au niveau du sol (ozone troposphérique). Les NO_x sont également nocifs pour notre santé. Ils sont à l'origine d'irritations au niveau des bronches et augmentent la fréquence et la gravité des crises d'asthme. Par ailleurs, leur interaction avec d'autres polluants atmosphériques peut exalter leur toxicité. Une législation à l'échelle nationale et européenne portant sur la réduction des polluants atmosphériques est désormais nécessaire pour préserver la qualité de l'air. Elle devrait selon toute vraisemblance s'accompagner d'une amélioration des performances des procédés actuels de dépollution.

Différentes approches pour traiter les oxydes d'azote sont envisageables. En principe, la décomposition thermique de NO (la réaction inverse de la réaction (1)) est thermodynamiquement favorisée à basse température, i.e. $\Delta G_f^0 = -86$ kJ/mol. Cependant, son énergie d'activation, beaucoup trop élevée (364 kJ/mol), nécessite généralement l'emploi d'un procédé catalytique. La solution la plus astucieuse est sans doute l'adoption d'un système catalytique permettant la décomposition directe de NO en N_2. Malheureusement, peu de solutions ont émergé au stade du développement industriel. La forte adsorption d'oxygène provenant de la phase gaz ou de la dissociation de NO adsorbé sur la surface des catalyseurs, particulièrement ceux à base de métaux nobles, diminue considérablement la vitesse de réaction. Cet effet poison persiste également sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition. Aujourd'hui, l'emploi d'un agent réducteur semble la seule alternative, malgré la pertinence du procédé de décomposition.

En présence d'oxygène dans les effluents gazeux à traiter, les réactions d'oxydation du réducteur par O_2 et par NO interviennent simultanément. La réduction catalytique est dite sélective si cette compétition est en faveur de l'oxydation du réducteur par NO. En revanche, cette définition ne donne aucune indication sur la sélectivité dans la transformation de NO en N_2 ou N_2O.

Les procédés de réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac sont actuellement les plus développés en raison de leur grande efficacité en milieu oxydant. Les principaux avantages, liés à l'usage de NH_3, sont une sélectivité de transformation de NO essentiellement en N_2 et l'effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de transformation de NO. Cependant, il est impératif que ces procédés soient bien optimisés pour limiter au maximum les rejets d'ammoniac ; en particulier, cela nécessite une alimentation en ammoniac asservie (*figure 1*).

Différentes classes de catalyseurs en réduction catalytique sélective par l'ammoniac

Les oxydes mixtes de vanadium et de titane V_2O_5/TiO_2

Le catalyseur à base d'oxyde de vanadium et de titane V_2O_5/TiO_2 demeure depuis 10-15 ans le catalyseur le plus

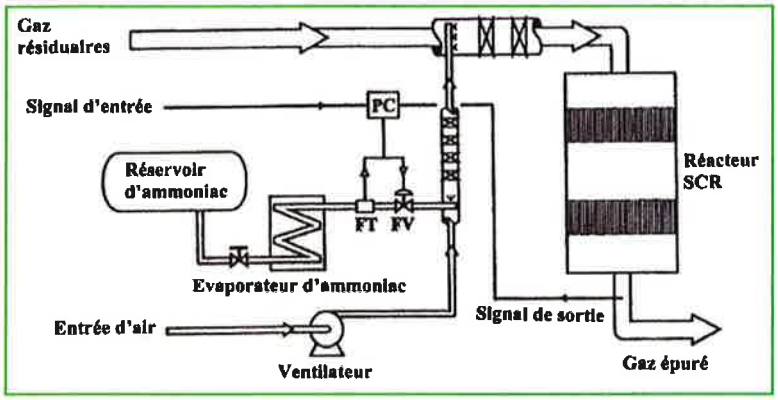


Figure 1 - Schéma de principe d'un procédé de réduction catalytique sélective par l'ammoniac.

employé en raison de ses performances optimales entre 260 et 425 °C et surtout de sa résistance au soufre présent dans les effluents gazeux sous forme de dioxyde de soufre. L'oxydation de SO_2 en sulfate fortement adsorbé à la surface des catalyseurs est souvent synonyme de désactivation. Comparé aux autres oxydes, le support oxyde de titane TiO_2 présente la particularité d'interagir peu avec les sulfates, ce qui lui confère une plus grande résistance à la désactivation. Le catalyseur V_2O_5-WO_3/TiO_2 est actuellement la formulation la plus commercialisée, l'ajout d'oxyde de tungstène ayant pour effet d'améliorer la sélectivité du catalyseur. Néanmoins, il reste encore des points à élucider concernant sa durée de vie et son mode de fonctionnement. Le développement futur de ce type de catalyseur requiert sans doute une meilleure connaissance des phases actives ainsi que des mécanismes réactionnels, ceux proposés actuellement dans la littérature étant souvent fondés sur des analogies de comportement dans les réactions de réduction des NO_x et d'oxydation d'alcanes.

Les zéolithes

D'autres catalyseurs ont émergé, notamment les zéolithes, pour des procédés fonctionnant à des températures plus élevées (345-590 °C) [1]. Bien que moins résistants à l'empoisonnement au soufre, ces matériaux ont la particularité de ne pas favoriser l'oxydation de l'ammoniac qui est un facteur limitant pour ce type d'application. De nombreuses zéolithes modifiées par ajouts de différents métaux tels que Cu, Fe, Co, Ga, Ge sont étudiées. Parmi celles-ci, la zéolithe au cuivre (Cu/ZSM5) est la plus couramment utilisée en réduction catalytique sélective et présente également des propriétés remarquables en décomposition de NO ; elle subit néanmoins une désactivation en présence d'eau illustrée sur la *figure 2*. D'une façon générale, la sensibilité des zéolithes à l'empoisonnement par SO_2 et leur faible résistance thermique en présence d'eau limitent leur application commerciale.

La nature de l'interaction entre le cation échangé dans les sites de coordination de la zéolithe pourrait être un point fondamental dans le développement des performances catalytiques de ce type de matériaux. Pour illustration, l'échange ionique entre les protons de la zéolithe ZSM5 et le fer par sublimation de chlorure ferrique dans les pores de la zéolithe confère au catalyseur un gain d'activité expliqué par une meilleure interaction entre le fer et la structure de la zéolithe [2]. Cependant, cette méthode d'introduction du cation métallique ne semble pas extrapolable à tout type de structures et tout type de cations comme semblent le démontrer les résultats obtenus sur Co/zéolithe pour lequel la phase active est plutôt associée à la formation de particules d'oxyde Co_3O_4 plutôt qu'à la ségrégation d'ions Co^{2+} isolés dans des sites préférentiels de la zéolithe [3].

Les métaux nobles

Enfin, pour des applications dites *basse température*, les catalyseurs à base de métaux nobles sont plus efficaces. Malheureusement, tous présentent l'inconvénient majeur d'oxyder rapidement l'ammoniac. Par ailleurs, la formation d'oxyde nitreux (N_2O), par réduction incomplète des NO_x, est souvent un écueil dans le développement de ce type de catalyseurs compte tenu de l'impact de l'oxyde nitreux sur les écosystèmes [4]. Néanmoins, dans des systèmes à épurer où les vitesses volumiques horaires des flux entrants sont très grandes, peu de matériaux rivalisent actuellement avec les métaux nobles à basse température.

Effets du dioxyde de soufre et de l'eau sur les propriétés catalytiques

Pour les oxydes, la désactivation des catalyseurs due à la présence de dioxyde de soufre et de vapeur d'eau est un problème majeur en raison de son caractère souvent irréversible. Cette désactivation résulte de la formation de sulfates qui peuvent se former même sans oxygène dans la phase gaz, l'interaction entre SO_2 et les oxygènes de réseau de l'oxyde suffisant à leur formation. Les sulfates sont généralement très stables et ne se décomposent qu'à haute température, vers 750 °C. En présence d'un réducteur, leur disparition intervient à plus basse température, vers 540 °C. L'étude de l'adsorption de SO_2 sur les métaux nobles, plus particulièrement sur le palladium, montre une adsorption réversible à - 80 °C. Au-dessus de 250 °C, SO_2 ne s'adsorbe plus. Les résultats de cette étude, ainsi que ceux mettant en relief la plus faible interaction de SO_2 avec TiO_2, ont naturellement orienté les recherches vers la mise au point de catalyseurs à base de palladium supporté sur TiO_2, plus particulièrement pour la réduction de NO par CH_4 [5]. Une des particularités de ces catalyseurs est que l'eau n'inhibe pas la vitesse de transformation de NO et favorise la

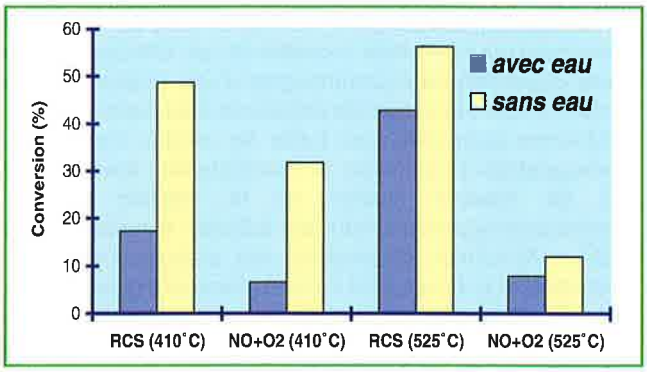


Figure 2 - Influence de la vapeur d'eau en réduction catalytique sélective par NH_3, et en décomposition de NO en présence d'oxygène sur Cu/ZSM5.

formation de N_2 aux dépens de N_2O. Néanmoins, une désactivation se produit, due à la fois à l'accumulation de sulfates sur le support et à une oxydation de Pd en oxyde de palladium, PdO.

Quelle alternative à l'emploi de l'ammoniac en réduction catalytique des oxydes d'azote ?

L'ammoniac et autres composés azotés dérivés (urée) ont longtemps été considérés comme les seuls réducteurs possibles en réduction sélective de NO en milieu oxydant [6], en dépit des nombreux inconvénients liés à leur emploi. La toxicité de NH_3 occasionne des problèmes de stockage et de transport et la formation de sels d'ammonium est souvent à l'origine de phénomènes de corrosion importants au niveau des installations. Dès lors, l'usage d'hydrocarbures comme substituts de l'ammoniac semble, à divers points de vue tant pratiques qu'économiques, une solution attrayante.
La réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures présente certaines analogies avec celle par l'ammoniac. Par exemple, l'effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de réduction des NO_x par le propane, le propène et l'éthène demeure. Les hydrocarbures peuvent être classés selon la sélectivité qu'ils confèrent à la réduction de NO. Les hydrocarbures insaturés (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8) la favorisent et sont considérés comme sélectifs contrairement au méthane ou à l'éthane qui sont facilement oxydés par O_2. Par ailleurs, l'emploi d'hydrocarbures insaturés conduit à une meilleure sélectivité de transformation de NO en N_2 que celle des homologues saturés sur le catalyseur Cu/ZSM5 qui semble se démarquer de ce point de vue.

Intérêt potentiel du méthane

Malgré son caractère non sélectif, le méthane a suscité beaucoup d'intérêt en raison de l'impact économique que présenterait la mise au point d'un catalyseur performant pour ce type d'application. La principale répercussion à long terme serait l'emploi généralisé du gaz naturel (qui contient des proportions importantes de méthane), sa plus grande souplesse d'emploi et sa plus grande disponibilité étant deux aspects pratiques déterminants. La réduction de NO par le méthane a largement été étudiée sur des catalyseurs Cu, Fe, Co, Ga, Ge échangés sur zéolithes. Il existe actuellement des procédés utilisant le méthane comme agent réducteur, mais ceux-ci travaillent en absence d'oxygène en raison de son effet inhibiteur souvent évoqué. Ce comportement n'est pas général, l'effet inverse étant même parfois observé, comme par exemple sur des oxydes de terres rares (*figure 3*), leur activité étant nettement supérieure à celle de zéolithes à base de cobalt.
De nombreux travaux attestent la supériorité des métaux nobles pour réduire NO, quel que soit d'ailleurs le réducteur envisagé. Parmi les métaux nobles, la préférence semble aller au palladium, notamment dans le cas de CH_4, en dépit du fait qu'il présente une moins bonne activité en réduction de NO en N_2, notamment par rapport à celle du rhodium. Le palladium est actif sous sa forme métallique, mais il peut s'oxyder en milieu réactionnel. Des tentatives de stabilisation de son caractère métallique ont abouti à des résultats contrastés. Un effet promoteur du sodium sur l'activité du

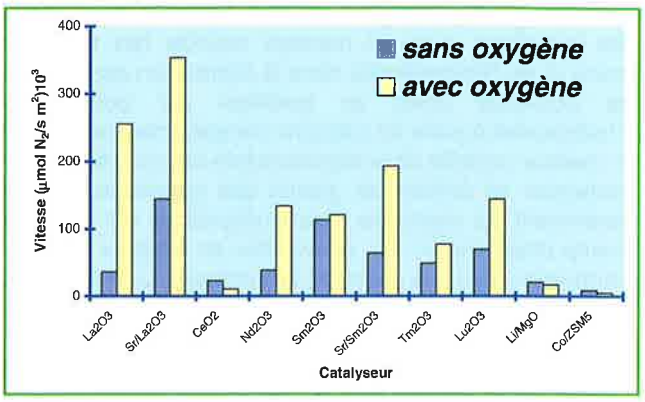


Figure 3 - Effet de l'oxygène sur l'activité de terres rares à 500 °C. Comparaison avec un catalyseur de référence Co/ZSM5.

catalyseur Pd/ZrO_2-Y_2O_3 a été obtenu en réduction de NO par le propène alors que l'effet inverse est observé en présence de méthane [7].
L'interaction entre le métal et le support semble un facteur déterminant dans le processus d'adsorption de NO. La dispersion du palladium sous forme d'ions Pd^{2+} isolés dans la structure microporeuse de zéolithes protonées H-ZSM5 rend particulièrement actif le catalyseur en réduction de NO. En revanche, la formation de particules d'oxyde PdO oriente différemment la sélectivité du catalyseur, celui-ci devenant plus actif pour l'oxydation du méthane par O_2 au détriment de la réaction $CH_4 + NO$. L'acidité de la zéolithe joue également un rôle clé dans la dispersion du métal mais peut également favoriser la redispersion de la phase PdO. On attribue encore d'autres effets bénéfiques aux supports acides, par exemple celui de promouvoir la réaction entre NO_2 et CH_4, la dissociation de la liaison C-H assistée par NO_{2ads} (formé par oxydation préalable de NO) étant souvent considérée comme l'étape lente du mécanisme.
Malgré l'intérêt des catalyseurs au palladium, le platine conserve un attrait important en raison de sa plus grande résistance à H_2O et SO_2. Différentes approches fondamentales ont eu des répercussions d'un point de vue pratique avec le développement de systèmes catalytiques à double couche : la première couche assurerait l'oxydation de NO en NO_2 sur Pt/SiO_2 tandis que la seconde couche constituée d'une zéolithe H-ZSM5 permettrait la réduction de CH_4 par NO_2.

Intérêt des matériaux présentant des défauts de structure comme catalyseurs ou supports de la phase active

Généralement, les matériaux concernés sont des oxydes de divers types dont l'activité catalytique dépend de la force de la liaison métal-oxygène et qui présentent, d'une part, des défauts de structure ou des stœchiométries en oxygène excédentaires permettant une stabilisation des métaux à des degrés d'oxydation normalement instables [8] et, d'autre part, une structure cristallographique résistant à haute température. Des exemples typiques sont des oxydes de type perovskite $ABO_{3+\delta}$ ou spinelles AB_2O_4 et, plus récemment, des oxydes mixtes de type cérine-zircone ($Ce_xZr_{1-x}O_2$). L'emploi des perovskites à des fins catalytiques s'est limité initialement aux réactions de combustion où les températures peuvent atteindre plus de 1 200 °C. Les traitements thermiques utilisés lors de leur

synthèse conduisaient généralement à des solides de faible aire spécifique, avec un mauvais contrôle des tailles de grains et de l'homogénéité dans la distribution des cations. De nouvelles voies de synthèse par précipitation d'hydroxydes à partir de solutions complexantes permettant un meilleur contrôle de la stœchiométrie de ces solides [9] et l'obtention de solides de grande aire spécifique [10] ont récemment été explorées. Ces améliorations ont ouvert le champ d'application des perovskites en catalyse de post-combustion, dans les réactions de reformage du méthane ou l'oxydation de COV chlorés. Les propriétés catalytiques de ces solides sont souvent associées à l'énergie de liaison O-Me des espèces oxygène liées aux cations métalliques à l'origine d'une mobilité plus ou moins forte de ces espèces dans le réseau. La création de lacunes anioniques et les valences multiples des ions métalliques semblent être deux aspects fondamentaux dans le développement de leur activité. L'ajout de strontium au lanthane, par exemple dans $LaCoO_3$, accroît la mobilité des oxygènes de réseau et s'accompagne d'un gain d'activité en réduction de NO par CH_4 à 700 °C. Par ailleurs, le lanthane se singularise des autres métaux par sa faible activité en oxydation du méthane par l'oxygène. Les différentes tentatives visant à améliorer l'activité en déposant les perovskites sur des supports afin de développer leur aire spécifique n'ont pas pour l'instant abouti à des résultats décisifs. Notons néanmoins un gain d'activité dans la réaction CO + NO lorsque le spinelle La_2NiO_4 est dispersé sur ZrO_2. Cet effet est interprété par une plus forte adsorption de NO sur Ni^{3+}. En revanche, la stabilisation du nickel à ce degré d'oxydation est moindre lorsque $LaNiO_3$ est dispersé sur Al_2O_3. Récemment, une étude sur la préparation de perovskites de type $SrTi_{1-x-y}Zr_xMn_yO_3$ a mis en évidence un effet bénéfique de l'ajout de Zr sur la surface spécifique. Les auteurs de ce travail ont également constaté que des sites acides de Lewis dus à l'introduction de Zr étaient présents, et relient cette acidité à l'activation de la rupture de la liaison C-H. Actuellement, l'intérêt pour ce type de matériaux resurgit, et des résultats intéressants commencent à abonder dans la littérature, notamment en intercalant des ions de métaux nobles dans les sites de coordination de la perovskite.

Les composés organiques volatils (COV)

Les COV sont recensés dans trois catégories selon leur groupement fonctionnel :

- Les composés aromatiques monocycliques regroupant le benzène, le toluène et les xylènes (BTX). Leur présence dans l'atmosphère est due aux gaz d'échappement et à l'évaporation des carburants des réservoirs ou des stations services.
- Les composés oxygénés, généralement utilisés comme solvants dans les ateliers de peintures, ou présents dans les essences comme substituts des aromatiques (alcools, dérivés carbonylés).
- Les composés chlorés entrant dans la composition des solvants, fluides caloporteurs et autres.

Les applications des COV, extrêmement développées, sont actuellement une préoccupation majeure compte tenu de leur impact sur l'environnement. Avec les NO_x, ils contribuent à la formation d'ozone. Par ailleurs, l'interaction entre NO_x et COV peut produire d'autres polluants photochimiques secondaires tels que le nitrate de peroxyacétyle très toxique. Il est donc primordial de réduire simultanément les COV et les oxydes d'azote.

Parmi les différentes techniques de traitement mises en œuvre, on distingue les traitements d'oxydation thermique ou catalytique. Les technologies actuelles de traitement thermique des composés chlorés sont destinées à convertir complètement le chlore organique en chlorure d'hydrogène, qui peut être soit piégé (chaux vive, calcaire ou ciment...), soit valorisé sous forme de sous-produits commercialisables. Cependant, cette technologie nécessite des paramètres opératoires parfaitement optimisés pour éviter la formation d'un grand nombre de sous-produits pouvant parfois être plus nocifs que les COV primaires. L'oxydation catalytique des COV est une solution économiquement plus intéressante, les températures de traitement étant inférieures de plusieurs centaines de degrés, ce qui entraîne une diminution substantielle de la consommation de fioul. Par ailleurs, le procédé est plus sélectif et évite donc la formation de composés intermédiaires.

En général, les catalyseurs à base de métaux nobles sont les plus performants, mais ils sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement par le chlore. En dépit de cette restriction, des procédés incluant des catalyseurs à base de métaux nobles ont été développés à l'échelle industrielle, par exemple pour le traitement d'effluents gazeux provenant d'ateliers de production de chlorure de vinyle [11]. Le réacteur est constitué de deux couches de catalyseurs. La première est une alumine stabilisée par ajout de dopants qui catalyse la décomposition d'hydrocarbures halogénés et d'aromatiques. Elle joue également le rôle de filtre pour retenir les métaux lourds (Cr, Fe, Ni) et protège les métaux nobles de l'empoisonnement. La seconde couche est constituée d'un catalyseur bimétallique, platine-palladium, qui oxyde le monoxyde de carbone, l'éthane, éthylène, et les hydrocarbures halogénés résiduels. Les différents paramètres déterminant la viabilité du procédé (*tableau I*) mettent clairement en relief les avantages d'un procédé catalytique comparé à ceux d'un incinérateur classique. Cependant, la durée de vie du catalyseur est sans doute un paramètre décisif qui conditionne le choix du procédé. Enfin, notons l'emploi d'un catalyseur V_2O_5/TiO_2 pour ce type d'application dans l'optique d'un traitement simultané des COV et des NO_x. Malheureusement, les tentatives de modifications de la phase active, notamment par ajout de dopant (MoO_3, WO_3), n'ont pas, pour l'instant, abouti à des gains d'activité significatifs.

Tableau I - Études comparatives des procédés d'élimination des COV par voie thermique et catalytique.

		Combustion	Traitement catalytique
Température	(°C)	> 1 200	350-680
Coût d'investissement	(%)	100	70-80
Coût opératoire	(%)	100	50
Consommation d'énergie	(%)	100	10
Encombrement	(%)	100	40
Production de vapeurs	(%)	100	15
Émission de CO_2	(%)	100	10
Formation de NO_x		considérable	négligeable
Restriction		corrosion des matériaux	durée de vie du catalyseur

Conclusions et perspectives

Des avancées décisives nécessiteront probablement une meilleure définition du mode de fonctionnement des catalyseurs à l'échelle moléculaire pour réduire sélectivement le NO et détruire les COV. Actuellement, peu de modèles cinétiques sont susceptibles d'apporter des informations permettant une démarche rationnelle dans la mise au point de nouvelles phases actives. L'approche est beaucoup trop empirique, même si parfois des solutions innovantes sont proposées. Dans des effluents gazeux de composition complexe, la désactivation est souvent le facteur limitant pour de nombreux catalyseurs aux performances prometteuses. Une étude approfondie des mécanismes de la désactivation serait également fructueuse dans l'approche du mode de fonctionnement des catalyseurs et de l'influence de la composition des sites actifs du catalyseur. En ce qui concerne le développement de nouvelles phases actives, des questions demeurent quant à la réelle importance de la nature de la matrice servant de support aux métaux. De nombreuses études laissent supposer que les zéolithes sont supérieures aux autres oxydes en réduction des NO_x, grâce en particulier à leur acidité intrinsèque. Cependant, les effets conjugués de SO_2 et de l'eau susceptibles d'induire une acidité supplémentaire restent encore mal expliqués. Dans cette optique, le choix d'autres oxydes que les zéolithes, employant des méthodes de préparation moins exigeantes, pourrait s'avérer intéressant.

Références

[1] Shelef M., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, p. 209.
[2] Chen H.-Y., Sachtler, *Catal. Today*, **1998**, *42*, p. 73.
[3] Ohtuka H., Tabata O., Sabatino L.M.F., *Catal. Today*, **1998**, *42*, p. 45.
[4] Granger P., Malfoy P., Esteves P., Leclercq L., Leclercq G., *J. Catal.*, **1999**, *187*, p. 321.
[5] Ozkan U.S., Kumthekar M.W., Karakas G., *Catal. Today*, **1998**, *40*, p. 3.
[6] Hums E., *Catal. Today*, **1998**, *42*, p. 25.
[7] Yentekakis I.V., Palermo A., Filkin N.C., Tikhov M.S., Lambert R.M., *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, p. 3759.
[8] Kieling D., Shneider R., Kraak P., Haftendorm M., Wendt G., *Appl. Catal. B*, **1998**, *19*, p. 143.
[9] Gonzales A., Martinez Tanayo E., Beltran Porter A., Cortes Corberan V., *Catal. Today*, **1997**, *33*, p. 361.
[10] Kaliaguine S., Van Neste A., Szabo V., Gallot J.E., Bassir M., Muzychuk R., *Appl. Catal. A*, **2001**, *209*, p. 345.
[11] Muller H., Deller K., Despeyroux B., Peldszus E., Kammerhofer P., Kuhn W., Spielmannleitner R., Stoger M., *Catal. Today*, **1993**, *17*, p. 383.

P. Granger

Pascal Granger
est maître de conférences à l'université de Lille I*.

Lucien et Ginette Leclercq
y sont professeurs.

G. Leclercq

L. Leclercq

* Laboratoire de catalyse de Lille, ESA n° 8010, bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq.
Tél. : 03 20 33 61 21. Fax : 03 20 43 65 61.
E-mail : Pascal.Granger@univ-lille1.fr

La catalyse pour l'énergie

Pile à combustible, combustion catalytique

Jacques Barbier, Jean-Michel Léger et Carole Lunot

Summary **Catalysis for energy: fuel cells and catalytic combustion**
The role of catalysis in energy is important during conversion of chemical energy into electrical energy and/or heat. Applications of catalytic combustion with and without cogeneration of heat and electricity will be discussed first. The direct conversion of chemical energy into electricity in fuel cell will be considered after, mainly for the case of low temperature fuel cells.

Mots-clés **Combustion catalytique, pile à combustible, catalyseurs, électrodes.**
Key-words **Catalytic combustion, fuel cell, catalysts, electrodes.**

La catalyse pour l'énergie est un vaste sujet qui implique la conversion catalytique de l'énergie chimique en une autre forme d'énergie, mais aussi la transformation catalytique d'un système chimique avec transfert d'énergie. Ce dernier cas regroupe tous les procédés du raffinage du pétrole (craquage, reformage, isomérisation, hydrocraquage, alkylation, aromatisation...), la gazéification et liquéfaction du charbon, le vapo-reformage, la réaction du gaz à l'eau, la transformation du gaz de synthèse...
Nous nous limiterons ici à la conversion catalytique de l'énergie chimique en énergie thermique et en énergie électrique qui, elles-mêmes, peuvent ensuite être transformées en énergie mécanique.
Nous aborderons successivement les applications de la combustion catalytique (dont la turbine à combustion avec co-génération de chaleur et d'électricité), puis la pile à combustible qui est un dispositif permettant la conversion directe en énergie électrique de l'énergie libre d'une réaction chimique. Cette conversion se faisant sans dégradation de l'énergie sous forme thermique ne sera pas affectée, dans son rendement, par les limitations du cycle de Carnot.

Combustion catalytique [1-3]

Principe, avantages, freins au développement

La combustion est la réaction d'oxydation complète d'un combustible (hydrogène, méthane, GPL...) utilisée dans le but de produire de la chaleur[1], le plus souvent avec l'oxygène de l'air. Cette réaction se produit en général dans une flamme, qui comporte des « points chauds » (aux alentours de 2 000 °C) bénéfiques pour la stabilité de cette flamme, mais malheureusement sources de la formation d'oxydes d'azote (NO_x). En effet, à des températures si élevées, azote et oxygène de l'air se recombinent pour former des NO_x. Réaliser la combustion avec un excès d'air permet de « diluer » le point chaud et d'abaisser la température, et donc la quantité de NO_x formés. En revanche, on risque dans ces conditions de diminuer la stabilité de la flamme et de l'éteindre, sauf si on effectue la combustion sur une surface. On parle alors de combustion surfacique, laquelle se produit dans un support poreux radiant (voir *figure 1*), de façon à augmenter la quantité de chaleur véhiculée par rayonnement, un mode de transfert de chaleur qui a des avantages par rapport au mode convectif pour certaines applications. Pour accentuer les bénéfices de la combustion surfacique, on peut ajouter un catalyseur sur le support, ce qui augmente considérablement la stabilité de la combustion, au point que l'on peut alors l'effectuer en présence d'un très large excès d'air, en-deçà de la limite inférieure d'inflammabilité, ce qui permet de ne pratiquement pas produire de NO_x. Cette combustion est caractérisée par une absence de flamme (voir *figure 2*) et par une énergie récupérée d'une part grâce au rayonnement du support poreux, d'autre part grâce à la chaleur des produits de combustion.
Cette technique, qui évite la formation de NO_x lors de la combustion, permet de ne pas avoir recours en aval à des

Figure 1 - Supports poreux métalliques (à gauche) et céramiques (à droite).

unités de traitement des fumées. Cet avantage environnemental de la combustion catalytique est renforcé par le fait qu'elle ne produit également ni CO, ni hydrocarbures imbrûlés, ni bruit (grâce à l'absence de flamme). De plus, on constate qu'il est possible d'utiliser sans risque des produits « catalytiques » en atmosphères riches en solvants (peintures par exemple). Les performances des brûleurs utilisant la combustion catalytique sont améliorées en ce sens que la part d'énergie libérée sous forme rayonnée présente une haute homogénéité et une haute densité surfacique (kW/m^2). Enfin, pour l'application turbine, il s'agit de la « moins chère des technologies propres » dès lors qu'il s'agit d'atteindre des niveaux très bas de NO_x, car les unités de dépollution des produits de combustion (e.g. réduction par l'ammoniac) sont en général très onéreuses et délicates à mettre en œuvre.
Les principaux freins qui limitent le développement de la combustion catalytique sont d'une part liés à une sensibilité environnementale récente et/ou limitée à certains lieux (pays nord-européens, Californie), à un duo « coût/réglementation » non favorable (d'autres techniques de combustion concurrentes et moins onéreuses sont suffisantes pour satisfaire les normes actuelles en terme d'émissions de polluants), mais également à des limitations techniques telles que l'instabilité des catalyseurs pour des applications haute température (température du support de combustion de 900 à 1 200 °C).

Catalyseurs et systèmes catalytiques

La durée de vie insuffisante des catalyseurs à haute température a jusqu'à présent cantonné la combustion catalytique à des applications basse température qui sont peu nombreuses.
Il faut d'abord comprendre que dans la combustion catalytique, le catalyseur n'a pas de rôle « noble » de sélectivité d'une réaction par rapport à une autre, mais tient celui de « facilitateur » ou de « stabilisateur » de la réaction d'oxydation totale d'un combustible en mélange pauvre : il augmente la vitesse de cette réaction, d'une part en diminuant l'énergie d'activation de la réaction :
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$,
d'autre part en augmentant la vitesse de cette réaction en multipliant le nombre de sites où elle peut se produire. Cela peut expliquer pourquoi la combustion catalytique représente moins de 1 % des publications/brevets du domaine de la catalyse.
Aujourd'hui, une seule famille de catalyseurs a fait ses preuves pour la combustion catalytique du gaz naturel : il s'agit des métaux précieux (essentiellement platine et palladium, supportés le plus souvent sur alumine-γ), qui sont utilisés dans l'ensemble des applications commerciales citées ci-après. Cependant, le principal problème de ce type de catalyseurs réside dans leur faible durée de vie à haute température, ce qui limite leur fonctionnement soit à des applications basses températures (panneaux radiants pour l'industrie), soit à des appareils n'exigeant pas des durées de vie élevées (réchaud de camping), soit enfin à des appareils pour lesquels une maintenance annuelle peut être envisagée facilement (turbines).
Cependant, deux autres familles ont été, et sont encore, étudiées pour la combustion catalytique du gaz naturel : les perovskites [4] et les hexaaluminates [5]. Les durées de vie sont améliorées pour des fonctionnements à hautes températures, malheureusement les activités catalytiques sont beaucoup plus faibles que celles des métaux précieux, notamment aux basses températures, ce qui rend très difficile le « démarrage » de l'activité catalytique, surtout lorsqu'on veut développer des produits qui fonctionnent avec des gaz à température ambiante en entrée.
Quand on parle de support de combustion catalytique, on sous-entend en général un support de combustion (voir *figure 1*) sur lequel on vient déposer un revêtement (« washcoat » - le plus souvent alumine, éventuellement dopée par zircone, silice, cérine...) qui sert à la fois de couche d'accrochage et de dispersant pour les particules de catalyseur, mais aussi d'agent anti-frittage (maintien d'une surface spécifique élevée et stable thermiquement), lui-même ensuite « recouvert » par le catalyseur proprement dit (également appelé phase active). La présence d'un washcoat n'est toutefois pas indispensable (par exemple pour les perovskites et les hexaaluminates) et on trouve même aujourd'hui des développements de supports de combustion directement produits en matériaux catalytiques (nids d'abeille extrudés en perovskites et hexaaluminates).
De nombreuses « qualités » sont demandées aux catalyseurs de combustion catalytique du gaz naturel. Ils doivent notamment résister à une désactivation par frittage, à une perte par évaporation et à une désactivation par corrosion/contamination, causées par les hautes températures, les produits de combustion et d'éventuels poisons (notamment produits soufrés pour certains catalyseurs), le tout avec un objectif de durée de vie d'au moins 10 000 heures, à comparer avec les 1 500 heures requises pour un pot catalytique automobile ! Sans parler d'une résistance minimale aux chocs thermiques et mécaniques. Compte tenu de ce cahier des charges très sévère, aucun catalyseur ne donne complètement satisfaction aujourd'hui et il semble que les solutions soient plutôt à rechercher du côté ingénierie du produit que du côté matériaux de catalyseurs.

Produits commerciaux et travaux en cours

Il existe peu de produits commerciaux utilisant la combustion catalytique, et ils sont le plus souvent réservés à des applications basse température (500-700 °C). De plus, selon les secteurs, les niveaux de développement de cette technologie diffèrent fortement.
Ainsi, dans le secteur industriel, les panneaux radiants catalytiques au gaz naturel sont utilisés depuis plusieurs dizaines d'années dans les étuves de séchage et de traitement de pièces. Ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés sans risque en atmosphères riches en solvants (ce qui est fréquent dans le secteur de la peinture), et de fonctionner à basse température (500-700 °C), ce qui conduit à une énergie rayonnée dans le domaine de l'infrarouge moyen-long qui s'adapte bien aux plages d'absorption de l'ensemble des peintures. D'autre part, la chaleur des produits de convection qui circulent dans l'étuve permet d'homogénéiser la température des pièces à traiter et également de traiter des pièces de forme complexe (*figure 2*). En terme de fabricants, on peut citer notamment la société Sunkiss en France ou la société Vulcan aux États-Unis[2].
Une autre application plus récente du secteur industriel est la turbine à combustion : après 15 années de R & D et d'opérations de démonstrations, la société Catalytica[3] (États-Unis) a annoncé en 2000, avec ses partenaires turbiniers, les premières commercialisations aux États-Unis de turbines équipées du système Xonon™ [6], pour des sites de cogénération et de production d'électricité. Dans cette

Figure 2 - Tunnel de séchage de peinture équipé de panneaux radiants catalytiques (avec l'aimable autorisation de la société Sunkiss).

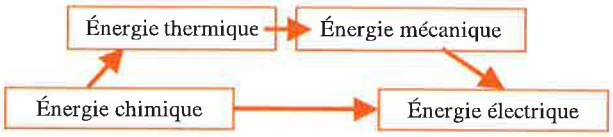
application, il ne s'agit plus de récupérer de l'énergie sous forme rayonnée mais sous forme d'énergie mécanique et de chaleur grâce à la détente des gaz chauds produits dans la chambre de combustion. Ces produits de combustion sont ultra-propres (pour répondre aux réglementations sur l'air très sévères en Californie) et ne dépassent pas 1 200 °C, pour pouvoir être envoyés directement (sans système de refroidissement onéreux et compliqué) sur les aubes de la turbine. La chambre de combustion fonctionne schématiquement de la façon suivante : après compression (et donc préchauffage) de l'air, un pré-mélange air-gaz pauvre est envoyé à travers un combusteur à deux étages, le premier étant catalytique et composé d'un monolithe métallique dans lequel seul un canal sur deux est revêtu de catalyseur. Le pré-mélange qui traverse un canal « catalytique » est brûlé, tandis que le pré-mélange qui traverse un canal « non catalytique » est préchauffé par l'énergie de la combustion libérée dans les canaux catalytiques adjacents ; en aval du monolithe, cette « astuce » permet d'effectuer dans un second étage une combustion stable en phase homogène sans flamme (pas de production de NO_x), permettant de ne pas dépasser la température souhaitée au niveau des aubes de la turbine (~ 1 200 °C). De plus, l'utilisation d'un catalyseur au palladium, autorégulateur en température grâce à la transition PdO (catalytiquement actif)/Pd (moins actif), évite un vieillissement prématuré de ce catalyseur. Cette chambre de combustion est caractérisée par des niveaux de NO_x, CO et UHC inférieurs à 5 ppm (15 % O_2). Il est à noter qu'actuellement la combustion catalytique pour l'application turbine est source de nombreuses études et recherches, y compris dans le domaine des petites turbines.

Concernant les applications grand public, il existe aujourd'hui sur le marché deux modèles de chaudières domestiques gaz naturel munies de brûleurs catalytiques (commercialisées par les sociétés allemandes Viessmann [7] et Vaillant [8]). Malheureusement, elles ne sont disponibles qu'en Allemagne où il y a un marché pour les produits « verts ». Il existe également des radiants catalytiques gaz naturel pour le chauffage des locaux de grand volume. ADG-CampingGaz a commercialisé en 1996 un réchaud de camping basé sur cette technologie et fonctionnant au GPL [9]. Enfin, les grands magasins de bricolage commercialisent des appareils de chauffage portables à combustion catalytique fonctionnant au GPL. On peut également citer les détecteurs de gaz inflammables qui fonctionnent sur le principe de la combustion catalytique, mais pour lesquels la finalité n'est pas la production d'énergie.

Piles à combustible

Principes généraux [10-11]

Une pile à combustible est un dispositif qui permet de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique. Ce type de conversion permet donc de s'affranchir de la conversion en énergie thermique, puis mécanique, afin d'obtenir l'énergie électrique selon le schéma ci-dessous :



L'avantage primordial de ce système est donc d'avoir des rendements non limités par le cycle de Carnot, n'étant plus tributaire de la forme thermique de l'énergie. Les rendements d'une pile à combustible hydrogène/oxygène peuvent ainsi atteindre 60 %.

Dans une pile à combustible, l'énergie chimique est convertie directement en énergie électrique selon la réaction $\Delta G + nF\,E_{eq} = 0$

où ΔG est l'enthalpie libre de la réaction et E_{eq} la force électromotrice à courant nul de la pile.

Dans le cas d'une pile hydrogène/oxygène, la réaction globale est $H_2 + ½\,O_2 \rightarrow H_2O$

avec $\Delta G^o = -\,237$ kJ/mole H_2 (état standard)

ce qui conduit à un E_{eq} de 1,23 V.

Cependant, pour les deux réactions électrochimiques mises en jeu à chaque électrode, les vitesses de réaction ne sont pas infinies et la tension de fonctionnement d'une pile est toujours inférieure à E_{eq}. Pour diminuer les surtensions et être proche d'un rendement optimum ($E \approx E_{eq}$), il faut augmenter les vitesses des réactions électrochimiques. Les deux réactions mises en jeu (oxydation du combustible à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode) se produisent selon un mécanisme à plusieurs étapes impliquant des espèces adsorbées à la surface des électrodes. On peut accroître les vitesses de réaction en modifiant des propriétés du matériau d'électrode qui joue alors aussi le rôle de catalyseur en plus de celui de réservoir d'électron (on parle alors d'électrocatalyseur).

La nature des électrocatalyseurs dépend naturellement beaucoup du type de combustible utilisé et du type de pile à combustible. Dans les applications actuelles ou prévues dans les toutes prochaines années, l'hydrogène est le combustible de choix. Cependant, de sa provenance dépend la nature de l'anode. L'hydrogène est le plus souvent produit par reformage d'alcool ou d'hydrocarbure et les traces de monoxyde de carbone résiduelles constituent le principal problème de catalyse dans les piles à combustible. Le problème est cependant très différent selon le type de pile et surtout de la gamme de température de fonctionnement.

Différents types de piles à combustible [10]

Piles à combustible hautes températures

Cette catégorie regroupe les piles à oxyde solide (SOFC, solid oxide fuel cell) qui fonctionnent à des températures de 800 à 1 000 °C, et les piles à carbonates fondus (MCFC, molten carbonate fuel cell) fonctionnant à 650 °C.

Dans une pile à combustible haute température (typiquement pile à oxyde solide), le rôle des électrodes est principalement celui de réservoir d'électron. La température de fonctionnement est en effet suffisante pour avoir spontanément le reformage interne du carburant, typiquement le gaz naturel, en hydrogène, qui est ensuite lui-même oxydé électrochimiquement. Le rôle catalytique de l'électrode est donc dans ce cas inexistant. Le principal problème pour ce type de pile est la nature de l'électrolyte (typiquement des céramiques). La difficulté est à la fois d'obtenir des composés permettant des conductivités suffisantes à des températures les plus basses possibles, mais aussi faciles à mettre en place sous forme de couches minces.

Pour les piles à carbonate fondu, les catalyseurs utilisés sont des alliages à base de nickel qui sont satisfaisants en terme de performances, mais le développement de cette filière a été freiné par des problèmes de corrosion entraînant des durées de vie incompatibles avec une utilisation à grande échelle.

Piles à acide phosphorique (PAFC : phosphoric acid fuel cell)

Dans une telle pile, l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide phosphorique et la température de fonctionnement est de 250 °C. Les électrocatalyseurs doivent être des métaux précieux, typiquement des alliages à base de platine. C'est le premier type de pile qui est arrivé à maturité avec des prototypes de différentes tailles (jusqu'à plusieurs MW) et qui est commercialisé sans forme de système « clé en main » de 250 kW. Cependant, la réduction des coûts de fabrication est difficile, notamment à cause des quantités de catalyseurs, et il semble que cette filière doive être abandonnée à moyen terme, sauf pour des applications spécifiques.

Piles à membrane protonique (PEMFC : proton exchange membrane fuel cell)

Il s'agit d'un type de pile construite autour d'un électrolyte solide, une membrane conductrice protonique. La température de fonctionnement de ce type de pile est située dans la gamme 80-110 °C. Cette température est limitée par les propriétés de la membrane qui, pour être conductrice, doit être hydratée. Dans ces conditions de fonctionnement, le rôle catalytique des électrodes devient primordial. En effet, les mécanismes des réactions électrochimiques impliquées passent par des étapes d'adsorption, aussi bien pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode), que pour la réaction de réduction de l'oxygène de l'air (à la cathode). La nature, la structure et la composition des électrodes sont alors des critères essentiels pour maîtriser ces étapes d'adsorption.

Le principe de fonctionnement d'une PEMFC (*figure 3*) est très simple : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode produit des protons qui migrent au travers de la membrane pour aller réagir avec l'oxygène du côté cathodique en produisant de l'eau. Les électrons impliqués dans les deux réactions électrochimiques transitent par le circuit extérieur.

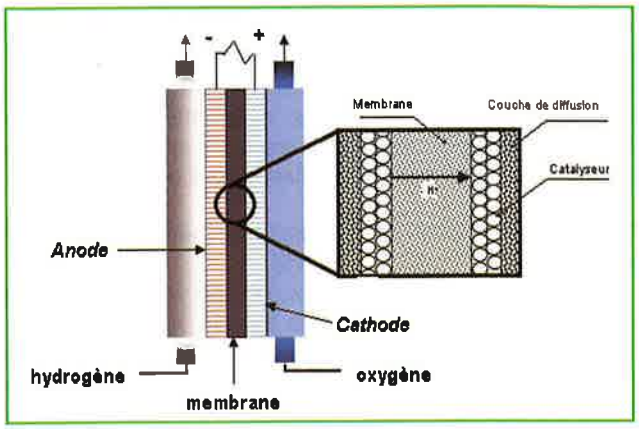


Figure 3 - Principe d'une pile à membrane échangeuse de proton.

Selon la provenance et la nature du carburant utilisé, la nature du catalyseur sera différente. Nous allons successivement voir le cas de l'hydrogène et de l'oxygène très purs, puis l'hydrogène obtenu par reformage, et pour finir une alimentation directe en méthanol.

PEMFC alimentées par hydrogène et oxygène purs

Dans ce cas, et compte tenu de la nature acide de la membrane électrolyte, les électrodes sont constituées de particules de platine dispersées dans de la poudre de carbone (typiquement Vulcan XC 72). Les charges en platine du côté anodique peuvent être fortement réduites (actuellement jusqu'à 0,1 mg/cm^2), alors qu'en raison de la mauvaise cinétique de réaction, les meilleurs catalyseurs de réduction d'oxygène sont souvent des particules d'alliages à base de platine (Pt-Cr, Pt-Co...). La réduction électrochimique de l'oxygène en pH acide est en effet une réaction cinétiquement lente et il est difficile d'atteindre une réduction complète en eau sans produire des traces de peroxyde d'hydrogène (traduisant une réaction incomplète) qui est très corrosif pour la membrane. A noter que des catalyseurs alternatifs aux platinoïdes peuvent être utilisés pour la réduction de l'oxygène, comme des macrocycles de métaux de transition (phtalocyanine, porphyrine...), avec des réactivités acceptables, mais d'une stabilité thermique et dans le temps encore insuffisante.

PEMFC alimentées par hydrogène de reformage

Dans les applications pratiques visées actuellement, comme les véhicules électriques, le reformage à bord du véhicule d'un combustible liquide (méthanol par exemple) est la solution technologique envisagée. L'inconvénient important alors est la présence dans l'hydrogène formé de traces de monoxyde de carbone qu'il est très difficile d'éliminer à un coût acceptable. L'élaboration d'électrocatalyseurs insensibles (ou peu sensibles) au CO est devenu un axe de recherche important. En effet, même avec des traitements post-reformage adaptés, le taux de CO résiduel obtenu est de l'ordre de 10 ppm. Ce taux est suffisant pour provoquer l'empoisonnement des sites catalytiques des anodes composées de particules de platine, CO s'adsorbant fortement sur les sites catalytiques et ne pouvant être désorbé de la surface que par oxydation en CO_2, et donc à des potentiels incompatibles avec une utilisation en pile. Il est donc très important d'élaborer des catalyseurs permettant soit une plus faible adsorption de CO, soit son oxydation à des potentiels plus bas. Ceci est réalisé le plus

souvent grâce à des catalyseurs à base de platine : Pt-Ru ou Pt-Mo par exemple. Cependant, la composition optimale et la stabilité de telles particules sont des paramètres difficiles à optimiser. C'est un domaine de recherche important, avec pour objectif une tolérance plus importante aux traces de CO, ce qui diminuerait les problèmes liés au traitement des gaz de reformage, difficile à réaliser à bord d'un véhicule.

PEMFC alimentées directement par méthanol (DMFC : direct methanol fuel cell) [12-16]

L'utilisation directe de méthanol est une voie intéressante explorée depuis de nombreuses années, notamment pour des applications mobiles ou de petites capacités. Le rôle catalytique de l'anode devient ici primordial avec la nécessité de réaliser une réaction complexe au cours de laquelle six électrons doivent être échangés par molécule. Il faut à la fois pouvoir dissocier la molécule de méthanol et éviter (ou tout au moins limiter) la formation de CO adsorbé à la surface de l'électrocatalyseur. Parallèlement, l'électrode doit pouvoir activer la molécule d'eau de façon à pouvoir fournir aux résidus d'adsorption du méthanol l'atome d'oxygène supplémentaire nécessaire à la formation de dioxyde de carbone comme produit final de la réaction. Ceci montre qu'une bonne électrode de pile à combustion directe de méthanol (DMFC pour direct methanol fuel cell) doit être plurimétallique afin de répondre aux différents impératifs. Actuellement, les meilleurs catalyseurs proposés sont constitués de particules d'alliages de Pt-Ru, avec une composition superficielle optimum de l'ordre de 15 à 20 % en Ru. Cependant, d'autres alternatives font l'objet de recherche comme l'addition d'un troisième composant apte à dissocier l'eau à un potentiel très bas.

Une autre difficulté de la pile DMFC est liée aux propriétés de la membrane électrolytique. En effet, le méthanol peut traverser relativement facilement la membrane et venir au contact de la cathode. Cette dernière étant constituée le plus souvent de particules de platine, la présence de méthanol va entraîner une dépolarisation partielle de la cathode, et donc une diminution significative des performances de la pile. Deux stratégies sont employées pour limiter cet inconvénient : la mise au point de membranes imperméables au méthanol tout en restant conductrices et l'utilisation de catalyseurs cathodiques insensibles au méthanol.

Malgré des efforts de recherche importants, il semble que la mise au point de nouvelles membranes soit difficile à concrétiser, le compromis entre une bonne conductivité et une résistance au méthanol étant délicat. Des catalyseurs insensibles au méthanol, mais très actifs pour la réduction de l'oxygène, existent comme les macrocycles déjà mentionnés plus haut, ou des chalcogènures. Dans les deux cas, la mise en œuvre et la durée de vie de telles électrodes alternatives sont l'objet de recherches actuelles.

Applications des piles à combustible

Les applications visées par les piles à combustible sont à la fois très vastes et encore pour le moyen terme. Il y a de nombreux démonstrateurs aussi bien pour la production d'électricité en stationnaire que pour la traction électrique automobile. Pour ce second cas, les contraintes aussi bien économiques (coûts trop élevés actuellement) que techniques (performances à atteindre) conduisent à un défi difficile à relever, même si certains constructeurs annoncent des pré-séries commercialisables à l'horizon 2005. Un autre domaine d'applications est actuellement envisagé : celui de l'électronique portable, avec principalement les téléphones portables. L'alimentation directe en méthanol est alors la technologie privilégiée.

Notes

[1]L'oxydation d'espèces chimiques, comme certains polluants, en vue de les détruire (techniques de réduction des polluants) ne peut être considérée comme un procédé de combustion catalytique car l'objectif dans ce cas n'est pas de produire de la chaleur.

[2]www.VulcanCatalytic-Ltd.com ; www.sunkiss.com ; www.radiant.asso.fr

[3]www.catalytica-inc.com

Références

[1] Kesselring J.P., Weinberg F.J., *Academic Press*, **1986**, chapter *4*, p. 237.
[2] Lee J.H., Trimm D., *Fuel Processing Technology*, **1995**, *42*, p. 339.
[3] Davy H., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **1817**, *1*, p. 45.
[4] Kirchnerova J., *Korean J. Chem. Eng.*, **1999**, *16 (4)*, p. 427.
[5] Arai H. *et al.*, *Catalysis Today*, **1995**, vol. *26*, p. 237.
[6] Farmer R., *Gas Turbine World*, sept.-oct. **1999**, p. 20.
[7] Dzubiella M., *GWA* 10/**1997**, p. 713.
[8] Ro S. *et al.*, *Proceedings of the 18th German-Dutch Flame Day*, 28-29/08/**1997**, p. 147.
[9] Thibault J.-J., Congrès du gaz, Paris, **1996**.
[10] Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and their Applications*, VCH Weinheim (Allemagne), **1996**.
[11] Lamy C., Léger J.-M., *J. Phys. IV*, **1994**, C1, vol. *4*, p. 253.
[12] Iwasita-Vielstich T., *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, H. Gerischer and C.W. Tobias (éds.), VCH Verlag Weinheim (Allemagne), **1990**, vol. *1*, p. 127.
[13] Lamy C., Léger J.-M., *Proceedings of the DOE workshop on Direct Methanol Air Fuel Cells*, A.R. Landgrebe, R.K. Sen and D.J. Wheeler (éds.), PV. 92-14, The Electrochemical Society, **1992**, p. 111.
[14] Lamy C., Léger J.-M., *Interfacial Electrochemistry*, A. Wieckowski (éd.), Marcel Dekker, New-York, **1999**, chap. *48*, p. 885.
[15] Lima A., Coutanceau C., Léger J.-M., Lamy C., *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, p. 379.
[16] Lamy C., Léger J.-M., Srinivasan S., *Modern Aspects of Electrochemistry*, J'O.M. Bockris, B.E. Conway et R. White (éds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, **2001**, vol. *34*, p. 53.

J. Barbier

J.-M. Léger

Jacques Barbier
est professeur émérite de l'université de Poitiers*.

Jean-Michel Léger
est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) de l'université de Poitiers*.

Carole Lunot
est chef de projet « combustion catalytique et catalyse » à la Direction de la Recherche de Gaz de France**.

C. Lunot

* LACCO, UMR 6503-CNRS,Université de Poitiers, 86022 Poitiers Cedex.
Tél : 05 49 45 39 70. Fax : 05 49 45 35 80.
E-mail : jean.michel.leger@univ-poitiers.fr

** Gaz de France/Direction de la Recherche, 361 avenue du Président Wilson, BP 33, 93211 La Plaine Saint-Denis Cedex.
Tél : 01 49 22 59 03. Fax : 01 49 22 53 73.
Contact : Emmanuel Tena, emmanuel.tena@gazdefrance.com, qui reprend les activités de Carole Lunot.

Conversion chimique du gaz naturel

L'état de l'art

Alain Kiennemann et Philippe Courty

Summary **Chemical conversion of natural gas: state of art**
The chemical conversion of natural gas via syngas into hydrocarbons and alcohols is reviewed. The history of the process, the thermodynamical and kinetic limitations, the various reaction mechanisms, the important operating parameters are studied and perspectives are evoked.

Mots-clés **Gaz de synthèse, Fischer-Tropsch, alcools, catalyseurs.**
Key-words **Synthesis gas, Fischer-Tropsch synthesis, alcohols, Fischer-Tropsch catalysts.**

Les réserves mondiales prouvées en gaz naturel sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut : 131 000 Mtep comparé à 143 000 [1] (Mtep : millions de tonnes équivalent pétrole). La conversion directe du méthane par activation de la liaison C-H après élimination des impuretés [composés soufrés, azotés, chlorés, métaux lourds (Hg, Pb, As)] et des hydrocarbures légers C_2-C_4 est possible, mais reste peu développée et conduit à des produits fabriqués en faible tonnage [2].
Par contre, la transformation indirecte du méthane *via* le gaz de synthèse offre des débouchés économiquement intéressants avec un procédé industriel de forte capacité (méthanol : 30 Mt/an) et un autre à fort potentiel : le procédé GTL (gas to liquids) [3].

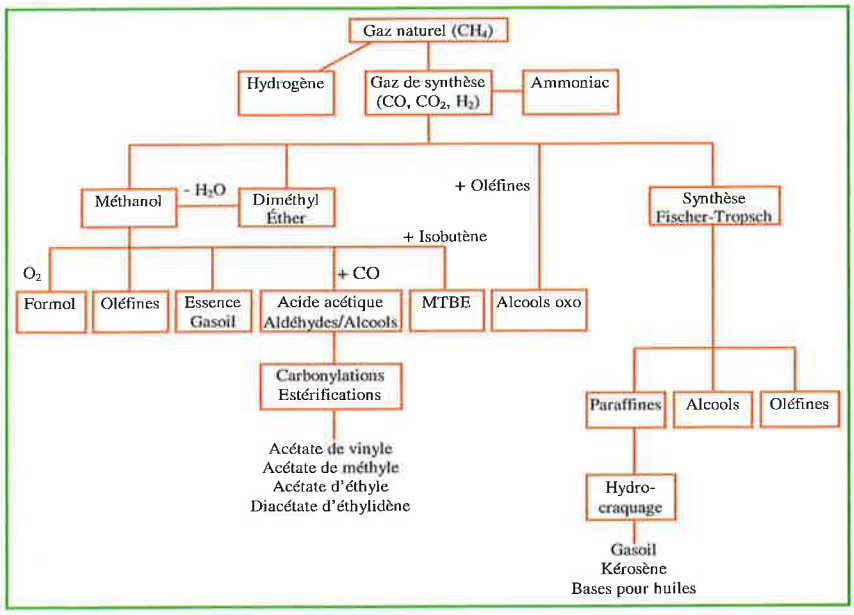


Figure 1 - Différentes voies de conversion chimique du gaz *via* ($CO + H_2$) [3].

Le gaz de synthèse est obtenu à partir de méthane par plusieurs procédés industriels [3] tels que le vaporeformage ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\,H_2$), l'oxydation partielle ($CH_4 + ½\,O_2 \rightarrow CO + 2\,H_2$), le reformage autothermique, auxquels il convient d'ajouter le vaporeformage avec CO_2. La stœchiométrie H_2/CO est ajustée en fonction du procédé de conversion choisi par action de la température sur la réaction de conversion du CO ($CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$) et/ou par élimination de H_2 ou CO_2 (*figure 1*). La production du gaz de synthèse est une opération cruciale pour l'économie du procédé Fischer-Tropsch puisqu'elle représente entre 55 et 60 % des investissements pour une unité de production d'hydrocarbures lourds (Shell Middle Distillate Synthesis) [4].

Historique des procédés fondés sur la transformation du gaz de synthèse (Fischer-Tropsch et méthanol)

La synthèse d'hydrocarbures à partir de CO/H_2 est connue depuis 1902 lorsque Sabatier et Senderens obtiennent du méthane avec des catalyseurs à base de cobalt et de nickel [5]. Des brevets de BASF montrent l'intérêt des catalyseurs au cobalt promus aux alcalins pour la synthèse d'hydrocarbures et d'alcools [6]. Cependant, ce sont les travaux de F. Fischer et H. Tropsch, à partir de 1923, qui vont donner toute son importance industrielle à la réaction en confirmant l'intérêt des catalyseurs au fer et au cobalt pour la synthèse d'hydrocarbures liquides et de dérivés oxygénés [7]. L'historique du développement industriel du Fischer-Tropsch a été récemment décrit en détails [8] et de nombreux ouvrages et revues anciens et récents développent de multiples aspects de la synthèse Fischer-Tropsch (FT) et de la réactivité du gaz de synthèse : catalyseur, réactivité, réacteur, mécanisme, cinétique, études économiques [9-22].

La première installation industrielle a été effectuée en 1935 par Ruhrchemie. Le développement des procédés à moyenne pression avec des catalyseurs au fer (1937) et au cobalt (1939) peut être considéré comme la base de réalisations plus récentes : Arge Process, Sasol (1955) ou Shell Technology (Malaisie, 1993). Selon le catalyseur (Co ou Fe), différents types de réacteurs ont été successivement développés [8] allant du lit fixe refroidi par de l'eau sous pression, au réacteur multitubulaire, au réacteur à lit fluidisé avec ou sans lit circulant et au réacteur avec catalyseur en suspension (« slurry »). Les plus récentes technologies de réacteurs ont permis les réalisations industrielles récentes (Shell, 500 000 t/an) et sous-tendent les projets récemment annoncés (e.g. 850 000 t/an pour Sasol/Phillips au Qatar [8]). Actuellement, la synthèse FT basse température, en réacteur « slurry » avec un catalyseur à base de cobalt, fait partie des procédés les plus efficaces pour la production de distillats moyens propres. Un regain d'intérêt spectaculaire est lié aux évolutions des coûts du pétrole et du gaz, mais aussi à des aspects environnementaux (augmentation de la sévérité du raffinage, besoins en carburant diesel sans soufre, azote, métaux, aromatiques et à haut cétane, stabilité chimique des catalyseurs et adsorbants en catalyse DéNO$_x$).

Pour le méthanol, deux types de catalyseurs ont été développés : les catalyseurs à base de ZnO-Cr_2O_3 [23] pour une synthèse haute pression et haute température (> 200 bars, 400 °C), puis les catalyseurs basse pression, basse température (60 bars, 280 °C), à base de Cu-ZnO-Al_2O_3 [24]. Ces derniers, étudiés dès 1928, se sont révélés très sensibles au soufre et au chlore, et n'ont pu être développés qu'après la mise au point des techniques d'épuration du gaz de synthèse. Le catalyseur Cu/ZnO/Al_2O_3 est celui essentiellement utilisé pour la production actuelle d'environ 30 millions de tonnes par an de CH_3OH.

Les alcools supérieurs, mélanges d'alcools C_1 à C_6, sont obtenus par deux voies : une voie directe à partir de CO/H_2 et une synthèse indirecte par homologation d'alcools (essentiellement catalyse homogène) [22]. Pour la synthèse directe, les catalyseurs employés sont de trois types : soit des catalyseurs Fischer-Tropsch d'hydrocarbures (Co, Fe) modifiés pour orienter la réaction vers les oxygénés (addition de cuivre, d'alcalins), soit des catalyseurs de synthèse de méthanol (Cu, Zn, Cr, Al) modifiés par l'ajout de promoteurs alcalins et utilisés dans des conditions opératoires différentes (H_2/CO < 2, pression et température élevées), soit des catalyseurs particuliers (MoS_2) opérant en présence de sulfure d'hydrogène (0,05-0,1 % vol.).

L'IFP, en partenariat avec Idemitsu Kosan, a développé le procédé et les catalyseurs Co-Cu correspondants jusqu'à opérer en 1987 au Japon une unité de démonstration de capacité 20 barils/jour et à valider les alcools dopés d'octane obtenus par une série d'essais sur flotte automobile [18].

Limitations thermodynamiques et cinétiques

Réactions mises en jeu

Les réactions mises en jeu sont décrites par les équations du *tableau I*.

Tableau I - Réactions mises en jeu pour les limitations thermodynamiques et cinétiques.

Méthanation	$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $\Delta H_R = -214{,}6$ kJ (227 °C)	(1)
	$2\,CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	(2)
Formations d'alcanes	$n\,CO + (2n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\,H_2O$	(3)
	$2n\,CO + (n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\,CO_2$	(4)
Formation d'oléfines	$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O$	(5)
	$n\,CO + n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,CO_2$	(6)
Formation d'alcools	$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)\,H_2O$	(7)
	$(2n-1)\,CO + (n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)\,CO_2$	(8)
Conversion du CO	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$(water gas shift) $\Delta H_R = -39{,}7$ kJ (227 °C)	(9)
Disproportionnation du CO	$2\,CO \rightleftharpoons C + CO_2$(équilibre de Boudouard) $\Delta H_R = -133{,}9$ kJ (227°C)	(10)
	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$(dépôt de coke)	(11)

Thermodynamique et cinétique

Exception faite de la synthèse du méthanol, les réactions du gaz de synthèse n'ont pas lieu aux conditions d'équilibre ou proches de celles-ci. En conséquence, les conclusions tirées de la thermodynamique sont d'une application limitée. La thermodynamique des réactions du gaz de synthèse a été discutée en détail par Storch *et al.* [9], et il est possible de déterminer en fonction de la température les variations d'énergie libre (kJ par mole de CO) pour les paraffines, les oléfines ou les alcools [10]. Les conclusions majeures qui peuvent être obtenues en étudiant cette variation sont les suivantes :

a) La formation de méthane, ainsi que la disproportionnation de CO (en CO_2 + C) sont largement favorisées thermodynamiquement par rapport à la formation des hydrocarbures supérieurs, des oléfines et des alcools avec l'ordre suivant : alcanes > alcènes > alcools.

b) Pour les alcènes, l'éthylène est l'alcène C_2-C_4 le moins favorisé en-dessous de 430 °C. Si les alcènes C_2-C_4 ou les alcools sont les produits désirés, le catalyseur doit alors permettre un contrôle cinétique et il est important que l'équilibre thermodynamique ne soit pas atteint. Ainsi, le méthanol, qui dans la plupart des cas est le produit thermodynamiquement défavorisé, est cependant obtenu avec une sélectivité ≥ 99 % sur un catalyseur Cu/ZnO-Al_2O_3 [17]. Il est ainsi montré que l'obtention du contrôle cinétique pour les produits en C_1 n'est pas le problème majeur, ce qui n'est pas le cas pour les produits autres qu'en C_1 et généralement la distribution des produits FT (nombre de carbone) est extrêmement large.

De nombreux modèles mathématiques ont été proposés pour expliquer cette large distribution de produits [9, 12, 25-26]. La formation des hydrocarbures peut être modélisée par

une polymérisation à la surface du catalyseur, le monomère CH_x étant produit *in situ* à partir de CO et de H_2. La formation de l'entité monomérique (CH_x, probablement x = 2) résulte de plusieurs réactions élémentaires se déroulant en surface : chimisorption de CO et de H_2, rupture de la liaison C-O, transfert d'hydrogène vers l'atome de carbone pour former les espèces CH_x et vers l'oxygène chimisorbé pour donner H_2O. La combinaison de deux entités CH_x initie la croissance de chaîne. Les modèles proposés sont basés sur les hypothèses suivantes :

- la croissance de chaîne s'effectue par additions (insertions) successives d'une même espèce monomère CH_x à une chaîne hydrocarbonée S_{Cn}, les deux espèces étant liées au même site métallique ;
- la probabilité de croissance de chaîne α est indépendante de la longueur de chaîne hydrocarbonée.

Ce modèle de distribution des hydrocarbures, proposé par Schulz et Flory [25-26] pour la polycondensation et la polymérisation par radicaux libres et adapté par Anderson pour la synthèse FT est connu sous le nom de distribution de Anderson-Schulz-Flory (ASF) [11]. Si les réactions de propagation et de terminaison affectent uniquement l'atome de carbone terminal, la probabilité de croissance de chaîne α sera définie par :

$\alpha = \frac{vp}{v_p + v_t}$, avec v_p et v_t respectivement vitesse de propagation et de terminaison.

Si W_n est la fraction massique du produit à n atomes de carbone, alors W_n est défini par :

$$W_n = \frac{n\alpha^n(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

et il existe une relation entre $\log\frac{W_n}{n}$ et n :

$$\log\frac{W_n}{n} = n\log\alpha + \log\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}.$$

La pente de cette droite permet de calculer la probabilité de croissance de chaîne α.

La répartition des produits formés selon ASF conduit à une large répartition des produits formés avec une sélectivité de 100 % possible pour les seuls produits en C_1. La *figure 2* montre l'évolution de la distribution des produits avec le degré de polymérisation [11].

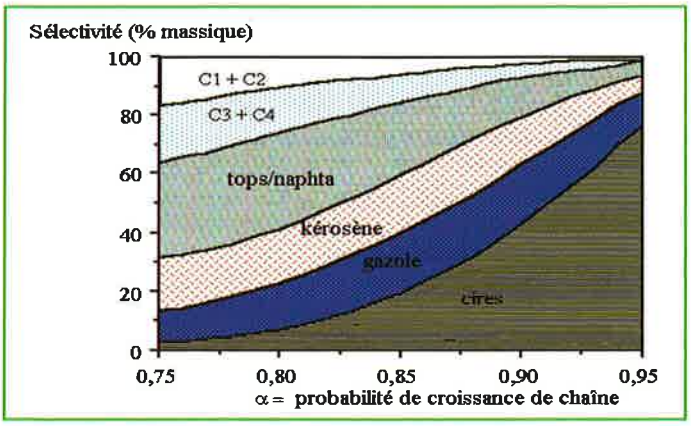


Figure 2 - Évolution de la répartition des produits formés en fonction de la probabilité de croissance de chaîne [11].

La conséquence de cette évolution est la nécessité d'adopter des stratégies différentes selon le nombre de carbones désirés. Par exemple, pour une formation sélective de cires, il sera primordial d'obtenir des valeurs de α supérieures à 0,95 et de développer des catalyseurs travaillant à basse température (200-220 °C). La formation directe d'hydrocarbures C_2-C_4 requiert par contre un catalyseur favorisant un α faible avec le risque de formation de méthane. Pour bien fixer cette valeur de α, le catalyseur doit travailler à l'état stationnaire car le temps de résidence sur le catalyseur des hydrocarbures lourds est plus long que pour les hydrocarbures légers. L'obtention de l'état stationnaire peut varier de 20 h pour le fer à plus de 100 h pour le cobalt.

Il est également possible de développer des catalyseurs qui ne suivent pas la distribution ASF mais forment des hydrocarbures ramifiés, en particulier les iso.C_4. Le mécanisme de croissance de chaîne est alors totalement différent et passe vraisemblablement par des précurseurs alcools (isosynthèse) [27].

Mécanismes réactionnels de la synthèse Fischer-Tropsch

Bien que les mécanismes de la réaction FT aient conduit à de très nombreux travaux, la nature des espèces monomères, synthétisées *in situ* sur la surface catalytique, reste l'objet de débats. Deux grandes familles de mécanismes ont été retenues pour la croissance de chaîne :

- mécanismes le long de la surface (polymérisation, condensation),
- mécanismes à partir de la surface (un ou plusieurs sites) nécessitant l'insertion d'entités oxygénées.

Un schéma général expliquant la formation des hydrocarbures et des alcools peut être retenu [18-19, 28].

Il est évidemment délicat de proposer un mécanisme global pour la formation de la majorité des produits FT :

- hydrocarbures saturés, insaturés, linéaires, ramifiés, à chaîne courte ou longue,
- alcools : méthanol, alcools supérieurs, autres oxygénés...

La formation des produits sera influencée par différentes étapes catalytiques telles que :

- chimisorption associative ou dissociative du monoxyde de carbone,
- possibilité ou non d'insertion de CO dans une liaison métal-carbone ou métal-hydrogène,
- compétition entre polymérisation et hydrogénation.

La participation par insertion d'autres entités que celles en C_1, telles que l'éthylène ou les espèces vinylidène, sont également possibles à côté des schémas plus conventionnels.

On peut aborder le *schéma mécanistique 1* en considérant séparément les réactions qui conduisent ou non à la croissance de chaîne.

Pour les hydrocarbures, la croissance de chaîne est obtenue après dissociation partielle de CO chimisorbé sur un site métallique en carbone de surface (C_s) et oxygène de surface (O_s), suivie d'une hydrogénation partielle et d'une polymérisation des espèces carbéniques (CH_x) formées. Les hydrocarbures saturés sont obtenus par hydrogénation totale des espèces CH_x, les oléfines par une β-élimination d'hydrogène des espèces hydrocarbures adsorbées. Ce mécanisme est celui le plus généralement admis pour la synthèse des hydrocarbures linéaires. Il a été conforté par des travaux utilisant des molécules sondes (diazométhane, hydrocarbures chlorés, oléfines...) [19, 22].

L'insertion d'une molécule de CO non dissociée dans une liaison métal-CH_x forme une espèce acétyle qui après

hydrogénation conduit à l'éthanol sans rupture de la liaison C-O. Si cette liaison est rompue, l'éthane ou l'éthylène seront formés après hydrogénation totale. L'insertion de CO dans une espèce R-CH_x-métal explique la formation de l'ensemble des alcools linéaires supérieurs. Par oxydation (sur le support), un équilibre s'instaure entre espèces acyles et carboxylates. Ces dernières peuvent aussi s'hydrogéner en alcools ou hydrocarbures mais sont plus probablement des espèces réservoirs.
Les esters, acides ou cétones, présents souvent comme produits très minoritaires en synthèse FT, peuvent provenir des espèces carboxylates.
La formation des produits oxygénés en C_1 (surtout méthanol, mais aussi formaldéhyde, formiate de méthyle) s'explique aussi par une insertion de CO, soit dans une liaison M-H, soit dans une liaison MO-H. Dans le premier cas, l'espèce formyle sera majoritairement hydrogénée en espèce méthoxy, puis en méthanol ou subsidiairement transformée en espèce CH_x après rupture de la liaison C-O. Avec intervention du support, l'équilibre formyl-formiate existe également. Ce mécanisme est celui reconnu pour la synthèse du métal sur métal précieux (Pd, Pt) où la concentration d'espèces formyls et d'espèces Pd^{n+} a pu être directement liée à l'activité vers le méthanol [19].
Cependant, sur Cu-ZnO-Al_2O_3, le mécanisme par insertion de CO dans une liaison MO-H est prépondérant avec la formation des formiates (sur cuivre et sur support) et leur hydrogénation successive en espèces dioxyméthyléniques, méthoxy et méthanol. Les espèces sur cuivre sont beaucoup plus actives que celles sur support, comme montré par infrarouge par transformée de Fourier et molécules sondes [29]. En présence de CO_2, des carbonates sont formés puis réduits en formiates.
Aux différentes possibilités présentées sur le *schéma 1*, il faut ajouter les formations d'isoalcools (isobutanol) et d'isobutène dont le mécanisme de formation est totalement différent car passant par des réactions d'aldolisation successives à partir d'oxygénés en C_2. La formation de la première liaison carbone-carbone de ces composés est encore en discussion [30].

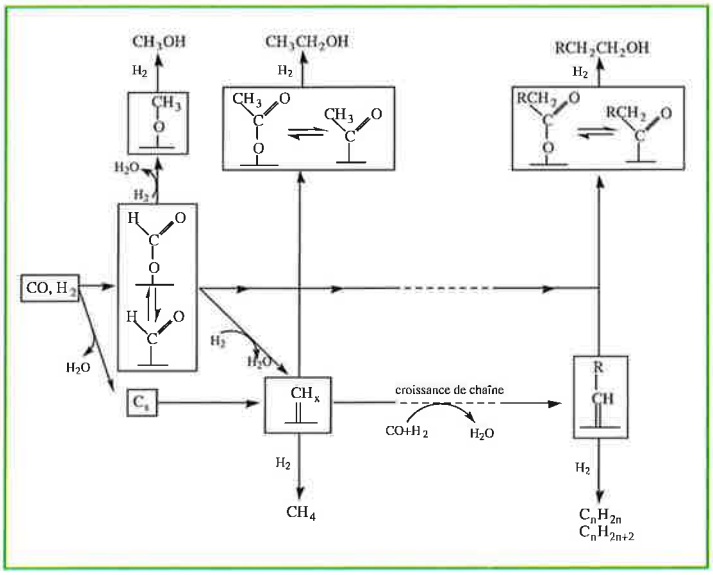


Schéma 1 - Schéma réactionnel global pour la formation des hydrocarbures et des alcools.

Métaux actifs pour la réaction

La synthèse CO/H_2 nécessite (sauf pour l'isosynthèse) la présence de sites métalliques actifs pour la chimisorption de CO et de H_2 et pour la formation de l'ensemble des produits. L'étape de chimisorption et/ou de dissociation du monoxyde de carbone est cruciale car cela constitue la première orientation de la réaction.

Chimisorption et dissociation du monoxyde de carbone

La description la plus classique de l'adsorption d'une molécule de CO sur un métal de transition est celle du modèle de Blyholder [31]. Le CO est lié au métal par le carbone perpendiculairement à la surface. La liaison CO-métal est considérée comme la résultante d'un transfert de charge de l'orbitale moléculaire 5τ de plus haute énergie (HOMO) vers les orbitales d libres du métal accompagné d'une rétrodonation des orbitales d du métal vers les orbitales $2\pi^*$ non occupées (LUMO) du CO. Le processus d'adsorption a été décrit en détail par ailleurs [19]. La nature du métal joue un rôle important dans la dissociation de CO : CO étant accepteur π, la rétrodonation des orbitales d du métal sera plus importante pour les métaux de transition de la gauche du tableau périodique. Plus cette rétrodonation est forte, plus la liaison métal-CO se renforce, et plus la liaison C-O s'affaiblit favorisant la rupture de la liaison. Cette rupture sera aussi favorisée par d'autres formes de CO chimisorbé : CO ponté sur deux atomes métalliques, CO incliné sur la surface (plusieurs sites métalliques). Ces différents modes de chimisorption de CO s'accompagnent en infrarouge de la diminution du nombre d'ondes : 2 145 pour CO gazeux, 2 100-2 000 pour le CO linéaire, 1 800-2 000 pour le CO ponté, 1 650-1 700 cm^{-1} pour le CO incliné sur la surface [19].

Chimisorption de l'hydrogène

L'hydrogène se chimisorbera dissociativement sur les mêmes sites métalliques que le CO, la co-adsorption compétitive peut modifier les propriétés hydrogénantes du métal et l'hydrogène peut aussi assister la dissociation de CO (cas du Rh). L'électronégativité du support joue également un rôle dans la co-adsorption de CO et H_2 en interagissant avec le métal et en modifiant ses propriétés d'adsorption. Plus le support sera électronégatif (SiO_2 > TiO_2 > Al_2O_3 > MgO), plus la rétrodonation du CO vers le métal sera faible et plus le nombre de sites d'adsorption de l'hydrogène sera élevé [32].

Métaux possibles

Comme montré *schéma 1*, la formation des hydrocarbures nécessite des métaux dissociant le CO, la synthèse du méthanol des métaux ne dissociant pas le CO et les alcools supérieurs des métaux ou groupe de métaux permettant la dissociation, tout en conservant une partie du CO non dissocié. L'activité hydrogénante modulera les longueurs de chaîne en modifiant le rapport des vitesses de propagation et de terminaison.
Le *tableau II* montre, pour quelques métaux, les possibilités de chimisorption dissociative ou associative [33].

Tableau II : Métaux chimisorbant CO selon un mode associatif et dissociatif [33].

VI B	VII B	VIII B			I B
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Dissociation	Association	Dissociation	Association		
Température ambiante		Température usuelle en synthèse FT (200-300 °C)			

Pour les hydrocarbures, les métaux possibles sont les métaux « historiques » : fer, cobalt, nickel, plus le ruthénium, associés à divers promoteurs (K_2O) et dispersés sur des supports oxydes tels que SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 ou ZrO_2... L'activité hydrogénante trop forte du nickel conduit essentiellement à la formation de méthane. Historiquement, le fer a été le plus utilisé (SASOL), mais à l'exception du procédé Rentech, les procédés les plus récents (Sasol, Shell, Exxon, Statoil, IFP) utilisent exclusivement le cobalt. Ce dernier a une activité supérieure pour la production des hydrocarbures lourds (C_{20}^+) et une meilleure résistance à la désactivation. Le fer forme rapidement des carbures stables alors que les carbures de cobalt sont très instables. L'oxygène de surface est éliminé avec le fer sous forme de CO_2 par conversion du CO avec l'eau formée par la synthèse, alors que le cobalt l'élimine sous forme d'eau. Fe_3O_4 est également stable dans les conditions de synthèse ce qui, avec le fer, favorise la formation d'alcools comme produits secondaires. Les principaux supports utilisés, SiO_2, Al_2O_3, forment à température élevée (500 °C) des silicates ou des aluminates avec le cobalt, ce qui rend le cobalt ainsi utilisé pratiquement irréductible à des températures permettant un contrôle de la taille des particules métalliques. C'est pourquoi les nouvelles formulations incorporent souvent en faible quantité un second métal facilement réductible (Pd, Pt, Rh, Ru) dont la présence permettra de diminuer significativement la température de réduction et d'éviter ainsi la formation d'aluminate ou de silicate de cobalt par réaction à l'état solide.

Pour la synthèse du méthanol, les métaux non dissociatifs tels que le cuivre, base du catalyseur industriel, et les métaux précieux seront privilégiés. Dans le cas du catalyseur ZnO-Cr_2O_3, la synthèse se fera sur les entités non métalliques par l'intermédiaire des formiates.

Pour les alcools supérieurs, deux types de formulations ont été développés :

- soit les catalyseurs sont des catalyseurs FT modifiés par l'ajout d'un second métal non dissociant (Co-Cu, Ni-Cu, Fe-Cu, Co-Mo),
- soit ce sont des catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés (Cu-Zn-Alcalin, Zn-Cr alcalins) opérant à pression et température élevées.

Les premiers donnent des alcools linéaires, et le cobalt et le cuivre par exemple sont intimement liés ; les seconds, des alcools ramifiés (isobutanol). Les mécanismes sont donc radicalement différents. Les alcools linéaires sont obtenus par insertion de CO dans une espèce R-CH_x, le méthanol ne participant pas à la croissance de chaîne, le second procédant par aldolisation d'entités oxygénées avec participation du méthanol.

Caractéristiques des réactions fondées sur CO + H_2

Les facteurs influençant l'activité et la sélectivité en réaction CO/H_2, outre le choix initial des métaux ou de leurs combinaisons, sont nombreux.

Méthode de préparation : imprégnation sur un support préformé, co-précipitation, sol-gel

Elle conditionne directement la nature de la phase métallique et donc le nombre de sites actifs et leur dispersion sur la phase support. D'une manière générale pour les catalyseurs au cobalt, l'activité spécifique croît avec la teneur en métal et la baisse de la dispersion (maximum ~ 15 % du poids en cobalt). L'effet de la dispersion du cobalt est encore discuté. Certains auteurs préconisent un maximum de 15 % du poids en cobalt pour permettre la formation de particules de cobalt assez grosses, diminuer la dispersion, favoriser la dissociation de CO sur des grosses particules métalliques [32, 34]. D'autres recommandent la dispersion du cobalt en montrant que la vitesse de réaction (TOF) est proportionnelle à la dispersion et qu'il n'y a pas d'optimum de dispersion [35]. Bien que cette étude ait été réalisée dans une gamme de dispersion limitée, il semble actuellement se dégager un consensus pour indiquer que la réaction est insensible à la structure. La sélectivité vers les hydrocarbures lourds augmenterait avec une diminution de la dispersion. Il faut en effet un ensemble important d'atomes métalliques pour permettre la croissance de chaîne. Cet effet est sensible lorsqu'on passe des petites vers les grosses particules mais disparaît pour celles-ci. Par contre, pour les catalyseurs de synthèse de méthanol au cuivre, l'activité est proportionnelle à l'aire métallique du cuivre.

Le choix du support

Le choix du support va conditionner la nature des interactions entre métal et support et celle-ci influencera directement la réductibilité du métal, et donc la masse de métal réellement disponible pour la réaction elle-même.

On pourra distinguer les supports conduisant à de fortes interactions métal-support (Co/TiO_2), ceux où l'interaction est plus faible mais où le métal peut être inactivé par des traitements thermiques inappropriés conduisant à des structures définies, très difficiles à réduire (Co/SiO_2, Co/Al_2O_3 avec formation de silicate ou d'aluminate). Non seulement la nature mais également la texture du support peut jouer un rôle en modifiant le temps de résidence des espèces hydrocarbonées dans les pores. Les supports

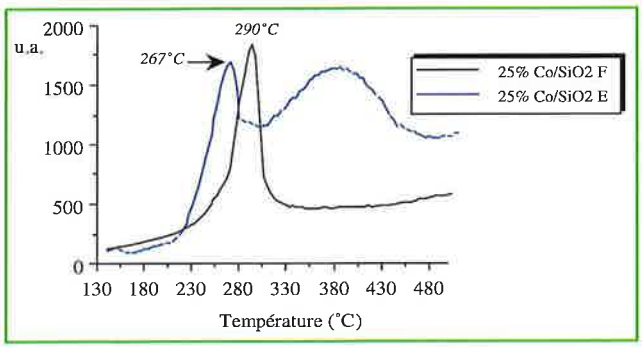


Figure 3 - Profil de réduction (TPR) d'un catalyseur Co/SiO_2 micro- (E) et mésoporeux (F) [36].

microporeux favoriseraient ainsi la croissance de chaîne. L'acidité favoriserait les chaînes courtes en aidant le craquage de chaînes hydrocarbonées et même leur isomérisation pour les plus acides (zéolithes).

Réductibilité des systèmes

La réductibilité des catalyseurs Fischer-Tropsch est un paramètre crucial faisant intervenir à la fois la nature du support, sa texture, les interactions métal-support, la taille des particules métalliques et la présence ou non de promoteurs métalliques. La *figure 3* donne un exemple de profil de réduction entre un support micro- et mésoporeux. On constate alors que les paramètres influençant l'activité et la sélectivité catalytique dépendent les uns des autres, d'où la difficulté du choix et du bon compromis. Cependant, pour la synthèse d'hydrocarbures lourds, il faut une quantité de métal (Co) suffisante (15 à 20 % en poids), pas trop dispersé (taille des particules de 20 à 30 nm), sans interaction trop forte avec le support pour être réductible à une température aussi basse que possible. L'addition de promoteurs (généralement second métal) a pour objectif de faciliter cette réduction.

Choix des conditions expérimentales

Les paramètres expérimentaux à prendre en compte pour modifier conversion et sélectivité sont : la température, la pression, le rapport H_2/CO et le temps de contact des réactifs sur le catalyseur.
Le *tableau III* résume l'influence des paramètres réactionnels sur la sélectivité des catalyseurs composés de cobalt.

Tableau III - Influence des paramètres réactionnels sur la réaction FT.

Paramètres	Sélectivité en méthane	Croissance de chaîne	Sélectivité en oléfines	Taux de ramification
↗ Température	↗	↘	≈↗	/
↗ Pression	≈↘	↗	↗	/
↗ H_2/CO	↗	↘	↘	≈↗
↗ Vitesse spatiale	↗	↘	*	/

* ↘ à faible conversion, ↗ à forte conversion, / non déterminé, ≈ relation complexe
↗ accroissement en fonction du paramètre croissant
↘ diminution en fonction du paramètre croissant

La croissance de chaîne hydrocarbure est favorisée par une température basse (200-220 °C). L'augmentation de pression, sans modifier la température, conduit à la fois à des conversions plus élevées et aux hydrocarbures lourds. La gamme de pression va s'échelonner entre 0,5 et 4 MPa. Les températures plus élevées vont favoriser les chaînes courtes (T = 280-320 °C pour les oléfines légères) et les alcools si elles sont conjuguées avec une pression élevée (260-300 °C, 4-8 MPa) pour le méthanol (Cu) et les alcools supérieurs (Co-Cu).
Le rapport H_2/CO privilégié est généralement voisin de deux. Une augmentation de ce rapport diminuera la probabilité de croissance de chaîne et augmentera le rapport alcane/alcène. Un changement en cours de réaction, par modification de l'état stationnaire de la phase active, peut conduire à une méthanation du CO plus ou moins brutale.

Conclusions

Les réactions fondées sur la conversion du gaz via le gaz de synthèse ($CO + CO_2 + H_2$) qui ont été survolées dans cet article incluent à la fois la synthèse du méthanol, des alcools supérieurs et des hydrocarbures. La synthèse du méthanol est un procédé industriel bien établi (~ 30 millions t/an) qui utilise les catalyseurs de type $Cu/ZnO-Al_2O_3$. Les débats récents ont surtout porté sur le mécanisme réactionnel et sur l'état du cuivre en cours de réaction.
Les alcools supérieurs (alcools linéaires ou ramifiés) ont été étudiés et développés d'une manière extensive après le premier choc pétrolier avec pour objectif la mise au point de dopes d'octane des essences permettant de substituer les dérivés du plomb, eux-mêmes rendus indésirables par le développement des pots catalytiques et les risques environnementaux liés à l'utilisation des métaux lourds. Les éthers dopes d'octane ayant prévalu, l'intérêt des alcools supérieurs a diminué fortement. Un retour des alcools reste envisageable en raison du bannissement possible du MTBE (méthyl tertiobutyléther), notamment en Californie, les alcools ex ($CO + H_2$) venant en parallèle ou en concurrence avec les alcools d'origine agricole.
La synthèse Fischer-Tropsch proprement dite (synthèse d'hydrocarbures) est une réaction très ancienne puisque 2002 correspondra au centenaire de sa découverte. Son essor industriel a été relativement lent et dû, dans un premier temps, à des conditions économiques très particulières (Allemagne, Afrique du Sud). Après une longue période de léthargie, elle a suscité à nouveau beaucoup d'intérêt pendant une décennie (1973-1983) pour des questions de quantité d'approvisionnement. Depuis quelques années, la synthèse GTL (gas to liquid) connaît un impact médiatique et stratégique important dans le cadre d'une approche quelque peu différente, les objectifs étant de transformer le méthane en produits à valeur ajoutée, par conversion chimique (*via* $CO + CO_2 + H_2$) et d'améliorer la qualité des carburants diesel et des kérosènes, issus essentiellement du raffinage (moindre teneur en soufre, azote, métaux, aromatiques). Ces dernières

années, les projets sont plus du domaine du génie des procédés (optimisation des réacteurs) que de la catalyse. Ainsi, les catalyseurs de base contiennent toujours du cobalt et du fer. Cependant, ce nouvel intérêt pour la réaction a permis des progrès considérables dans l'optimisation précise des systèmes catalytiques par une meilleure connaissance du rôle du support (nature, interaction, porosité), de l'importance de la réductibilité du rôle des promoteurs (métalliques ou oxydes), mais aussi par une approche plus théorique : acquis sur la chimisorption de CO, de H_2, des espèces intermédiaires, discussions sur le mécanisme. Cette réaction atteint peu à peu sa maturité et les développements industriels prévus devraient accélérer ce processus. En effet, par rapport aux 2 à 2,3 gigatonnes/an de distillats moyens requis à l'horizon 2020, environ 5 à 7 % pourraient être produits par synthèse Fischer-Tropsch, soit environ 100 millions de t/an, ou 30 à 50 unités de capacité 75 000 barils/jour ou 3 millions de t/an [37-38]. Le développement futur de cet ancien procédé de synthèse d'hydrocarbures ex gaz dépendra, entre autres, des progrès technologiques réalisés en production de gaz de synthèse sur la section réactionnelle, ainsi que des gains sur les investissements et sur les coûts opératoires qu'il devrait permettre.

Références

[1] Statistical review of world energy, **1999** (http://www.bpamoco.com/worldenergy/).
[2] Chaumette P., *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **1996**, *51*, p. 711.
[3] Courty P., Chaumette P., *Energy Progress*, **1987**, *7*, p. 23.
[4] Tork B., *Pétroles et Techniques*, **1994**, *386*, p. 61.
[5] Sabatier P., Senderens J.B., *C.R. Acad. Sci.*, **1902**, *134*, p. 514 et 680.
[6] Germant Patent 293, **1913**, p. 787 et 295, **1914**, p. 202, attribuées à BASF.
[7] Fischer F., Tropsch H., *Brennst. Chem.*, **1923**, *4*, p. 276 ; **1924**, *5*, p. 201 et 217.
[8] Schulz H., *Appl. Catal.*, **1993**, *A 186*, p. 3 et références citées.
[9] Storch H., Golumbic N.G., Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New-York, **1951**.
[10] Natta G., Colombo U., Pasquon I., *Catalysis*, P.H. Emmet (éd.), van Nostrand-Reinhold, **1956**, *V*, p. 131.
[11] Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, **1984**.
[12] Henrici-Olivé G., Olivé S., *The Chemistry of Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Springer, **1984**.
[13] Bell A.T., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1981**, *23*, p. 2031.
[14] Schulz H., Claeys M., *Applied Catalysis A*, **1999**, *186*.
[15] Vannice M.A., *Catalysis Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (éds), **1982**, *3*, p. 139.
[16] Van der Lee G., Ponec V., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1987**, *29*, p. 183.
[17] Bart J.C.S., Sneeden R.P.A., *Catal. Today*, **1987**, *2*, p. 1.
[18] Courty P., Forestiere A., Kawata N., Ohno T., Raimbault C., Yoshimoto M., Industrial Chemicals via C1 Processes, *A.C.S. Symp. Series*, **1987**, *328*, p. 42 et références incluses.
[19] Hindermann J.P., Hutchings G.J., Kiennemann A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1993**, *35*, p. 1.
[20] Pichler H., *Adv. Catal.*, **1952**, *4*, p. 271.
[21] Gradassi M.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *119*, p. 35.
[22] Chaumette P., Hughes F., *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **1985**, *40*, p. 91.
[23] Natta G., *Catalysis*, P.H. Emmet (éd.), van Nostrand-Reinhold, **1955**, vol. *2*.
[24] Brevets français 1 489 682, **1967** et 2 037 567, **1971**.
[25] Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, *58*, p. 1877.
[26] Schulz G.V., *Z. Phys. Chem. B*, **1939**, *30*, p. 379.
[27] Pichler H., Ziesecke K.H., Traeger B., *Brennst. Chem.*, **1950**, *31*, p. 361.
[28] Chaumette P., Courty P., Kiennemann A., Ernst B., *Topics in Catalysis*, **1995**, *2*, p. 117.
[29] Chauvin J., Lavalley J.C., Saussey J., Idriss H., Hindermann J.P., Kiennemann A., Chaumette P., Courty P., *J. Catal.*, **1990**, *121*, p. 56.
[30] Kiennemann A., Kieffer R., Idriss H., Chaumette P., Durand D., *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, **1991**, *30*, p. 1130.
[31] Blyholder G., *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, p. 2772.
[32] Fu L., Bartholomew C.H., *J. Catal.*, **1985**, *92*, p. 376.
[33] Broden G., Rhodin T.N., Brucker C., Benbow R., Hurych L., *Surf. Sci.*, **1976**, *59*, p. 593.
[34] Lee W.H., Bartholomew C.H., *J. Catal.*, **1989**, *120*, p. 256.
[35] Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., *J. Catal.*, **1992**, *137*, p. 212.
[36] Ernst B., Chaumette P., Kiennemann A., *Appl. Catal. A*, **1999**, *186*, p. 145.
[37] Courty P., Chaumette P., Raimbault C., Oil & Gas Science and Tech., *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **1999**, vol. *54*, n° *3*, p. 357.
[38] Baudoin C., Gruson J.-P., Courty P., données non publiées, **2002**.

A. Kiennemann

P. Courty

Alain Kiennemann
est professeur à la Faculté de Chimie de l'université Louis Pasteur*.

Philippe Courty
est directeur adjoint du centre de résultats Raffinage et Pétrochimie de l'Institut Français du Pétrole**.

* Université Louis Pasteur, Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse, UMR CNRS 7515, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.
Tél. : 03 90 24 27 66. Fax : 03 90 24 27 68.
E-mail : kiennemann@chimie.u-strasbg.fr

** IFP, 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Tél. : 01 47 52 64 78. Fax : 01 47 52 70 71.
E-mail : philippe.courty@ifp.fr

Les défis en catalyse hétérogène d'oxydation

Élisabeth Bordes-Richard

Summary **Challenges in heterogeneous oxidation catalysis**
The present and future processes of selective oxidation of alkanes are described, as well as the attempts to find new catalysts or to rejuvenate older ones already used in the oxidation of the alkene homologues. The two types, bulk and supported, of oxidation catalysts are studied and the « site isolation » concept is emphasized. The main properties are illustrated through the success story of n-butane oxidation to maleic anhydride.

Mots-clés **Catalyseurs d'oxydation sélectifs, fonctionnalisation des alcanes, catalyseurs redox.**
Key-words **Selective oxidation catalysts, redox catalysts, alkane functionnalisation.**

Les réactions d'oxydation catalytique sont présentes dans tous les domaines de la vie courante, que ce soit en biologie, en pharmacie, en protection de l'environnement ou en production industrielle de nombreuses molécules servant d'intermédiaires de synthèse [1]. En oxydation comme dans d'autres domaines, il est d'usage de distinguer la catalyse homogène de la catalyse hétérogène. Bien que très réductrice à plus d'un titre, cette classification présente le mérite de faire la part belle à deux types de chimie des métaux de transition, la chimie des complexes et celle des solides catalytiques, et à leurs procédés associés (*tableau I*). Si l'on se limite à l'oxydation des hydrocarbures, on peut remarquer en plus que les oxydations par catalyse homogène sont *généralement* moins profondes et fournissent des époxydes et des alcools pour l'essentiel des procédés, alors qu'en catalyse hétérogène la formation d'acides et d'anhydrides est plus courante car les solides peuvent servir de « réservoirs » d'oxygène. Il est donc évident que les deux types de catalyse sont complémentaires et que, par conséquent, les pierres d'achoppement aussi bien que les difficultés de compréhension ne se trouvent pas aux mêmes endroits. Mais de la même façon qu'un complexe moléculaire va obliger la molécule de réactif à réagir avec certaines fonctions locales, y compris souvent avec un effet de symétrie, les solides cristallins que sont les catalyseurs d'oxydation sélective vont exercer un « champ cristallin » sur le réactif qui le conduira à se transformer dans le produit désiré. On trouvera dans l'article de J.-M. Brégeault et F. Launay de ce numéro des exemples de réactions importantes de catalyse d'oxydation en phase homogène tandis que nous traiterons ici des récents développements en catalyse hétérogène.

L'oxydation catalytique de composés organiques (hydrocarbures, alcools, etc.) et inorganiques (production des acides H_2SO_4 et HNO_3 à partir de SO_2 et NO respectivement) couvre environ un tiers des procédés de catalyse hétérogène industriels (on ne tiendra pas compte ici de l'oxydation totale en gaz carbonique et eau qui concerne plutôt le secteur de la dépollution). La quantité, la diversité et l'applicabilité des intermédiaires chimiques (de HCHO à l'anhydride phtalique) pour lesquels est utilisé au moins un procédé de catalyse hétérogène, correspond à une production globale d'environ 40 millions de tonnes par an (chiffres de 1995, tous procédés confondus) dont 30 à 65 % sont convertis en fibres, résines et plastiques. Les défis actuels portent principalement sur la *fonctionnalisation des alcanes* afin de les utiliser comme matières premières à la place de composés insaturés, ainsi que sur la fabrication de certains intermédiaires par des procédés de catalyse hétérogène plutôt qu'homogène (par exemple l'oxydation du benzène en phénol). A l'air qui est le réactif oxydant préféré, peut être également ajouté un autre co-réactif pour diversifier les produits d'où des procédés

Tableau I - Comparaison des procédés d'oxydation de catalyse homogène et de catalyse hétérogène.
[a]par ordre décroissant d'emploi ; [b]plusieurs exceptions.

Paramètres, caractéristiques	Catalyse hétérogène	Catalyse homogène
Molécules de réactif et produit	« simples », principalement hydrocarbures C_1 à C_{10}	« complexes » et variées
Catalyseurs	Métaux et oxydes de métaux de transition (solides)	Métaux et complexes de métaux de transition (en solution)
Température (°C)	250-800	0-200
Solvant	sans	divers
Agents oxydants	Air, O_2, N_2O[a]	Peracides, peroxydes, oxydants stœchiométriques
Profondeur d'oxydation	Forte (2-14 électrons)	Moins forte (2-8 électrons)
Procédé	Continu	Discontinu[b]
Challenge	Oxydation sélective des alcanes	« Hétérogénéisation » des formules catalytiques

d'oxychloration, d'ammoxydation, etc. L'application majeure est donc la fabrication de monomères pour les textiles et les matières plastiques, mais aussi la production d'oléfines dont la demande est en forte croissance. Pour quelques réactions d'oxydation très douce comme la fabrication du gaz de synthèse par oxydation du méthane (non industrialisée) ou l'époxydation de l'éthylène, on utilise plutôt des métaux (Ni, Ag, Pd...) sur lesquels l'oxygène s'adsorbe avant de réagir. Mais pour la majorité des réactions, les catalyseurs sont des oxydes de métaux de transition dont *l'oxygène réticulaire* est le véritable agent oxydant. La nature des atomes, leur disposition dans l'espace, leur insaturation à la surface, la nature iono-covalente des liaisons Me-O, la mobilité des oxygènes, etc., sont autant de caractéristiques dont vont dépendre l'activité et la sélectivité. A la nécessaire connaissance de la cinétique réactionnelle, il faut ajouter celle de la transformation cyclique du solide. En catalyse hétérogène d'oxydation, il faut donc examiner les propriétés catalytiques à la lumière des propriétés structurales et superficielles du solide catalytique qui agit essentiellement par sa surface, mais parfois aussi par son volume.

Réactions et catalyseurs d'oxydation ménagée

L'industrialisation de procédés par oxydation catalytique hétérogène dite « ménagée » est relativement récente. La production d'acroléine $H_2C{=}CH{-}CHO$ par oxydation directe du propène à l'air par Sohio (aujourd'hui BP-America) date seulement des années 60. Elle avait été précédée par l'oxydation du naphtalène, sous-produit de la fabrication des goudrons, en anhydride phtalique sur catalyseur V_2O_5 vers 1941 (IG Farben), de l'époxydation de l'éthylène (1937) et de l'oxydation du formol en formaldéhyde sur $Fe_2(MoO_4)_3$ [2]. La réussite des réactions d'oxydation du propène en acroléine comme celle de son ammoxydation en acrylonitrile $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$ a ouvert la voie à des réactions de plus en plus nombreuses utilisant principalement les alcènes et quelques aromatiques et alkyl-aromatiques simples (C_2-C_{10}). Les réactions d'oxydation sont intéressantes car elles sont directes et exothermiques. Or, si les procédés de production du gaz de synthèse à partir du méthane (vaporeformage), ou d'alcènes et styrène par déshydrogénation pure d'alcanes ou d'éthylbenzène respectivement sont très au point et fournissent de bons rendements dans les produits voulus, ces réactions sont équilibrées et endothermiques. La co-alimentation d'air avec le réactif pourrait conduire à une économie d'énergie et de matière première si l'on connaissait de très bons catalyseurs pour ces réactions.

Depuis une quinzaine d'années, on cherche donc à fabriquer divers intermédiaires, ainsi que des alcènes C_2-C_4 qui sont très demandés pour leur polymérisation et/ou pour la synthèse d'additifs (MTBE), en utilisant les **alcanes**, moins chers, peu toxiques et que l'on pourrait ainsi valoriser au lieu de les envoyer à la torche (*tableau II*). Jusqu'à présent, seul le n-butane a été utilisé avec succès en remplacement du benzène pour la synthèse de l'anhydride maléique $C_4H_2O_3$ (AM). Non seulement le procédé est plus « propre » puisque l'on ne gaspille pas deux atomes de carbone (économie d'atomes), de surcroît sous forme de CO_2, mais le rendement est plus grand (moins de sous-produits) qu'en partant des butènes, et enfin, la conversion des unités industrielles du benzène au butane est aisée car les niveaux d'exothermicité comme les paramètres opératoires sont voisins. Cette réussite a donné une impulsion encore plus forte vers l'utilisation des alcanes, le moins cher et le plus disponible d'entre eux étant le méthane du gaz naturel. De grands espoirs ont été fondés sur le couplage oxydant de CH_4 susceptible de fournir de l'éthane et de l'éthylène ainsi que des hydrocarbures supérieurs. Les très nombreuses études ont cependant montré que le rendement de 25 % ne semble pas pouvoir être dépassé en raison du mécanisme par radicaux (peu sélectif) qui est concurrent à celui purement catalytique. En effet, il n'est pas si simple de substituer un alcane à son alcène homologue car le premier a une forte inertie chimique, d'autant plus forte que sa chaîne est courte. Pour le transformer, la tentation est grande d'augmenter fortement la température de réaction, ce qui favorise l'oxydation totale plutôt que l'oxydation sélective. De surcroît, les formulations catalytiques valables pour les alcènes ne le sont plus pour les alcanes dont le mécanisme d'activation est très différent et fait encore l'objet de controverses (*encadré 1*).

Encadré 1

La spectroscopie infrarouge des phases adsorbées aussi bien que les calculs de mécanique quantique montrent que l'activation d'un alcane débute par la rupture (hétérolytique sur les oxydes) d'une liaison C-H (Sokolovskii *et al.*, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1995**). Pour les besoins de la démonstration, on raisonne sur le couple Me^{2+}-O^{2-} (selon l'électronégativité du cation qui agit sur celle de l'oxygène partenaire) :

Molécule activée	type carbocation	type carbanion
Type de sites	(très) acide	moyennement acide (= couple acide-base)
Exemple	zéolithes (M = Si, Al)	oxydes iono-covalents (M = V, Mo)
Type de réaction	craquage	oxydation ménagée

On peut classer les réactions d'oxydation sélective (*tableau II*) suivant leur type et la profondeur de l'oxydation en comptant le nombre d'électrons échangés entre les molécules en phase gazeuse (réactif → produit) et le catalyseur solide, chaque atome d'oxygène gazeux O étant en réalité utilisé sous la forme O^{2-} fournie par le catalyseur (*cf. encadré 2*). Par exemple, une réaction d'oxydation déshydrogènante telle que la transformation d'éthylbenzène en monomère styrène nécessite un atome d'oxygène, soit 2 électrons ($\frac{1}{2}\,O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$) selon :

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + H_2O.$$

Toutes les réactions sont thermodynamiquement possibles, directes et exothermiques en présence d'oxygène. Le méthane peut être oxydé en gaz de synthèse, méthanol ou formol, l'éthane ou le propane déshydrogéné (éthylène ou propène), oxygéné (acide acétique, acroléine, acide acrylique), etc. La difficulté est de trouver les catalyseurs actifs et sélectifs permettant l'obtention de rendements suffisants, difficulté croissante avec le nombre d'électrons mis en jeu. De nombreux solides de type oxyde sont encore examinés à l'heure actuelle dans les laboratoires industriels et académiques. La réaction la plus proche de l'industrialisation est l'ammoxydation du propane en acrylonitrile $H_2C{=}CH{-}CN$, procédé pour lequel une unité de démonstration de 30 000 t/an a été montée par BP-Amoco.

Tableau II - Principales réactions d'oxydation de catalyse hétérogène utilisées ou étudiées actuellement.
[a]Co-réactif air ou oxygène ; [b]Exemple de catalyseur ; [c]N.I. : non (encore) industrialisé, I : industrialisé ; P : pilote ;
R : recherche ; [d]HPA : hétéropolyacides ; [e]Type procédé Wacker ; rendement cumulé (métha)croléine et acide (métha)crylique.

Type de réaction	Réactif(s)[a]	Produit(s)	Nb e⁻	Catalyseur(s)[b]	Rend[t] max. (mol %)	N.B.[c]
Couplage oxydant	Méthane	Éthane + Éthylène	2 4	Li/MgO	25	N.I.
Oxydation déshydrogénante	Éthane	Éthylène	2	Pt, oxydes	58	N.I.
	Propane	Propène	2	Pt, oxydes	25	R
	n-Butane	Butènes Butadiène	2 4	Molybdates métalliques	38	N.I.
	Éthylbenzène	Styrène	2	FeO, $AlPO_4$	70	P
	Méthanol	Formaldéhyde	4	FeMoO	81	I
	Acide isobutyrique	Acide méthacrylique	2	Phosphates de Fe, POM[d]	75	I
Oxychloration	Éthène + Cl_2	Chlorure vinyle	2	CuPdCl	90	I
	Éthane + Cl_2		4	AgMnCoO	15	N.I.
Oxydation	Méthane	CO + H_2	2	Pt, Ni	90-95	R
		Formaldéhyde	4	MoSnPO	16	R
	Éthylène	Oxyde d'éthyl	2	Ag/Al_2O_3	8	I
		Acétaldéhyde, acide acétique	2 4	V_2O_5 + $PdCl_2$[e]	50	I
	Éthane	Acide acétique	6	MoVNbO	10	N.I.
	Propène	Acroléine[f]	4	BiCoFeMoO	86	I
	Propane		6	divers	8	R
	n-Butane	Anh. maléique	14	$(VO)_2P_2O_7$	70	I
	i-Butène	Méthacroléine[f]	6	SnSbO	65	I
	i-Butane		8	Oxydes, POM	11	R
	o-xylène	Anh. phtalique	12	V_2O_5/TiO_2	82	I
Ammoxydation	Propène + NH_3	Acrylonitrile	6	MoBiFeCoNiO	83	I
	Propane + NH_3		8	VSbO, MoVO	30	N.I.

Encadré 2

Pour la très grande majorité des réactions d'oxydation, la cinétique obéit à un mécanisme redox, schématiquement représenté par :

$R\text{-}CH_2\text{-}R' + 2\,\mathbf{KO} \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R' + H_2\mathbf{O} + 2\,\mathbf{K}$ *étape d'oxydation du réactif*

réactif cat. oxydé produits cat. réduit *= réduction du catalyseur*

$2\,\mathbf{K} + \mathbf{O_2} \rightarrow 2\,\mathbf{KO}$ *étape de réoxydation du catalyseur*

et selon lequel l'oxygène **O** du catalyseur solide participe à la réaction et est régénéré par l'oxygène de l'air (**O_2**) co-alimenté au réactif. Lors de l'étape de régénération, diverses espèces d'oxygène peuvent se former suivant le nombre d'électrons que le solide (semi-conducteur) peut fournir. Les espèces électrophiles O_2^-, O_2^{2-}, O^-, sont *souvent* non sélectives et les nucléophiles O^{2-} sont *souvent* sélectives.

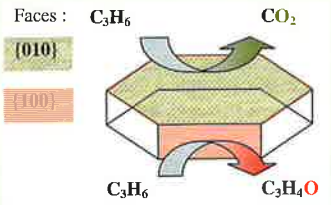
Concepts actuels

La recherche de catalyseurs performants repose sur quelques concepts plus ou moins récents, voire même remis au goût du jour. La spécificité des catalyseurs d'oxydation Me_nO_y par rapport à d'autres types de catalyseurs (métaux, zéolithes, etc.) est l'implication **directe** des oxygènes de surface (en position de réseau) dans la transformation sélective d'un réactif en un produit. En raison du **mécanisme redox** reconnu pour la très grande majorité des réactions (*cf. encadré 2*), le solide catalytique doit présenter au cours des diverses étapes élémentaires des propriétés redox et acide-base. Selon les théories acide-base modernes, ces propriétés du solide sont d'ailleurs reliées, et nous avons pu montrer récemment qu'elles devaient, de plus, être adaptées au même type de propriété de la phase gazeuse (molécules de réactifs et produits) [1, 3].

Mis à part quelques catalyseurs métalliques pour des réactions (époxydation de l'éthylène) ou des mises en œuvre (réacteurs à temps très courts) très particulières, les formules catalytiques comportent un oxyde métallique sur les propriétés duquel on peut agir en ajoutant des dopants ou d'autres phases plus ou moins actives (effets de synergie), et/ou en le déposant sur un support à effet structural.

Encadré 3

La sélectivité dépend des faces cristallines en surface. Pour un alcène tel que le propène, la face {010} n'est pas sélective mais {100} donne de l'acroléine.
Les autres alcènes se comportent de même.
Par contre, {010} est sélective pour déshydrogéner le méthanol en formaldéhyde HCHO, tandis que sur {100} se forme $H_2C\text{-}(OCH_3)_2$.



Puisque c'est l'oxygène réticulaire de surface qui participe à la réaction, la sélectivité en un produit donné pour un réactif donné sera forte ou faible selon la nature, la force et l'énergie des liaisons Me-O disposées en surface. Ainsi, *l'influence de la morphologie des cristaux* a été démontrée par Volta et Tatibouët [4] (*cf. encadré 3*), notamment dans le cas de MoO_3 qui était connu pour être très peu actif et sélectif. L'explication est que les faces {010} les plus développées selon la morphologie naturelle de MoO_3 sont très peu actives envers un alcène et conduisent à l'oxydation totale, alors que les petites faces comme {100} sont sélectives en produits d'oxydation ménagée. Par un « heureux hasard », la morphologie naturelle des catalyseurs $(VO)_2P_2O_7$ (*vide infra*) et V_2O_5 est telle qu'on les utilise directement pour leurs propriétés sélectives. Actuellement, le rôle de la morphologie est pourtant assez peu examiné dans la mesure où peu d'études sur la genèse des cristaux sont menées, sauf de façon indirecte qui consiste à passiver certaines faces ou à obliger la phase solide catalytique à se présenter suivant une face donnée à l'aide d'un support structurant. Le catalyseur bien connu pour l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique, V_2O_5 supporté sur TiO_2 (forme anatase), appartient à cette dernière catégorie lorsque la stœchiométrie en V_2O_5 est supérieure à 15 mol %. L'adaptation cristallographique entre les plans (010) de V_2O_5 et (001) de TiO_2-anatase [5] a été démontrée par modélisation moléculaire [6], le support « retenant » également la phase réduite V_6O_{13} plutôt que VO_2 (forme rutile), ce qui stabiliserait le système redox V_2O_5/V_6O_{13} plus approprié à l'oxydation de l'o-xylène en AP que le système V_2O_5/VO_2.
Un concept qui revient en force est *« l'isolation des sites » actifs* [1, 7-8]. Puisque la réaction d'oxydation totale en CO_2 nécessite plus d'oxygènes que la réaction partielle, l'idée est de limiter le nombre d'oxygènes actifs autour de la molécule adsorbée de façon à éviter son craquage oxydant. Il faut distinguer les cas où la réaction est très exigeante (grand nombre d'électrons et d'oxygènes, par exemple n-butane-AM) de ceux où elle l'est moins comme les réactions à 2 e^- que sont les déshydrogénations oxydantes (l'oxygène du catalyseur se retrouvant dans l'eau formée à côté de l'alcène). C'est dans ce dernier cas que le concept s'applique le mieux. Mis à part les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux ou terres rares qui fonctionnent à haute température (600-700 °C) et mettent en jeu probablement des espèces oxygénées plus électrophiles, les premiers catalyseurs redox performants pour l'ODH du propane sont $Mg_3V_2O_8$ ou $Mg_2V_2O_7$ [9] ou β-$NiMoO_4$ [10].

Ces solides sont moins réductibles que les catalyseurs utilisés pour des oxydations plus profondes, ce qui est lié au fait que V ou Mo sont situés dans des tétraèdres « isolés » par des octaèdres MgO_6 ou NiO_6, respectivement. Une façon de bloquer l'activité des oxygènes environnant les sites actifs pour les rendre sélectifs est de contrôler les défauts structuraux, ou d'ajouter des promoteurs (qui seraient mieux nommés inhibiteurs dans ce cas). Cependant, il faudrait d'abord être sûr que l'idée que l'on se fait de sites actifs et sélectifs est la bonne. La tâche est ardue en raison de la nature même d'un solide auquel font face les molécules : une face {010} de V_2O_5 d'une centaine de nanomètres carrés renferme déjà 100 atomes de vanadium en surface. Implanter des atomes d'inhibiteurs à l'endroit exact où on le désire ne sera bientôt plus du domaine du rêve si l'on fait référence aux microscopies à champ proche, mais cela reste trop coûteux actuellement. Cependant, la modélisation moléculaire se développe très rapidement et commence à donner des réponses. Toujours dans V_2O_5, les oxygènes superficiels de pont V-O-V sont moins fortement liés que ceux des groupes vanadyles et donc plus mobiles et susceptibles d'être insérés dans la molécule organique [11]. Il en est de même pour les oxygènes Mo-O-Mo dans des hétéropolyacides comme $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et leurs sels [12], catalyseurs intéressants pour plusieurs réactions (acroléine-acide acrylique, isobutane-acide méthacrylique, etc.). Mais ces oxygènes sont-ils vraiment responsables de la sélectivité en propène ou isobutène (à partir de propane ou d'isobutane), ou bien au contraire sont-ils responsables de la formation de CO_2 ? Ceci n'est pas (encore) démontré et des calculs montrant les interactions entre les sites et les molécules sont encore nécessaires.
Parmi d'autres moyens, l'un des plus efficaces paraît être une *isolation physique* consistant à disperser des espèces oxygénées actives sur un support, un peu à la manière des métaux dispersés. Il a été remarqué en effet qu'une quantité de V_2O_5 proche de la monocouche théorique (qui suppose l'étalement de l'oxyde sur l'épaisseur d'un octaèdre au plus) déposée sur des oxydes tels que Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, conduisait à de bonnes performances catalytiques [13-14]. En considérant la croissance du rapport V/support, on observe successivement des monovanadates isolés, puis des polyvanadates organisés d'abord en chaînes, puis en réseau, la cristallisation de V_2O_5 étant observée pour les taux supérieurs. Parallèlement, on voit l'activité augmenter puis suivre un palier et même régresser si V_2O_5 est trop bien cristallisé (moins de sites actifs) et ce comportement s'observe pour diverses réactions (*figure 1*). La tendance

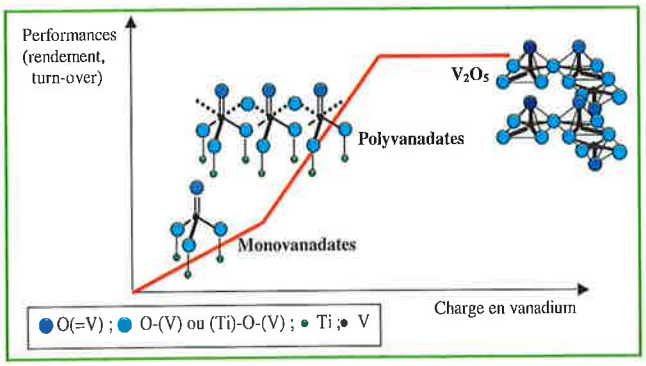


Figure 1 - Performance de catalyseurs oxydes déposés sur un support (exp. VO_x/TiO_2) : les performances croissent avec le degré d'agrégation des espèces vanadates jusqu'à ce que des cristaux de V_2O_5 se forment.

suivie par la sélectivité est moins nette et dépend fortement de l'hydrocarbure réagissant et de la nature du support, voire même de la méthode de dépôt. La stabilité à long terme de tels systèmes VO_x/support étudiée par nécessité dans l'industrie mériterait de l'être de façon académique. Il semble bien que sous flux réactif le regroupement des entités VO_x soit inévitable et conduise à des cristaux de V_2O_5 en interface avec TiO_2, comme observé dès 1 000 h de fonctionnement dans le cas de VO_x/TiO_2-anatase pour o-xylène-AP [15].
Un autre moyen d'isolation est plus récent et consiste à *confiner les espèces actives* dans les pores de zéolithes ou zéotypes. La plupart de ces solides sont très acides de Brönsted et Lewis et catalysent plutôt les réactions de craquage, alkylation, isomérisation, et ils ont donc tendance à promouvoir la formation de CO_2. Après une première tentative d'insertion de VO_x dans une silicalite au titane TS-1, d'autres essais ont suivi notamment avec les zéotypes au vanadium VAPO [8, 16]. Bien que l'on ne sache pas toujours quelle est la part des vanadium qui est à l'extérieur du squelette de celle dans les cavités, ce système est relativement sélectif pour l'ODH du propane. Comme grâce à l'effet de confinement, on force les molécules à réagir dans un environnement particulier (*figure 2*), il n'est pas exclu qu'un jour on puisse mettre en œuvre des réactions plus exigeantes, notamment si l'on parvenait à « greffer » des entités actives comme celles existant dans les phases VPO pour n-butane-AM (*vide infra*).

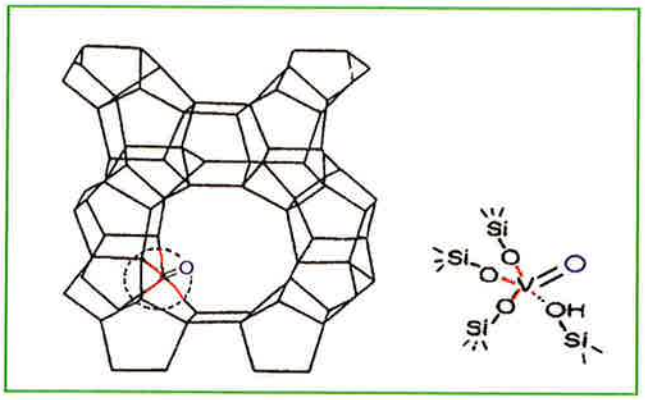


Figure 2 - Isolation « physique » de groupes réactifs : groupe vanadyle dans une zéolithe VAPO.

Enfin, la *réactivité propre du solide* qui constitue la base sur laquelle repose la surface active et sélective peut jouer un rôle important tant lors des étapes de réduction (oxydation du réactif) que de la réoxydation de la surface. Il a été montré à plusieurs reprises que le solide peut constituer un réservoir d'espèces O^{2-} qui migrent vers la surface en sens inverse des lacunes, ces espèces étant sélectives. Avant l'établissement de l'état stationnaire où le catalyseur est dit « équilibré », ce qui peut prendre de quelques heures à quelques milliers d'heures, la masse du catalyseur peut se réduire partiellement (cas de V_2O_5) ou au contraire très peu (cas des molybdates de bismuth). La réoxydation de la surface après désorption des produits peut s'effectuer directement par l'oxygène de l'air, étant entendu que seuls les O^{2-} sont sélectifs, et/ou par les O^{2-} provenant du volume du solide par diffusion ($O^{2-}_{vol} \rightarrow O^{2-}_{surf}$). Les réactions sont possibles selon le nombre d'électrons que peut fournir l'oxyde pour activer O_2 :
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$; $O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$; $O_2^{2-} \rightarrow 2\ O^-$; $O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$

Les vitesses relatives de ces réactions surface/volume dépendent du solide considéré, des conditions opératoires plus ou moins réductrices/oxydantes et de la température. En effet, la mobilité d'oxygène dans un réseau cristallin ne devient notable que vers 400 °C ou plus suivant les solides.
Pour terminer, il faut noter que des progrès importants dans la compréhension du comportement de ces solides ont été faits récemment grâce au développement de méthodes d'analyse *in situ* (spectroscopies Raman, infrarouge, XPS, RMN, etc.) [17], tandis que ceux sur les mécanismes redox proviennent de l'utilisation de réacteurs plus adaptés comme le TAP (temporal analysis of products) ou d'autres (cf. articles dans ce numéro).

Un succès commercial et scientifique : l'oxydation du n-butane en anhydride maléique

Dès 1968, des catalyseurs V_2O_5-P_2O_5 (P/V = 0,8-1,6) ont été proposés pour remplacer le benzène par des butènes ou du butane et l'oxydation en AM de ces deux types d'hydrocarbures ont très vite fait l'objet d'études catalytiques par diverses sociétés. Dans les dix ans qui ont suivi, deux des phases actives principales, $VOPO_4$ et $(VO)_2P_2O_7$, ont été identifiées [18] ainsi que divers précurseurs, puis les autres formes de $VOPO_4$ [19-20]. Il est vite apparu qu'il était plus intéressant d'utiliser le n-butane, non seulement moins cher, mais conduisant aussi à un nombre de sous-produits beaucoup plus faible, d'où des rendements supérieurs et des étapes ultérieures de purification réduites [21-23]. Lorsque cela a été nécessaire, la transformation des unités ex-benzène a été assez facile, eu égard aux connaissances déjà accumulées. Les procédés commerciaux diffèrent essentiellement par le type de réacteur utilisé (multitubulaires à lit fixe ou lits fluidisés) et les méthodes de récupération et de purification de l'anhydride maléique [8, 21]. Une troisième technologie est celle proposée par DuPont qui consiste à utiliser un réacteur à lit circulant dont le fonctionnement présente l'intérêt d'être calqué sur le mécanisme redox du catalyseur [23].
Où sont les aspects scientifiques dans cet exposé succinct ? Partout, comme l'ont montré divers et très nombreux travaux ! Cela commence par la préparation du précurseur $VOHPO_4.0,5H_2O$ dont la structure en feuillets arrangés façon « rose des sables » est transmise à la phase active $(VO)_2P_2O_7$ qui en est issue par déshydratation : cette transformation *topotactique* permet, en contrôlant la morphologie du précurseur, de contrôler celle du catalyseur (*figure 3*) [19, 24]. Justement, les feuillets obtenus sont composés de cristaux « mosaïques », c'est-à-dire de feuillets nanométriques exposant principalement les faces {100} reconnues comme actives et sélectives, qui sont agencés un peu comme des écailles d'un poisson et peuvent être considérés comme répondant à l'idée de l'isolation des sites [24]. La structure cristalline elle-même de $(VO)_2P_2O_7$ est très inhabituelle, et c'est donc dans l'arrangement des paires d'octaèdres (déformés) $[O{=}V(O_5)]_2$ « isolés » dans deux directions par des tétraèdres phosphate que l'on doit trouver l'explication de sa spécificité pour l'oxydation de la molécule de n-butane qui sait y trouver les 14 électrons, les sept oxygènes et le champ de symétrie pour se cycliser et donner l'anhydride maléique, en compagnie de quatre molécules d'eau [3, 25]. De plus, les faces {100} activent non seulement le n-butane mais aussi l'oxygène moléculaire grâce au

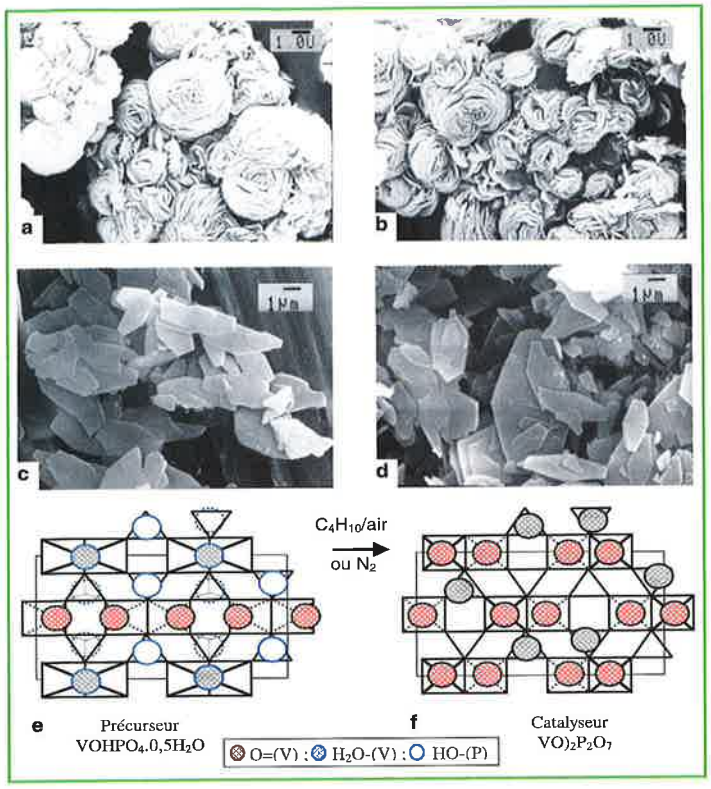


Figure 3 - Le contrôle de la morphologie du précurseur (a, c) permet celui de la morphologie du catalyseur (b, d) en relation avec les structures respectives (e, f) : a-b) « roses des sables » typiques ; c-d) plaquettes (solides modèles très bien cristallisés) ; e-f) structures cristallines : les paires d'octaèdres $[(VO_6)_2]$, liés par une face par une molécule d'eau (les liaisons courtes V=O sont *cis* sur l'autre face) dans le précurseur, « s'ouvrent » pour donner $[(VO_6)_2]$ liés par une arête (V=O en *trans*) tandis que 2 $(HO\text{-}PO_3) \rightarrow (P_2O_7)$ (seuls les oxygènes de surface sont indiqués).

vanadium qui peut adopter les degrés d'oxydation + V et + IV sans changer d'environnement (ou presque). Au contraire, les faces perpendiculaires conduisent plutôt à la formation de sous-produits (acide acétique) et favorisent une réoxydation dans la masse entraînant la formation de phases $VOPO_4$ moins sélectives [24-25]. Enfin, toutes ces propriétés doivent être adaptées aux conditions réactionnelles : le solide et sa surface ne se comporteront pas de la même façon suivant la composition du mélange réactif oxydo-réducteur (rapport C_4/O_2), la température de fonctionnement, et le mode de contact gaz-solide. Le découplage de l'oxydation du réactif de celle du solide dans le procédé DuPont donne lieu également à un comportement différent puisque la surface du solide doit se réduire et s'oxyder alternativement et non assurer en même temps ces deux fonctions comme dans les réacteurs traditionnels. Le schéma habituel selon lequel la réoxydation intervient sur un autre site que celui laissé vacant par la désorption du produit n'a pas lieu d'être ici et la conception du catalyseur (composition, morphologie, mise en forme) est d'ailleurs modifiée pour en tenir compte [26].

L'ammoxydation du propane : une réussite en cours

L'ammoxydation du propène en acrylonitrile a été menée avec succès en utilisant des catalyseurs multicomposants basés sur les molybdates de bismuth Bi_2MoO_6 et $Bi_2(MoO_4)_3$, de structures apparentées à la famille d'Aurivillius et aux scheelites respectivement, également catalyseurs d'oxydation du propène en acroléine [7]. C'est un véritable défi scientifique de comprendre pourquoi des formulations du type $Mo_{12}Bi_aCo_bFe_cNi_dO_z$ (sans compter P, K, etc.) ont conduit à des rendements de 86 % bien supérieurs à ceux obtenus avec Bi_2MoO_6 et $Bi_2(MoO_4)_3$ respectivement, surtout que les analyses physico-chimiques ont montré qu'au moins six phases molybdates sont présentes. On évoque des effets redox entre Mo^{6+}/Mo^{5+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}, mais comment en rendre compte si ces couples redox sont à l'intérieur de phases solides Bi_2MoO_6 et $Bi_2(MoO_4)_3$, et $FeMoO_4$ et $Fe_2(MoO_4)_3$, bien identifiées ? La seule explication est un effet de synergie entre les molybdates dont les structures cristallines et les motifs cristallins sont très proches, de telle sorte que les interfaces entre grains solides sont cohérentes et permettent donc aux électrons de franchir la barrière due à l'énergie de surface [5]. Des mesures de conductivité électrique ont d'ailleurs permis de mettre en évidence ce comportement particulier [27]. Dans le cas de l'ammoxydation du propane, deux systèmes catalytiques ont été élaborés, un système à base de molybdates auquel on ajoute du vanadium et une autre série de phases de structure rutile cette fois, composée de V et Sb et supportés sur alumine [7, 28]. Le support ne paraît pas rester inerte dans la mesure où l'on constate la présence de $VSbO_4$ et $AlSbO_4$. Dans l'un et l'autre cas, le vanadium est nécessaire, et les degrés de valence V et IV dans le premier cas, IV et III dans le second, sont présents. Quel est le rôle du vanadium dans ces deux systèmes ? Le mélange d'alimentation propane/NH_3 est encore plus réducteur que propane ou propène seuls et le vanadium est plus réductible que le molybdène. Si l'on rappelle que c'est le composant essentiel du catalyseur de réduction sélective de NO par NH_3, il est probable que son rôle est en fait d'oxyder NH_3 de telle sorte que NO formé localement contribue à l'activation de C_3H_8. En effet, le succès rencontré dans l'ammoxydation du propane n'est pas au rendez-vous lorsque l'on cherche à obtenir seulement de l'acroléine et les rendements actuels sont très faibles.

Autres réactions

L'intérêt est toujours vif à propos de l'oxydation déshydrogènante (ODH) de C_2H_6, C_3H_8 et i-C_4H_{10}, de leur fonctionnalisation en acide acétique, acroléine ou acide acrylique et acide méthacrylique respectivement. De très nombreux catalyseurs sont essayés en ODH et les rendements sont encore loin aujourd'hui de ceux obtenus en déshydrogénation. A notre avis, on ne pourra pas faire l'économie d'études très poussées sur l'optimisation de la mise en contact catalyseur/phase gaz, autrement dit sur l'adaptation du réacteur aux contraintes de ces réactions particulières (recyclage à envisager, catalyseurs sélectifs pour un court instant, etc.), si l'on veut un jour utiliser les alcanes.

Enfin, l'attention a été attirée récemment par les essais d'hydroxylation directe du benzène en phénol par catalyse hétérogène, réaction qui pourrait remplacer à terme le procédé au cumène qui comprend trois étapes. Il faut souligner également que c'est l'utilisation d'un oxydant alternatif et peu employé car trop cher pour l'instant, le protoxyde d'azote N_2O, qui en fait son intérêt, aussi bien que l'utilisation d'une zéolithe comme catalyseur d'oxydation. Le protoxyde d'azote est un sous-produit polluant (réagissant avec l'ozone en haute atmosphère) du procédé d'obtention

de l'acide adipique (à raison d'une mole par mole d'acide adipique) et il pourrait être valorisé dans le futur. Un consortium a été établi entre Solutia (États-Unis) et le Boreskov Institute of Catalysis où travaillent les inventeurs du projet [29] et une installation pilote a été installée. La réaction est très sélective en utilisant une zéolithe ZSM-5 contenant du fer (III) localisé dans les micropores de ZSM-5, ces sites étant supposés générer des espèces oxygène actives réagissant avec le benzène. Ces espèces ont été appelées « α-oxygènes » par ses auteurs, mais on peut simplement considérer que ce sont les espèces électrophiles O^- issues de N_2O (oxydant plus modéré que O_2) qui deviennent sélectives lorsqu'elles sont liées à un groupe Fe_x, où le fer devient alors trivalent. L'hydroxylation du phénol est en effet, comme l'époxydation d'un alcène, promue par des espèces électrophiles en catalyse hétérogène. Très peu de sous-produits sont obtenus (près de 100 % de sélectivité) et à 400-450 °C, la productivité moyenne en phénol est de 4 $mmol.g^{-1}_{cat}.h^{-1}$, ce qui en fait un procédé *a priori* viable. Le défaut majeur est la désactivation par cokage qui se produit par craquage oxydant du benzène en raison des propriétés acides de la zéolithe. Actuellement, la durée de vie est de quelques jours. Dernièrement, d'autres zéolites pentasil Ga-ZSM-5 ont été également testées et semblent prometteuses, mais leur activité est liée à la présence de fer, même sous forme d'impuretés.

Conclusion

Il y a donc deux catégories de catalyseurs déjà efficaces ou candidats à l'activation des alcanes et autres réactions challenges : les oxydes massiques et les groupements réactifs « isolés ». Les oxydes cristallins doivent posséder un certain nombre de propriétés physico-chimiques dont dépendent fortement les propriétés catalytiques : des sites redox réversibles impliquant des variations faibles de leur environnement, des propriétés acido-basiques modérées, et si possible une anisotropie morphologique (phases lamellaires). L'intérêt de ces structures, scheelites, rutiles, polyoxométallates, etc., est aussi de pouvoir moduler leur composition avec des dopants dans des sites que l'on peut espérer connaître. Les phosphates de métaux de transition sont aussi intéressants en raison des nombreuses possibilités de leurs connexions qui confèrent une certaine « élasticité » aux réseaux, et à leur affinité pour l'eau qui, nous l'avons souligné, est un co-produit à ne pas oublier. La place manque pour parler de la famille des polyoxométallates dont la structure particulière est en quelque sorte la structure inverse de celle des zéolithes et qui sont très étudiés actuellement pour diverses oxydations d'alcanes [30]. Les sites redox des groupements réactifs « isolés » sont, eux, très influencés par la phase solide qui les stabilise (supports au sens large) et l'on peut faire varier également ces interactions. Avec les nouvelles structures mésoporeuses en développement, on peut s'attendre à des grandes avancées, y compris pour l'hétérogénéisation des réactions en phase homogène. Ces avancées seront néanmoins indissociables des progrès en modélisation moléculaire d'une part et en conception des réacteurs d'autre part.

Références

[1] Articles dans *Oxydations catalytiques*, rédacteur invité Meunier B., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série *IIC*, **2000**, *3*, p. 9 et **2001**, *4*, p. 1.
[2] Weissermel K., Arpe H.-J., *Chimie organique industrielle*, DeBoeck Université, Paris, **2000**.
[3] Bordes-Richard E., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série *IIC*, **2000**, *3*, p. 725 ; Moriceau P., Taouk B., Bordes-Richard E., Courtine P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, p. 5735 ; *ibid.*, *Topics Catal.*, **2000**, *11*, p. 61.
[4] Volta J.-C., Portefaix J.-L., *Appl. Catal.*, **1985**, *18*, p. 1 ; Tatibouët J.-M., Germain J.E., Volta J.-C., *J. Catal.*, **1983**, *82*, p. 240.
[5] Véjux A., Courtine P., *J. Sol. State Chem.*, **1978**, *23*, p. 93 ; *ibid.*, **1986**, *63*, p. 179 ; Courtine P., *Solid State Chemistry in Catalysis*, Grasselli R.K., Brazdil J.F. (éds), *ACS Symp. Series*, **1985**, *279*, p. 37 ; Bordes E., Courtine P., *Appl. Catal. A*, **1997**, *157*, p. 45 ; Bordes E., *Topics Catal.*, **2001**, *15*, p. 131.
[6] Sayle D.C., Catlow C.R.A., Perrin M.-A., Nortier P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 8940.
[7] Articles dans *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (éds), Wiley-VCH, **1997**, vol. *5*.
[8] Arpentinier P., Cavani F., Trifirò F., *The catalytic technology of oxidation*, Technip, Paris, **2001**.
[9] Siew Hew Sam D., Soenen V., Volta J.C., *J. Catal.*, **1990**, *123*, p. 417.
[10] Lezla O., Bordes E., Courtine P., Hecquet G., *J. Catal.*, **1997**, *170*, p. 346.
[11] Witko M., Tokarz R., Haber J., *Appl. Catal.*, **1997**, *157*, p. 23 ; Witko M., *Catal. Today*, **1996**, *32*, p. 89.
[12] Paul J.F., Fournier M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, *130*, p. 1199.
[13] Védrine J., Eurocat Oxides, *Catal. Today*, **1994**, *20*.
[14] Deo G., Wachs I.E., *J. Catal.*, **1994**, *146*, p. 323 ; Wachs I.E., Weckhuysen B.M., *Appl. Catal. A*, **1997**, *157*, p. 67.
[15] Centi G., Giamello E., Pinelli D., Trifirò F., *J. Catal.*, **1991**, *130*, p. 220.
[16] Centi G., Perathoner S., Trifirò F., Aboukais A., Aissi C., Guelton M., *J. Chim. Phys.*, **1992**, *96*, p. 2617 ; Concepcion P., Lopez-Nieto J.M., Perez-Pariente J., *Catal. Lett.*, **1993**, *19*, p. 333.
[17] BenAbdelouahab F., Olier R., Guihaume N., Lefebvre F., Volta J.C., *J. Catal.*, **1992**, *134*, p. 151 ; Soenen V., Herrmann J.M., Volta J.C., *J. Catal.*, **1996**, *159*, p. 410 ; Viparelli P., Ciambelli P., Volta J.C., Herrmann J.M., *Appl. Catal. A*, **1999**, *182*, p. 165.
[18] Bordes E., Courtine P., *Ann. Chim.*, **1973**, *8*, p. 105 ; ibid., *J. Catal.*, **1979**, *57*, p. 236.
[19] Bordes E., Courtine P., Johnson J.W., *J. Solid State Chem.*, **1984**, *55*, p. 270.
[20] Bordes E., *Catal. Today*, **1987**, *1*, p. 499 ; ibid., **1988**, *3*, p. 163 ; ibid., **1993**, *16*, p. 27.
[21] Hodnett B.K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1985**, *27*, p. 373.
[22] Pepera M.A., Callahan J.L., Desmond M.J., Milberger E.C., Blum P.R., Bremer N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, p. 4883.
[23] Contractor R.M., US Patent 4,668,802, **1987**, E. I. DuPont de Nemours ; Contractor R.M. *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, *82*, p. 233.
[24] Duvauchelle N., Kesteman E., Oudet F., Bordes E., *J. Solid State Chem.*, **1998**, *137*, p. 311 ; Duvauchelle N., Bordes E., *Catal. Lett.*, **1999**, *57*, p. 81.
[25] Bordes E., Ziólkowski J., Courtine P., *J. Catal.* **1990**, *122*, p. 126 ; Ziólkowski J., Bordes E., *J. Mol. Catal.*, **1993**, *84*, p. 307.
[26] Bordes E., Contractor R.M., *Topics Catal.*, **1996**, *3*, p. 365.
[27] Ponceblanc H., Millet J.M.M., Coudurier G., Védrine J.C., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, p. 9462 et 9466.
[28] Catani R., Centi G., Trifirò F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, *31*, p. 107.
[29] Panov G.I., Kharitonov A.S., Sobolev V.I., *Appl. Catal. A*, **1993**, *98*, p. 1 ; Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I., *Catal. Today*, **1998**, *41*, p. 365.
[30] Bartoli M.J., Monceaux L., Bordes E., Courtine P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1992**, *72*, p. 165 ; Bayer R., Marchal-Roch C., Liu F.X., Tézé A., Hervé G., *J. Mol. Catal. A*, **1996**, *114*, p. 277 ; Foveau S., thèse, université de Lille, **2001** ; Sultan M., Paul S., Vanhove D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *122*, p. 283 ; Bordes E., Tessier L., Blaise M., Gubelmann-Bonneau M., DF 94-06168.

Élisabeth Bordes-Richard
est professeur au Laboratoire de catalyse de Lille*.

* UMR 8010, USTL-ENSCL-ECL, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Fax : 03 20 43 65 61.
E-mail : Elisabeth.Bordes@ensc-lille.fr

Catalyse homogène d'oxydation

Quelques aspects des réactions industrielles et des nouveaux systèmes

Jean-Marie Brégeault et Franck Launay

Summary **Some aspects of industrial homogeneous liquid-phase oxidations and emerging oxidation systems**
This brief account considers recent developments of some catalytic systems in selective liquid-phase oxidations. Radical chain autoxidations which lead to some large-scale specialities are presented: *i)* the two-stage processes to Nylon® intermediates (cyclohexane to cyclohexanol-cyclohexanone mixtures and nitric acid oxidation to adipic acid); *ii)* Amoco oxidation based on MC catalysts to prepare terephthalic acid with *p*-xylene as the raw material. Homogeneous catalytic processes with heterolytic reactions are illustrated first by the Arco-Lyndell method, which uses a molybdenum catalyst that epoxidizes propylene by transferring an oxygen atom from *tert*-butyl hydroperoxide. All new propylene oxide technologies focus on co product-free routes. Novel results with hydrogen peroxide and titanium, rhenium, tungsten and molybdenum oxo-peroxo species are presented with catalytic oxidations of organic substrates under mild conditions. Significant results appear in the modelling enzyme active sites (biomimetic oxidations) and on non-metal catalysts for homogeneous oxidations. These new systems could compete with transition-metal-based systems for fine chemicals.

Mots-clés **Oxydations catalytiques, hydroperoxydes d'alkyle, peroxyde d'hydrogène, dioxygène, réactions homolytiques et hétérolytiques.**

Key-words **Catalytic oxidations, alkyl hydroperoxides, molecular oxygen, hydrogen peroxide, homolytic and heterolytic pathways.**

La catalyse homogène d'oxydation est utilisée pour de nombreux procédés à l'échelle industrielle. Parmi ceux-ci, il faut retenir la production d'acétaldéhyde à partir d'éthylène, d'acide adipique mettant en jeu le cyclohexane, d'acide téréphtalique à partir du *p*-xylène et aussi celle d'oxyde de propylène issu de l'époxydation du propène. Les mécanismes de ces réactions sont fondamentalement différents et permettent de définir trois grands domaines de la catalyse homogène orientée vers les oxydations ménagées et sélectives.

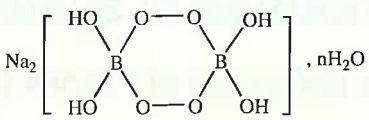
La conversion de l'éthylène, C_2H_4, en acétaldéhyde, CH_3CHO (procédé Wacker) implique la chimie organométallique du palladium et les connaissances élémentaires sur les processus d'oxydoréduction. Ainsi, **l'attaque nucléophile de l'eau** sur l'éthylène coordiné au palladium reste une réaction-clé de ce procédé **purement hétérolytique**. Dans ce cas, l'intervention du **dioxygène** et d'un oxydant (sels de cuivre (II), hétéropolyacides, $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$.aq, quinone, etc.) permet le passage d'un processus stœchiométrique à un procédé catalytique. A l'heure actuelle, cette voie de synthèse n'est plus aussi importante qu'elle ne l'était dans les années 60, de par le développement des procédés Monsanto et Cativa conduisant directement à l'acide acétique. Nous avons choisi de ne pas développer ce sujet.

En revanche, l'oxydation du cyclohexane et celle du *p*-xylène par le dioxygène de l'air sont des réactions en chaîne qui impliquent des **radicaux organiques** ; nous retiendrons qu'il s'agit de procédés **homolytiques**. Dans ces systèmes, des ions du cobalt (III et II) et/ou du manganèse (III et II) peuvent catalyser les étapes d'initiation. Les réactions de ce type, dans lesquelles les substrats organiques sont directement oxydés par l'air ou le **dioxygène** pur, sont souvent rangées dans les **processus d'autoxydation** [1a].

La conversion du propylène en oxyde de propylène implique un processus de transfert sélectif d'un atome d'**oxygène peroxydique** (O^{-I}), selon un mécanisme **hétérolytique, sans modification du degré d'oxydation formel du centre métallique.** Ce type de processus a donné lieu à la naissance d'une chimie nouvelle et créatrice, pour mieux maîtriser les réactions d'oxydation catalytique ménagée. L'origine de l'atome d'oxygène y est rarement le dioxygène lui-même ; un autre agent d'oxydation donneur d'un **oxygène peroxydique** doit être utilisé : il peut s'agir d'un hydroperoxyde organique ROOH, du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2, en solution aqueuse ou d'un peracide tel que l'acide peracétique $CH_3C(O)OOH$.

A côté de ces réactions d'oxydation qui ont conduit à des procédés industriels, il y a beaucoup d'autres réactions pour lesquelles les systèmes catalytiques sont retenus, de par les contraintes liées à l'environnement et la nécessité d'avoir une très bonne sélectivité. Beaucoup de médicaments et d'intermédiaires de la chimie fine possèdent des groupes fonctionnels qui peuvent dériver des époxydes. De ce fait, durant ces vingt dernières années, les applications de la catalyse homogène d'oxydation découlent de la synthèse intermédiaire d'époxydes et, dans une moindre mesure, de

Tableau I - Quelques oxydants donneurs d'oxygène.
*« Monsieur Propre » ; [a]*N*-méthylmorpholine-N-oxyde ; [b]stabilisé et commercialisé comme « sel triple » : $2KHSO_5$, $KHSO_4$, K_2SO_4 (oxone®); [c]dans la mesure où les 4 atomes d'oxygène sont utilisés.

Oxydant	% Massique d'oxygène actif	Sous-produit	
H_2O_2*	47,1	H_2O	
t-BuO_2H	17,8	*t*-BuOH	
HNO_3	25,0	NO_x,N_2O,N_2	autre oxydant très peu coûteux
NaClO	21,6	NaCl	
$NaClO_2$	35,6	NaCl	
NaBrO	13,4	NaBr	
$C_5H_{11}NO_2$[a]	13,7	$C_5H_{11}NO$	
« $KHSO_5$ »[b]	10,5	$KHSO_4$	perborate de sodium ≥ 1.10^6 tonnes/an (utilisé pour le blanchiment lessiviel)
$NaIO_4$	29,9[c]	NaI	
PhIO	7,3	PhI	

celle d'aldéhydes ou de cétones. Nous ne pouvons pas traiter en détail toutes les innovations et présenterons quelques exemples avec certains challenges qu'il faut considérer. La recherche dans le domaine est très active ; elle s'inspire notamment des transformations enzymatiques qui sont particulièrement sélectives, mais plusieurs réalisations industrielles sont issues des données fondamentales de la chimie. Beaucoup de travaux se situent dans la mouvance de la **« chimie verte »** ; ils visent à **convertir des procédés stœchiométriques, très souvent polluants, en procédés catalytiques au nom du principe de « l'économie d'atomes »** [1b].

Différents types d'oxydants donneurs d'oxygène

Nous retiendrons (*tableau I*) les oxydants industriels donneurs d'oxygène et d'autres, à usages plus spécifiques, comme l'iodosylbenzène, PhIO, engagé dans des systèmes d'oxydation très sophistiqués avec des catalyseurs « fragiles », dont les ligands sont sensibles à l'oxydation par H_2O_2, *t*-BuOOH, etc.

Les données économiques, écologiques et les contraintes industrielles conduisent à retenir préférentiellement les oxydations impliquant le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2, les hydroperoxydes d'alkyle tels que $(CH_3)_3COOH$ (hydroperoxyde de *tert*-butyle, voir *encadré 1*). Cependant, un oxydant tel que l'acide nitrique concentré peut être choisi pour certains procédés industriels *(vide infra)*, même s'ils ne correspondent pas, tant s'en faut, à une économie de matière et à une chimie respectueuse de l'environnement dans leur exploitation initiale. Ajoutons que l'ozone, O_3, dès l'instant où il est préparé et utilisé sur le site, conduit à des productions industrielles dignes d'intérêt (15 000 t/an d'acide glyoxylique par DSM-Chemie Linz) [2].

Encadré 1

Avantages de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle comme oxydant pour des synthèses industrielles

- bonne stabilité thermique ($t_{1/2} \simeq 520$ h à 130 °C pour une solution 0,2 mol.L^{-1} dans C_6H_6),
- moins de risques pour son utilisation, comparé à H_2O_2 70 % en solution aqueuse ou à CH_3CO_3H,
- peu corrosif,
- conduit à des oxydations sélectives après activation par un complexe d'un métal de transition approprié (voir *figure 2*),
- très soluble dans les solvants non polaires,
- conditions acido-basiques proches de la neutralité,
- le coproduit, après utilisation de l'oxygène peroxydique, est le *tert*-butanol. Ce dernier est facile à séparer par distillation et peut être recyclé ou utilisé pour d'autres procédés.

Mécanisme des autoxydations : rappels permettant d'appréhender les systèmes homogènes d'oxydation radicalaire [1a, 9a].

Ces processus mettent en jeu un grand nombre de réactions radicalaires simultanées et consécutives qui sont présentées dans les cours de cinétique chimique. Nous retiendrons les étapes élémentaires suivantes :

initiation : $In_2 \rightarrow 2\ In^\bullet$, suivi de $In^\bullet + RH \rightarrow InH + R^\bullet$

propagation : $R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$ suivi de $RO_2^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$

(cette dernière réaction impose un contrôle cinétique du processus)

terminaison : $2\ RO_2^\bullet \rightarrow RO_4R \rightarrow O_2$ + produits non radicalaires

In_2 est un initiateur de radicaux organiques (aucun complexe métallique n'entrant alors en jeu). Dans certains cas, un complexe d'un métal de transition peut participer aux étapes d'initiation et être absolument nécessaire. Le bilan suivant est générateur de $R^\bullet$:

$RH + M^{(n+1)+} = R^\bullet + H^+ + M^{n+}$.

Il faut retenir également l'intervention des réactions élémentaires de *Haber-Weiss* :

$$ROOH + M^{n+} \rightarrow RO^\bullet + HO^- + M^{(n+1)+}$$
$$ROOH + M^{(n+1)+} \rightarrow ROO^\bullet + H^+ + M^{n+}$$

dont le bilan est : $2\ ROOH = RO^\bullet + ROO^\bullet + H_2O$; le couple $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ jouant le rôle de catalyseur.

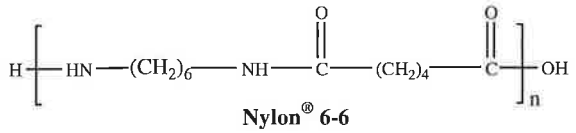
Ainsi, il peut y avoir une autre possibilité pour les processus de *propagation* :

$RO^\bullet + RH \rightarrow ROH + R^\bullet$. Le potentiel redox du couple $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ au sein du milieu est alors l'un des facteurs déterminants.

Autoxydation en phase liquide : réactions induites par des sels des métaux de transition

Quelques spécificités dans le cadre de la production industrielle de l'acide adipique

(un intermédiaire de la synthèse du Nylon® 6-6)



Nylon® 6-6

Obtention du mélange cyclohexanol-cyclohexanone : « l'olone »

Le schéma de la *figure 1* traduit le mécanisme admis pour la première opération de ce grand procédé industriel. Cette présentation est liée aux bases de la chimie d'oxydation radicalaire (voir *encadré 1*). Il apparaît nettement que l'hydroperoxyde de cyclohexyle, $C_6H_{11}OOH$, est à l'origine de réactions en chaîne auxquelles participent les radicaux $C_6H_{11}O^{\bullet}$ et $C_6H_{11}OO^{\bullet}$. Le mélange cyclohexanol/cyclohexanone étant plus facilement oxydé que le cyclohexane, il faut limiter la conversion (≈ 15 %) pour garder une bonne sélectivité en « olone » (≈ 80-85 %). Une solution retenue, notamment par la firme DSM, consiste à optimiser la teneur en hydroperoxyde de cyclohexyle, $C_6H_{11}OOH$, au cours d'une première opération dans des réacteurs aux parois passivées, et bien sûr en l'absence de métaux de transition ; celle-ci est suivie d'une décomposition orientée par le choix du système catalytique permettant de maîtriser le rapport cyclohexanol/cyclohexanone [1a, 3a].

Obtention de l'acide adipique à partir du mélange « olone »

(DuPont, BASF, Hüls, Rhodia, Solutia, etc., de l'ordre de 2 à 3 millions de tonnes).

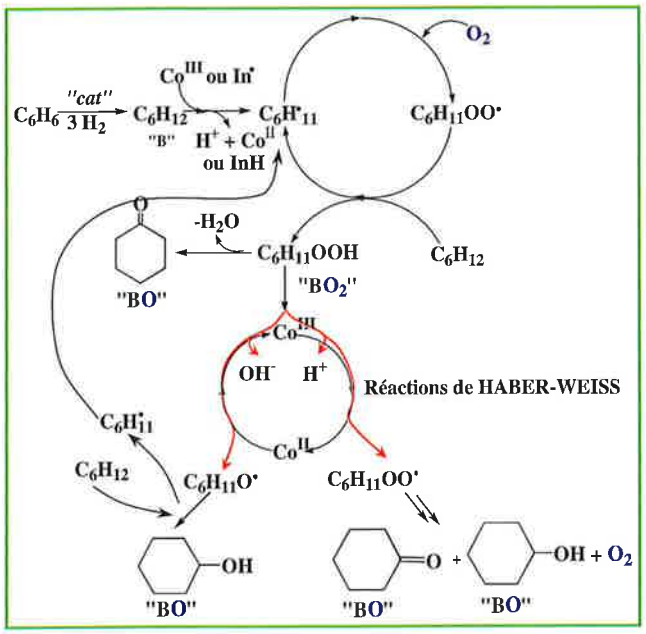


Figure 1 - Oxydation du cyclohexane par le dioxygène en présence de précurseurs tels les ions Co(III) (ce schéma illustre l'utilisation d'un seul des deux atomes du dioxygène dans les produits finals).

Les difficultés rencontrées pour bien orienter l'oxydation sélective du cyclohexane en acide adipique, $HOOC(CH_2)_4COOH$, ont conduit à retenir pour l'essentiel de la production mondiale de ce produit de base, l'oxydation par l'acide nitrique du mélange « olone ». Le vanadium (V) et le cuivre (II) catalysent certaines étapes élémentaires en présence, comme en l'absence de HNO_3, mais le détail de leur rôle catalytique n'est pas bien connu [3b]. Les précurseurs peuvent être NH_4VO_3 et $Cu(NO_3)_2$.aq. L'air permet de recycler une partie des oxydes d'azote, principalement NO et NO_2 qui sont produits subséquemment, mais jusqu'à ces dernières années, N_2O était perdu ; quoi qu'il en soit, *ce procédé reste donc « semi-stœchiométrique » pour le bilan relatif à HNO_3* (voir *schéma 1*) !

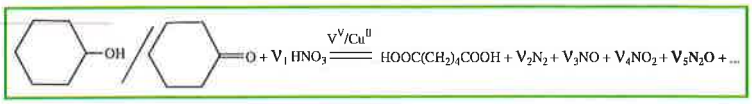


Schéma 1.

De plus, l'acide nitrique n'étant pas obtenu industriellement par oxydation directe du diazote, mais uniquement par oxydation de l'ammoniac, le dihydrogène nécessaire à la synthèse catalytique de NH_3 est « perdu » (formation d'eau) lors de la préparation de HNO_3 : l'oxydation nitrique de « l'olone » n'est pas un procédé avec « économie de matières premières et d'énergie ». Comme ν_5 est compris entre 0,75 et 1,2 et que l'oxyde de diazote, N_2O, contribue à la dégradation de la couche d'ozone, plusieurs améliorations de « la voie nitrique » ont été étudiées et certaines sont déjà mises en œuvre sur des sites de production dans le monde occidental. Ainsi, certains industriels ont mis au point des unités de décomposition catalytique ou thermique pour convertir ce gaz en dioxygène et en diazote ; d'autres ont opté pour l'incinération ou le recyclage de N_2O en acide nitrique (Rhodia). Seule la compagnie américaine Solutia (ex Monsanto) a misé sur l'utilisation de l'oxyde de diazote, comme oxydant du benzène en phénol, en présence de zéolithes ZSM-5 dont les cations ont été échangés par des ions Fe(III) (selon un procédé mis au point à l'Institut de Catalyse de Novossibirsk, Russie).

Dès 2003, Solutia envisage de convertir, par hydrogénation, le phénol ainsi obtenu en cyclohexanol/cyclohexanone, dont l'oxydation conventionnelle par HNO_3 en acide adipique produit le N_2O nécessaire à l'hydroxylation du benzène [4] (*schéma 2*).

Pour pallier les inconvénients liés à l'utilisation de HNO_3, l'oxydation du mélange « olone » par le dioxygène pourrait être la solution idéale. Par exemple, en présence d'hétéropolyacides à base de vanadium et de molybdène ou en présence de sels de cuivre, la cyclohexanone conduit, avec un rendement de 72 % à l'acide adipique, à la pression atmosphérique du dioxygène et au voisinage de 110 °C ! [3b].

Cette réaction homolytique particulièrement régiosélective est également utilisée en chimie fine pour valoriser des produits naturels dérivés du pin à température ambiante [5] (*schéma 3*).

Avec des réactions catalytiques de ce type, nous pourrons remplacer les oxydants stœchiométriques polluants et non recyclables et utiliser le dioxygène de l'air. Actuellement, si les procédés d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique n'ont pas encore abouti à des réalisations industrielles à grande échelle, il faut néanmoins signaler des systèmes prometteurs. Nous retenons ceux faisant

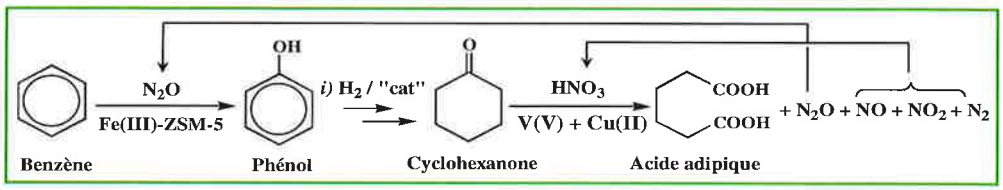


Schéma 2 - La voie adoptée par Solutia pour recycler le monoxyde de diazote, N_2O [4].

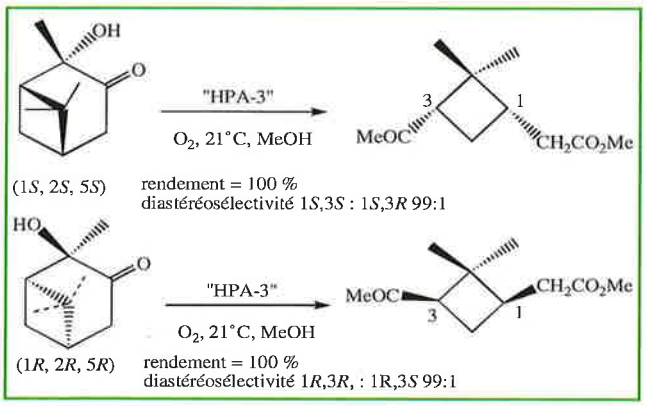


Schéma 3 - Coupure oxydante de liaison carbone-carbone en chimie fine à température ambiante (« HPA-3 » ≡ « $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$. $11H_2O$ ») [5].

intervenir des catalyseurs radicalaires tel que le 2,2,6, 6-tétraméthylpipéridin-1-oxyl (TEMPO) pour l'oxydation des alcools [6] ou celui (PINO, *schéma 4*) engendré par la *N*-hydroxyphthalimide [7] et des systèmes catalytiques bimétalliques nouveaux. A l'heure actuelle, nous manquons d'informations sur le devenir des initiateurs en milieu oxydant (une alternative pour le futur, dans le cadre des processus hétérolytiques, pourrait considérer le cyclohexène, obtenu par hydrogénation ménagée du benzène, et son oxydation par le peroxyde d'hydrogène catalysée par des complexes peroxydiques du tungstène [3b]).

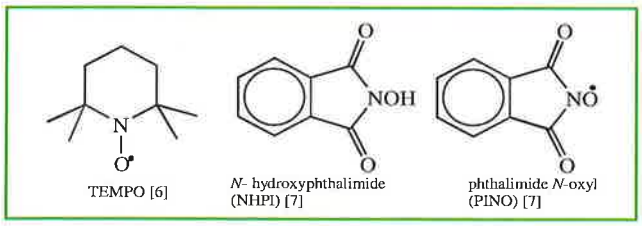
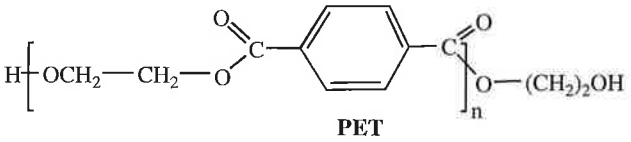


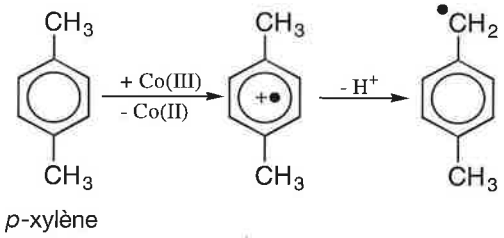
Schéma 4 - Initiateurs radicalaires en cours d'étude [6-7].

Synthèse industrielle de l'acide téréphtalique

(un intermédiaire pour la préparation du poly(éthylène téréphtalate), PET, l'un des produits de base dans l'industrie des fibres synthétiques) [8].



Pour la synthèse du mélange « olone » (*figure 1*), l'initiation peut être réalisée à l'aide d'un radical organique R•, mais aussi par $M^{(n+1)+}$ (Co(III) par exemple). Néanmoins, pour les dérivés du méthylbenzène, tels que les xylènes, et particulièrement le *p*-xylène, l'initiation par le Co(III) est un **passage obligé** avec formation intermédiaire d'un radical cation :



Parmi les produits initiaux figurent le *p*-méthylbenzaldéhyde et l'alcool correspondant. Dans les conditions choisies, ces derniers sont oxydés en acide *p*-toluique et en acide téréphtalique au stade ultime, *via* un grand nombre de radicaux alcoxyle ou peroxyle tels que présentés sur le *schéma 5*.

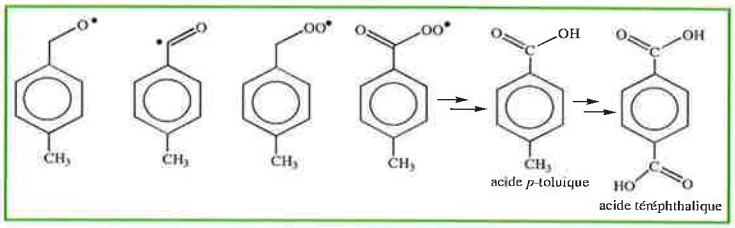


Schéma 5.

Il faut souligner que l'oxydation du deuxième groupe méthyle est beaucoup plus difficile à réaliser. Sur le plan industriel, deux types de procédés ont été retenus : Mid-Century/ Amoco d'une part (plus de 12 millions de tonnes par an) et Dynamit Nobel/Hercules d'autre part (plus de 4 millions de tonnes avec BASF, DuPont, Witten). Dans le premier cas, l'acide acétique est choisi comme solvant ; le système catalytique implique le cobalt (III), le manganèse (III) et des ions bromure. Les conditions de réaction sont assez exigeantes (200 °C au moins, 1,5 MPa). Les radicaux Br• et •CH_2CO_2H interviennent dans le processus catalytique ; l'acide téréphtalique très pur est le produit final, mais une technologie de pointe est nécessaire.

Le second procédé est réalisé *en l'absence de solvant*, avec Co(III) et Mn(III) et sans l'apport d'ions Br^-, donc de Br•. Les conditions sont relativement moins contraignantes (160 °C, 0,7 MPa), mais le mono-acide (acide *p*-toluique) est alors plus difficilement oxydable que le substrat de départ. Il faut l'isoler et le convertir en ester méthylique. Dans ces conditions, c'est la co-oxydation de l'ester de l'acide *p*-toluique et du *p*-xylène qui conduit au diester par l'intermédiaire du téréphtalate monométhylé. La prise en compte de découvertes récentes sur les mélanges CO_2/O_2

montrant que le dioxyde de carbone peut jouer le rôle de co-oxydant, conduirait à améliorer les rendements au niveau des tests préliminaires. Ces systèmes complexes font toujours l'objet d'études approfondies [8c].

Époxydation du propylène

(produit à la base de la synthèse des polyéther-polyols servant à la production des mousses de polyuréthane, et aussi largement utilisé pour la synthèse du propylène glycol engagé dans l'élaboration des résines polyesters insaturées).
L'époxyde du propylène ne peut pas être obtenu par un procédé de catalyse hétérogène semblable à celui mis en œuvre avec l'éthylène [9], car la suroxydation est dans ce cas prépondérante.
La production mondiale, que nous estimons supérieure à 5 millions de tonnes, aurait une croissance dépassant 5 % par an. Jusqu'aux années 70-80, cet époxyde résultait essentiellement des voies *stœchiométriques* à la chlorhydrine [9] ; à l'heure actuelle, les procédés *catalytiques* sont largement dominants. Les oxydants sont l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, $(CH_3)_3C(OOH)$ ou l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, $C_6H_5CH(CH_3)(OOH)$. Un grand progrès résulte du fait qu'il n'y a plus de produits chlorés en jeu, que les systèmes sont *catalytiques et très sélectifs* ; il ne reste qu'à bien écouler ou recycler l'alcool co-produit.

Procédés aux hydroperoxydes d'alkyle [9]

(procédé Arco, devenu Lyondell)
Le transfert de l'oxygène peroxydique d'un hydroperoxyde d'alkyle, ROOH, sur un substrat oléfinique, s'effectue rarement sans activation par un centre métallique. Celle-ci peut être réalisée par différents complexes métalliques de la gauche, comme de la droite de la classification périodique (M = Ti(IV), V(V), Mo(VI) ou Pd(II), Pt(III), Pt(IV), etc.). La *figure 2* correspond à des complexes-modèles représentatifs. Le transfert de l'oxygène peroxydique sur un substrat oléfinique peut conduire aux époxydes avec les métaux d^0, ou à des cétones selon la nature du métal. La *figure 3* représente le cycle catalytique correspondant au procédé industriel avec le propène. Le précurseur choisi, ici $[Mo(CO)_6]$, a été oxydé pour donner un complexe *cis*-dioxo du molybdène (VI). Noter que le molybdène garde alors

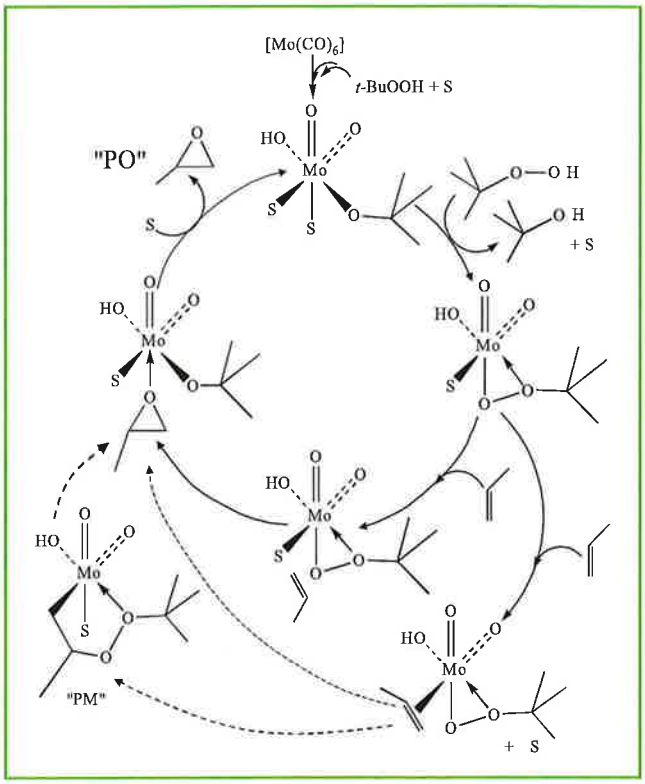


Figure 3 - Mécanismes retenus pour l'époxydation catalytique du propène par les complexes alkyl-peroxydiques du molybdène (VI). (S : solvant peu coordinant).

toujours le degré d'oxydation formel (+ VI). L'interaction oléfine/oxygène peroxydique activé est à l'origine du transfert ; la coordination de l'oléfine sur le centre Mo ne peut pas être totalement exclue, et la formation d'un *peroxometallocycle* noté « PM » (*figure 3*) est retenue par de bons spécialistes ! Toutefois, pour les oléfines fonctionnalisées possédant des groupes électro-donneurs (alcools allyliques, etc.), ces derniers étant préférentiellement engagés avec le centre M, aucune école ne considère alors la liaison métal-oléfine comme impliquée dans le mécanisme d'oxydation. Quelle que soit l'intimité du mécanisme, le procédé mis au point par Arco conduit à une production mondiale bien supérieure à 2 millions de tonnes par an. Une transposition en catalyse hétérogène a été développée par Shell Chemicals avec un catalyseur à base de titane (IV) sur silice amorphe. Certains présentent ce catalyseur comme le parent de la silicalite au titane, TS-1 (voir *encadré 2*), plus adaptée pour fonctionner avec le peroxyde d'hydrogène qu'avec les hydroperoxydes comme oxydants afin de préparer cet époxyde.

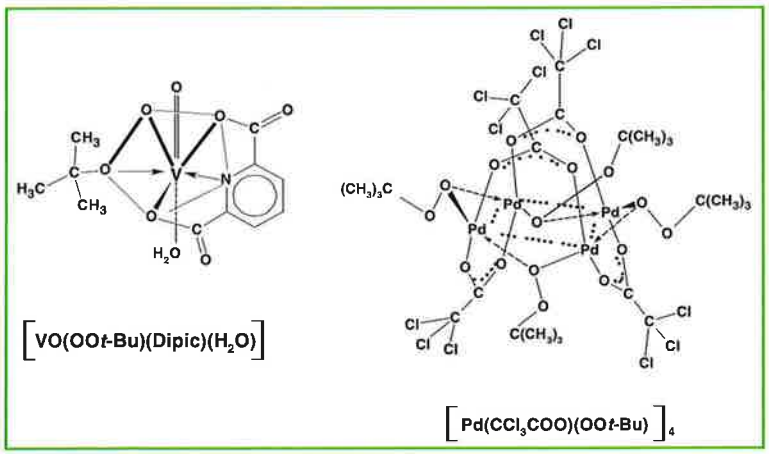


Figure 2 - Deux complexes alkyl-peroxydiques avec le vanadium (V) et le palladium (II) [9a)].

Progrès récents impliquant l'hydroperoxyde du cumène

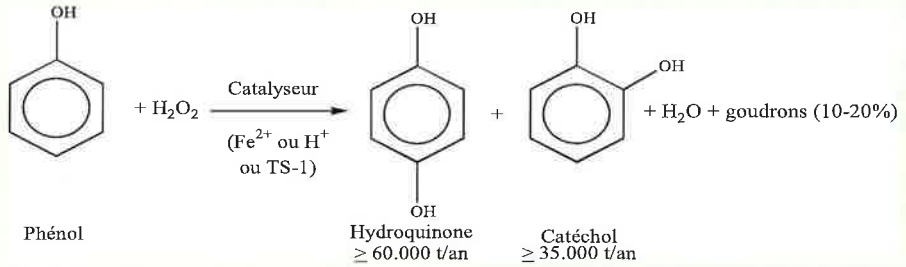
(procédé Sumitomo, au stade pilote, passage possible à la production, attendu en 2002)

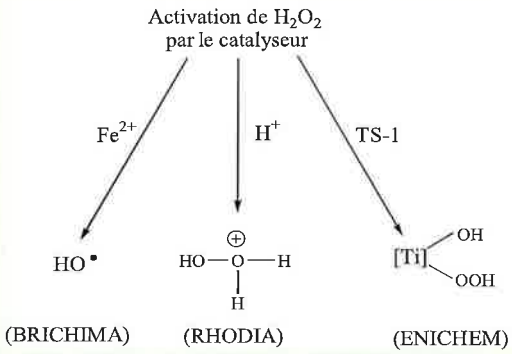
Ce procédé, en incluant une transformation de l'alcool tertiaire obtenu comme co-produit permet un recyclage du cumène (isopropylbenzène). La *figure 4* présente les réactions en jeu.
Pour les synthèses énantiosélectives d'époxydes et leurs applications, voir la partie « époxydation

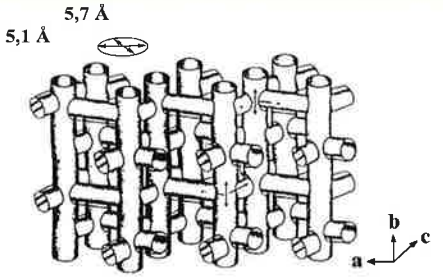
Encadré 2

La silicalite au titane : un catalyseur microporeux résultant de la synergie catalyse homogène/ catalyse hétérogène [13]

La silicalite au titane, TS-1, est un solide microporeux de structure MFI (analogue à celle de la zéolithe ZSM-5) avec des canaux de 5,1-5,7 Å de diamètre. Elle a été synthétisée par ENICHEM et est utilisée, entre autres, pour l'oxydation sélective du phénol en catéchol/hydroquinone. L'activation efficace de H_2O_2 par le titane (IV) (formation de [Ti]–OOH) conduit à un taux de conversion du phénol supérieur (25 %) à ceux des autres procédés (Brichima et Rhodia). Le rapport hydroquinone/ catéchol est de l'ordre de 1.







Représentation schématique de la charpente de TS-1

Les essais d'époxydation du propylène avec H_2O_2/TS-1 devront conduire à de meilleures performances pour envisager une exploitation industrielle (existence de réactions subséquentes : ouverture de l'époxyde, éthérification...).

Tableau : Hydroxylation du phénol par H_2O_2 (comparaison de 4 procédés exploités industriellement).

Caractéristiques des procédés	Rhodia (France & États-Unis)	Brichima	Enichem (Italie)	NCL (Inde)
Catalyseur	$HClO_4/H_3PO_4$/+ ? (catalyse acide)	Fe^{2+}/Co^{2+} (système homolytique)	« TS-1 » (silicalite au titane)	métallo-silicate
Conversion du phénol (%)	5	10	25	20-25
Rendement/H_2O_2 engagé (%)	70	50	70	75
Sélectivité en diphénols (%)	90	80	90	> 90
Catéchol/hydroquinone	1,4	2,3	1	1,6
Goudrons (%)	10	20	< 12	

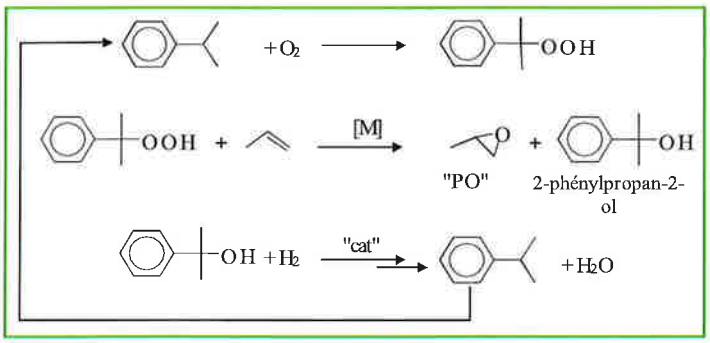


Figure 4 - Schéma des réactions pour l'époxydation du propylène impliquant le cumène : l'alcool co-produit est recyclé (procédé Sumitomo).

asymétrique et résolution cinétique des époxydes par ouverture » de l'article de J.-F. Carpentier et M. Bulliard dans ce même numéro.

Progrès récents impliquant le peroxyde d'hydrogène : « Monsieur Propre »

Les procédés d'oxydation sélective, et surtout d'époxydation, correspondent à environ 30 % de la consommation de peroxyde d'hydrogène dans l'industrie chimique. Beaucoup impliquent les *peracides* et sont de portée limitée avec des risques sur le plan sécurité. Cette situation est à l'origine de la recherche de *catalyseurs actifs en systèmes homogènes*, mais aussi *hétérogènes* pour réaliser ces oxydations ménagées et sélectives avec le peroxyde d'hydrogène [9a,10-13].

Comme précédemment, avec les hydroperoxydes d'alkyle, le transfert de l'oxygène peroxydique de H_2O_2 ne peut s'effectuer que s'il est activé au sein d'un peracide, d'un dioxirane ou de complexes peroxydiques d'un métal de transition (voir *schéma 6*).

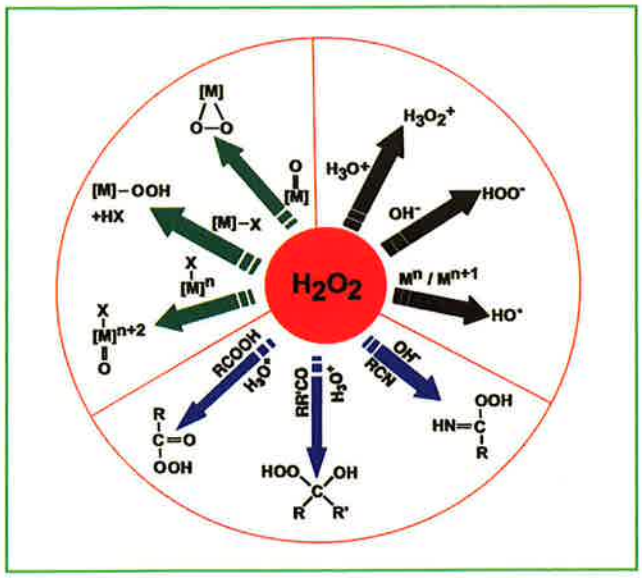


Schéma 6 - Activation du peroxyde d'hydrogène : de grandes potentialités dont certaines sont à la base de procédés industriels.

Le *schéma 7* donne une voie de synthèse pour le passage complexe oxo/complexe peroxo.

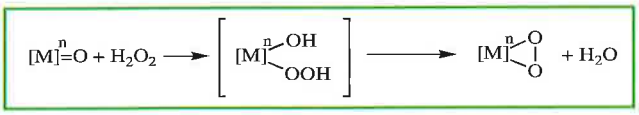


Schéma 7.

Sur la *figure 5*, sont présentées les structures des complexes modèles oxo-peroxo des métaux *d* ^{0}. Plusieurs compagnies ont breveté l'utilisation de complexes mono- ou polynucléaires *du tungstène oxoperoxydiques très voisins, voire identiques à ceux décrits* (*figure 5*). Des complexes avec différents anions assembleurs ont été isolés et caractérisés par plusieurs équipes européennes (Allemagne, France, Grande-Bretagne, Italie...[10]). La réaction d'époxydation catalysée est conduite en système homogène, ou en système biphasique, voire en catalyse par transfert de phase, et le catalyseur peut être recyclé après précipitation d'une entité partiellement « déperoxydée » (la firme Degussa-Hüls, deuxième producteur mondial de peroxyde d'hydrogène (≥ 430 000 t/an), étudie la mise au point d'un procédé utilisant H_2O_2 pour la préparation de l'époxyde du propylène).
Dans la mesure où le procédé à la silicalite au titane TS-1 (voir *encadré 2*), proposé par Enichem (maintenant Dow) dans les années 80 reste moins sélectif (réactions subséquentes dues à l'attaque nucléophile de l'eau et du méthanol utilisé comme solvant sur l'époxyde, PO), les procédés au tungstène seraient plus avantageux. Tous dépendent du prix du peroxyde d'hydrogène et des performances des catalyseurs. Plusieurs équipes orientent des recherches pour préparer H_2O_2, par combinaison directe de dihydrogène et de dioxygène, de façon à

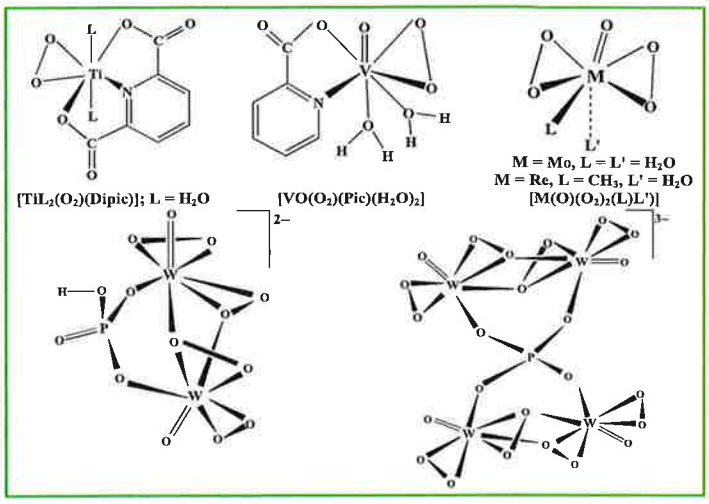


Figure 5 - Complexes peroxydiques neutres mononucléaires [9a, 11] et complexes anioniques peroxydiques apparentés avec l'anion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et le phosphate PO_4^{3-} comme anions assembleurs [10a, c].

l'utiliser *in situ* dans des processus d'époxydation, voire d'oxydations sélectives.
Pour la chimie fine, l'utilisation du complexe $[(CH_3)ReO_3]$, noté MTO et introduit en 1991 [11] pour des oxydations sélectives, est particulièrement intéressante en système biphasique. En présence de H_2O_2, il y a formation de $[Re(O)(O_2)_2(CH_3)(H_2O)]$ (*figure 5*) selon le processus du *schéma 7*. Les résultats relatifs au 2-méthylbut-3-én-2-ol montrent que le système homogène MTO/H_2O_2-*tert*-BuOH conduit à des résultats médiocres (rendement en époxy-alcool de 10 % avec une sélectivité de 20 %). Un *système biphasique* conduit à des améliorations remarquables pour des substrats et/ou des époxydes très sensibles à l'acidité de Brønsted et/ou de Lewis [12a-13a], comme décrit dans le *schéma 8*.

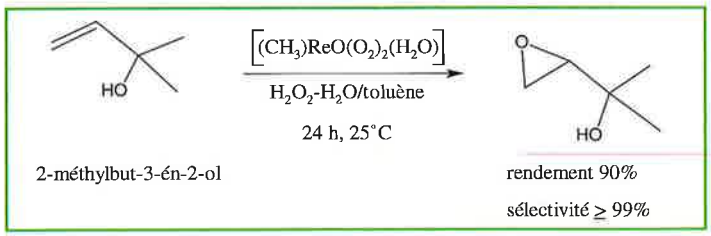


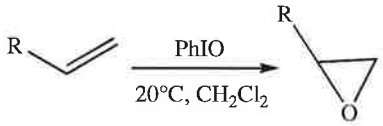
Schéma 8.

L'amélioration est due au fait que le complexe oxo-diperoxo peut être présent dans la phase organique, et être régénéré dans la phase aqueuse. L'ajout d'une « éponge à protons » (bipyridine par exemple) peut être bénéfique. Toutefois, le système MTO/H_2O_2-H_2O/solvant chloré ou toluène ne permet pas d'époxyder des oléfines substituées par des groupes trop volumineux [12b] (sensibilité aux effets stériques dus aux substituants sur le carbone en α de la liaison oléfinique, groupes SiR_2R', etc.).

Oxydations sélectives en chimie fine

L'importance des réactions stéréosélectives est soulignée dans plusieurs articles de ce numéro spécial. Les hydroxylations sélectives des alcanes, des dérivés

aromatiques ou les époxydations des alcènes catalysées par deux grandes familles d'enzymes à base de fer, ont suscité de nombreux travaux au cours des trois dernières décennies. Qu'il s'agisse des cytochromes P-450 ou des méthanes monooxygénases (MMO), ces systèmes activent le dioxygène *in situ* via la formation de complexes peroxydiques du fer (*figure 6*). Ils réagissent ensuite sélectivement avec les substrats, par le biais d'espèces de haut degré d'oxydation du fer, Fe(V)/Fe(IV), sans former des radicaux alkyle de longue durée de vie, susceptibles de propager des réactions d'autoxydation [14-15]. Les chimistes sont parvenus à appréhender la structure et la réactivité des cytochromes P-450 à l'aide de différentes métalloporphyrines, ou dans le cas de la MMO, à partir de complexes binucléaires du fer pontés par des ligands carboxylates (*figure 6*). Seulement, les systèmes biomimétiques fonctionnent le plus souvent en présence de donneurs d'oxygène, comme les hydroperoxydes, et plus rarement avec le dioxygène et des sources d'électrons et de protons. Les complexes du fer, s'ils ne sont pas bien stabilisés, sont à l'origine de la formation de radicaux alcoxyle peu sélectifs. Grâce à **l'iodosylbenzène**, PhIO (*tableau I*), différents systèmes-modèles d'époxydation ont été mis au point. La conversion énantiosélective de certains substrats oléfiniques, réalisée avec de bons nombres de rotations, figure parmi les résultats récents [16]. Il n'en reste pas moins qu'un tel oxydant, s'il n'est pas recyclable, est écologiquement moins intéressant que le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène ou les hydroperoxydes d'alkyle.



Rendements/PhIO = 70-95 %
avec R = aryl, *t*Bu, -Si(CH_3)$_3$
Excès énantiomérique : ee = 50 à 90 % selon les alcènes.

Tout récemment, il est apparu que le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé efficacement en présence de sels de fer (II) et de ligands chélatants azotés, pour époxyder par exemple le déc-1-ène [17a] (rendement 85 %), ou dihydroxyler énantiosélectivement l'oct-2-ène (rendement 38 %, ee 82 %) [17b]. Le deuxième processus présente l'intérêt d'exclure les sels d'osmium et met en jeu un oxydant, H_2O_2, plus avantageux sur le plan industriel que ceux utilisés dans le procédé original. Une autre alternative, à mi-chemin, consiste à utiliser le dioxygène et un *système biphasique* pour régénérer les sels d'osmium de haut degré d'oxydation. La transposition en catalyse par complexe supporté est intéressante en l'absence de lessivage des espèces actives [18b], étant donné la toxicité des combinaisons de l'osmium. Pour ce qui est des complexes du fer en catalyse d'oxydation avec différents oxydants, il manque parfois des bilans-matière complets. Les systèmes complexes étudiés pouvant conduire à la formation de peracides, à l'oxydation de ligands, à des réactions solvants/substrats, il nous reste à examiner de façon plus critique les données de la bibliographie.

Les catalyseurs des réactions d'oxydation ne sont pas nécessairement inorganiques. Des composés organiques assez résistants, parfois hydrosolubles, peuvent être également utilisés (cat./substrat ≈ 0,20) ; ils présentent l'avantage de ne pas contaminer les produits de la réaction par des traces de métaux [19]. Ainsi, des cétones chirales issues de dérivés naturels catalysent efficacement des

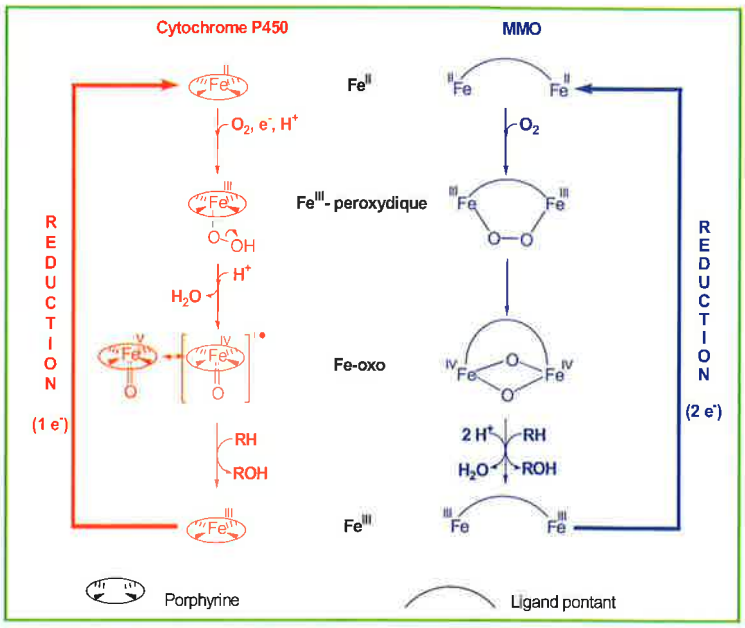
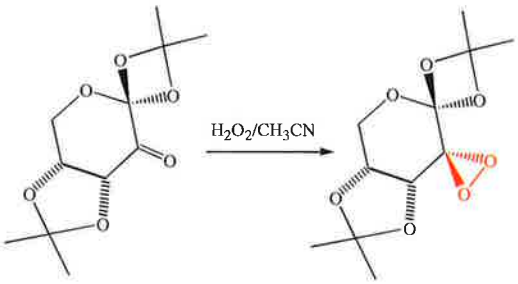


Figure 6 - Hydroxylation des alcanes : similitudes entre les mécanismes proposés pour les réactions catalysées par les enzymes de type Cytochrome P450 ou MMO.

réactions d'époxydation énantiosélectives *via* la formation de dioxirane *in situ* (ee ≥ 90 %).



La substitution des oxydants terminaux habituels : l'oxone®, 2 $KHSO_5$, $KHSO_4$, K_2SO_4 ou PhIO par le peroxyde d'hydrogène (voir *tableau I*) pourrait apporter un nouvel élan à la catalyse avec les porphyrines [20].

Une autre classe importante de réaction d'oxydation, celle des alcools, peut faire appel à des métaux de transition et à des quantités catalytiques (cat./substrat ≈ 0,03-0,05) de radicaux nitroxyle (*schéma 4*) en présence de dioxygène. Dans ce cas, les alcools primaires sont oxydés plus facilement que leurs analogues secondaires. La transformation des alcools en dérivés carbonylés est effectuée traditionnellement en présence de réactifs stœchiométriques dont certains sont très polluants (sels de chrome). Sa conversion en un procédé catalytique, plus respectueux de l'environnement et surtout sélectif, motive de nombreuses études. L'oxydation préférentielle des alcools secondaires par le peroxyde d'hydrogène en présence de Na_2WO_4 constitue ainsi une avancée significative dans ce sens, d'autant plus que cette réaction est caractérisée par une grande chimiosélectivité [6b]. L'oxydation ménagée des cétones est également un outil essentiel pour la valorisation de ces composés sous la forme d'esters ou de lactones en chimie fine. La transformation de la réaction de Baeyer-Villiger originale, un procédé relativement polluant, en un système catalytique utilisant le peroxyde d'hydrogène, voire le dioxygène, est effective dans

le cas des cétones cycliques [21]. Les résultats sont en revanche moins satisfaisants avec les composés aliphatiques ; un autre défi vise à égaler les performances des microorganismes dans la version asymétrique de la réaction.

Conclusion

La catalyse homogène orientée vers des oxydations ménagées et sélectives peut être très efficace : elle est à la base de grands procédés faisant intervenir des réactions radicalaires complexes ; de grandes réalisations sont également issues des voies hétérolytiques. Les systèmes qui ont été développés dans l'industrie, avec des productions atteignant des millions de tonnes, n'ont pas de contrepartie en catalyse hétérogène. Il apparaît que des améliorations sont toujours activement recherchées ; celles que nous avons présentées proviennent souvent de synergies : industrie/recherche fondamentale/génie chimique. Des progrès résultent du traitement de sous-produits (N_2O, NO_x, etc.), ou du recyclage de coproduits (*tert*-butanol, 2-phénylpropan-2-ol, etc.). Les innovations qui privilégient le dioxygène ou le peroxyde d'hydrogène comme agents d'oxydation sont au centre de nombreux programmes de recherche, en relation avec la synthèse directe de H_2O_2, pour une chimie plus respectueuse de l'environnement, avec une économie d'atomes. Il apparaît que les catalyseurs ou précurseurs inorganiques, sans ligand oxydable, faciles à préparer et à mettre en œuvre, sont un atout pour des systèmes homogènes bi- voire triphasiques. Les systèmes plus sophistiqués qui conduisent à mieux appréhender les processus du monde vivant sont riches d'enseignements. Il reste que les modifications des ligands organiques visant à renforcer leur résistance à la « dégradation oxydante », peuvent se répercuter sur la réactivité du centre actif (passage d'un processus hétérolytique à un autre de type homolytique). A notre connaissance, rares sont les préparations industrielles avec ce type de complexes. Un bon équilibre et des synergies restent à trouver entre spécialistes des supports et des matériaux et ceux de la chimie moléculaire inorganique afin de développer des transpositions en catalyse hétérogène. Les collaborations ne pourront être fructueuses qu'à partir de connaissances étendues dans différents domaines de la chimie permettant une bonne analyse de « l'état de l'art ». Cela implique une meilleure adaptation de l'enseignement à l'analyse critique des données de la bibliographie, si facilement acquises par les réseaux auxquels nous avons accès.

Références

[1] a) Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, p. 3958 ; b) Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry : Theory and Practice*, Oxford, University Press, New York, **1998**.

[2] a) Chemie Linz, *Information Chemie*, **1994**, *102*, p. 102 ; b) Griffith W.P., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219-221*, p. 259 ; c) Sajtos A., Wechsberg M., Roithner E., brevet européen 99981, **1984**.

[3] a) Bréhéret A., Lambeaux C., Ménage S., Fontecave M., Dallemer F., Fache E., Pierre J.-L., Chautemps P., Averbursch Pouchot M.T., *C.R. Acad. Sci. Paris*, série *IIc*, **2001**, *4*, p. 27 ; b) Brégeault J.-M., Launay F., Atlamsani A., *C.R. Acad. Sci. Paris*, série *IIc*, **2001**, *4*, p. 11.

[4] McCoy M., *C & EN*, 2 octobre **2000**, p. 32.

[5] El Aakel L., Launay F., Atlamsani A., Brégeault J.-M., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 2218.

[6] a) Dijksman A., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A., *Synlett*, **2001**, n° *1*, p.102 ; b) Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijksman A., *Catal. Today*, **2000**, *57*, p. 157 et références citées.

[7] a) Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T., *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*, p. 393 ; b) Foricher J., Fübringer C., Pfoertner K., brevet européen 0198351, **1986** ; brevet États-Unis 5,030,739, **1991**.

[8] a) Partenheimer W., *Catal. Today*, **1995**, *23*, p. 69 et références citées ; b) Gipe R.K., Partenheimer W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, p. 1117 ; c) Partenheimer W., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *174*, p. 29 ; d) Saffer A., Barker R.S., brevet États-Unis (PCT) 58-US 2,833,816, **1958**.

[9] a) Brégeault J.-M., *Catalyse Homogène par les Complexes des Métaux de Transition*, Masson, Paris, **1992** ; b) Perrin R., Scharff J.-P., *Chimie Industrielle*, Masson, Paris, **1993**.

[10] a) Salles L., Piquemal J.-Y., Thouvenot R., Minot C., Brégeault J.-M., *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1997**, *117*, p. 375 et références citées ; b) Posun Shum W., brevet États-Unis 5,780,680, **1998** ; c) Jones C.W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Londres, **1999** et références citées ; d) Aubry C., Chottard G., Platzer N., Brégeault J.-M., Thouvenot R., Chauveau F., Huet C., Ledon H., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, p. 4409 ; e) Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Robert F., Dorémieux-Morin C., Chottard G., Ledon H., Jeannin Y., Brégeault J.-M., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 871.

[11] Hermann W.A., Fischer R.W., Marz D.W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, p. 1638.

[12] a) Brégeault J.-M., Lepetit C., Ziani-Derdar F., Mohammedi O., Salles L., Deloffre A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, p. 545 ; b) Rudler H., Ribeiro Gregorio J., Denise B., Brégeault J.-M., Deloffre A., *J. Mol. Catal.*, **1998**, *133*, p. 255 ; c) Adam W., Mitchell C.M., Saha-Möller C.R., Weichold O., *Structure and Bonding*, **2000**, *97*, p. 237.

[13] a) Sanderson W.R., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, p. 1289 et références citées ; b) Duprey E., Beaunier P., Springuel-Huet M.-A., Bozon-Verduraz F., Fraissard J., Manoli J.-M., Brégeault J.-M., *J. Catal.*, **1997**, *165*, p. 22 et références citées.

[14] Meunier B., *Biomimetic Oxidations Catalysed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, Londres, **2000**, et références citées.

[15] Costas M., Chen K., Que Jr. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200-202*, p. 517.

[16] Collman J.P., Wang Z., Straumanis A., Quelquejeu M., Rose E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 460.

[17] a) White M.C., Doyle A.G., Jacobsen E.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 7194 ; b) Costas M., Tipton A.K., Chen K., Jo D.-H., Que Jr. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 6722.

[18] a) Döbler C., Mehltretter G., Beller M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, p. 3026 ; b) Severeyns A., De Vos D.E., Fiermans L., Verpoort F., Grobet P.J., Jacobs P.A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, p. 586.

[19] Adam W., Saha-Möller C.R., Ganeshpure P.A., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 3499.

[20] Bartoli J.-F., Le Barch K., Palacio M., Battioni P., Mansuy D., *Chem Comm.*, **2001**, p. 1718, et ensemble des travaux sur les métalloporphyrines.

[21] Strukul G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, p. 1198.

Remerciements

Nous remercions tous les chercheurs qui ont participé avec enthousiasme aux travaux cités, ainsi que nos collègues J. Rigaudy et E. Bordes-Richard pour leur avis critique.
Cet article est dédié à Jacqueline Mercier (Dr scientifique) pour sa collaboration fructueuse.

J.-M. Brégeault

Jean-Marie Brégeault
est professeur au SIEN, Groupe Catalyse d'oxydation de l'université Pierre et Marie Curie*.

Franck Launay
y est maître de conférences.

F. Launay

* Tour 54, Case 196, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 36 27. Fax : 01 44 27 55 36.
E-mails : bregeaul@ccr.jussieu.fr ; flaunay@ccr.jussieu.fr

Catalyse de polymérisation

Les métallocènes et au-delà

Roger Spitz et Christophe Boisson

Summary **Polymerization catalysis: metallocenes and beyond**
Although polyolefins are produced industrially by free radical polymerization and heterogeneous Phillips or Ziegler-Natta catalysis, research is incorporating advances in the area of coordination chemistry to prepare and activate catalysts with sophisticated ligands. The main families of catalysts include titanium and zirconium based metallocenes for which the problem of stereospecific polymerization of propene has been solved. New late transition metal based systems are able to polymerize olefins in polar media and sometimes copolymerize polar monomers. The great advantages of these coordination catalysts is the ability to prepare perfectly defined structures but also new polymers.

Mots-clés **Chimie de coordination, polyoléfines, métallocènes du groupe 4, métaux mous, activation.**
Key-words **Coordination chemistry, polyolefins, group 4 metallocenes, late transition metals, activation.**

L'arrivée de la chimie de coordination face aux catalyses hétérogènes conventionnelles de polymérisation des oléfines

En dépit des immenses progrès réalisés dans ce domaine depuis 1950, ce n'est qu'à partir du dernier quart du XXe siècle que la chimie de coordination a démontré son utilité dans le domaine de la catalyse de polymérisation, en particulier si l'on s'intéresse aux aspects industriels de ces activités. La catalyse hétérogène s'est avérée depuis longtemps en termes d'efficacité immédiate un moyen sûr de production des polymères. Près de la moitié des polymères en tonnage, soit près de 100 millions de tonnes par an, sont des polyoléfines issues actuellement à 80 % de la catalyse hétérogène alors que la contribution de la catalyse homogène est longtemps restée marginale. Les catalyses hétérogènes de polymérisation peuvent sembler parfois proches (cas de la catalyse Phillips) et parfois plus éloignées (catalyse Ziegler-Natta) des grandes catalyses utilisées dans l'industrie pétrolière. Dans tous les cas, ces systèmes n'utilisent pas des complexes de coordination bien définis et la plupart du temps, il n'est guère possible de proposer une description fiable et consensuelle du centre actif dont on ne connaît pas forcément des caractéristiques aussi élémentaires que son degré d'oxydation et son nombre de coordination.
Si l'on met à part l'oligomérisation des oléfines et du butadiène, la catalyse de coordination n'a connu de grands succès que dans des domaines particuliers de la polymérisation que sont la polymérisation des diènes conjugués et la polymérisation par métathèse des oléfines cycliques. C'est dans ce dernier cas que le rapport connaissance/performance est le mieux équilibré. Malheureusement, cela n'a pas abouti à des développements industriels vraiment significatifs pour les polymères à longues chaînes, faute de monomères économiquement abordables.

Les métallocènes comme révélateurs des nouveaux enjeux en catalyse de polymérisation

La catalyse de polymérisation par les métallocènes du titane et du zirconium a connu un développement scientifique remarquable en se montrant à même de pouvoir assurer le contrôle de tous les détails de la construction de la chaîne du polymère, y compris la stéréochimie des enchaînements. Elle constitue donc un modèle de ce que devrait être toute catalyse de polymérisation du futur : il faut des systèmes de très grande activité, ce qui implique un moyen d'activation efficace du système. Il faut utiliser des métaux et des ligands sans toxicité puisque le catalyseur restera dans le polymère et sera dilué en fonction de son activité. Il ne faut pas que le catalyseur ou ses sous-produits d'oxydation soient susceptibles d'altérer le polymère durant toute sa vie utile. Il faut que les masses molaires puissent être contrôlées de façon facile et économique, ce qui se fait idéalement par hydrogénolyse de la liaison métal-carbone car cela évite de toucher aux grands paramètres de fonctionnement des procédés comme la température de réaction[1]. Il faut que l'espèce active soit relativement stable pendant le temps de séjour des unités industrielles qui est au maximum de quelques heures. Les exigences de sélectivité des réactions de polymérisation sont limitées dans le cas des homopolyéthylènes. D'une manière générale, un catalyseur qui ne copolymérise pas ne sera pas développé. Les problèmes de sélectivité apparaissent lors de la copolymérisation de l'éthylène et des α-oléfines qui produit des polyéthylènes dits de basse densité linéaire : il est en général souhaitable que les réactivités de l'éthylène et de l'α-oléfine soient assez voisines alors que la plupart des catalyseurs polymérisent mieux l'éthylène. Les problèmes de sélectivité se compliquent lors de l'homopolymérisation des α-oléfines où apparaissent les aspects de régiosélectivité (par quel carbone l'oléfine va-t-elle se lier à la chaîne ?) et de stéréosélectivité : le groupe alkyle qui substitue la double liaison du monomère va-t-il choisir au hasard entre les deux

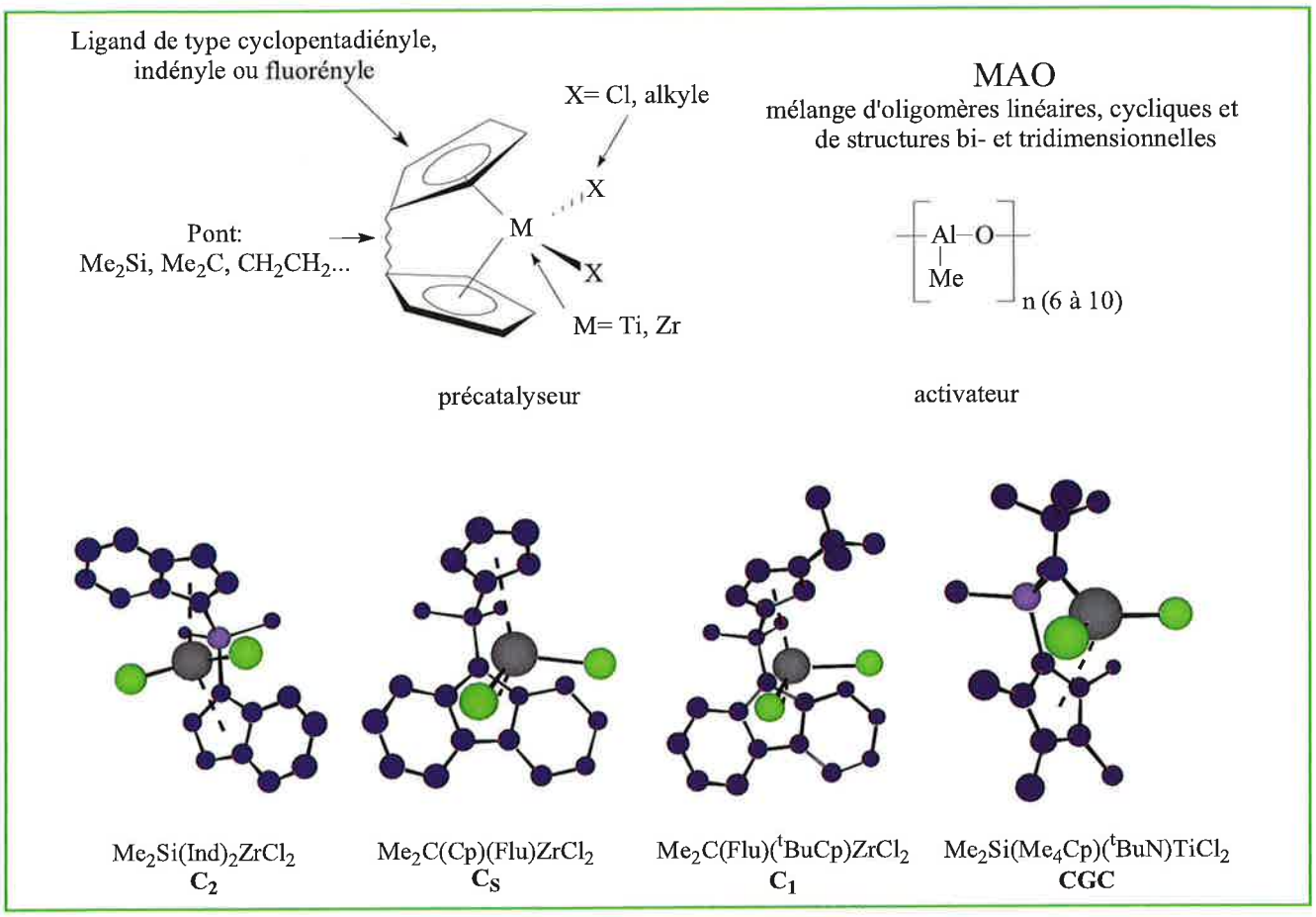


Figure 1 - Composants des catalyseurs métallocènes et variantes géométriques de symétrie C_2, C_S, C_1 ; complexe à géométrie contrainte CGC.

orientations qu'il peut prendre par rapport à la chaîne ou se placer d'une façon uniforme ? Auquel cas le polymère, formant une hélice régulière, sera susceptible de cristalliser. Les performances, tout au moins à l'échelle du laboratoire, ont presque rejoint celles des catalyseurs conventionnels qui eux-mêmes continuent de progresser.

Alors que la recherche sur les catalyseurs hétérogènes avait produit des solutions empiriques à ces problèmes de stéréosélectivité, la catalyse par métallocène a permis de consolider les schémas théoriques développés auparavant, puis de passer à des solutions vraiment performantes faisant appel à des contrôles du groupe de symétrie du complexe et à une optimisation de la localisation des encombrements stériques sur une molécule présentant la bonne symétrie. La notion d'unicité du site actif, qui est la principale différence entre catalyse conventionnelle et catalyse de coordination, et ses effets sur les propriétés d'usage des polymères ont été bien mis en évidence par le développement des métallocènes. L'unicité du site actif assure l'homogénéité de composition des copolymères et a pour conséquence une plus grande uniformité dans la cristallisation. Les cristaux ayant des tailles plus uniformes forment un réseau plus performant pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. On pourra ainsi faire des objets plus résistants ou réduire l'épaisseur des films de polymère sans diminuer leur résistance à la perforation ou à la déchirure. Les propriétés optiques des films transparents seront meilleures pour deux raisons : un film mince facile à tremper sera exempt de gros cristaux, la distribution des masses molaires du polymère sera étroite. Au cours de la transformation du polymère, l'absence de très longues chaînes évitera l'apparition d'une anisotropie sous l'effet de l'étirement du film liquide. Pour des raisons plus complexes, la résistance au choc sera également augmentée, que ce soit pour les polyéthylènes basse densité ou les polypropylènes.

Le perfectionnement de la catalyse métallocène

La plupart des grandes avancées de la catalyse métallocène pour les polyoléfines semblaient avoir été accomplies dès le début des années 90. La plupart des applications en copolymérisation d'éthylène et d'oléfines pouvaient bénéficier de la capacité extraordinaire de copolymériser beaucoup de monomères, même encombrants, qu'avaient les catalyseurs dits à géométrie contrainte [1] (*figure 1*). Ces composés pontés à un seul ligand cyclopentadiènyle, l'autre étant un amidure, optimisent la copolymérisation par un angle de pont qui garantit une accessibilité facile, mais aussi par l'utilisation du titane.

L'optimisation de la stéréospécificité des catalyseurs C_2 et C_S pour la polymérisation du propylène respectivement en polypropylène isotactique et en syndiotactique [2] a permis de faire des polymères à longues séquences régulières.

Dans les deux cas présentés sur la *figure 2*, la chaîne de polymère se lie alternativement aux deux faces du complexe. Avec des faces de géométries équivalentes ou opposées, on obtiendra respectivement du polymère isotactique (1 et 2) ou syndiotactique (3 et 4) si l'encombrement stérique qui contrôle les positionnements respectifs du monomère et de

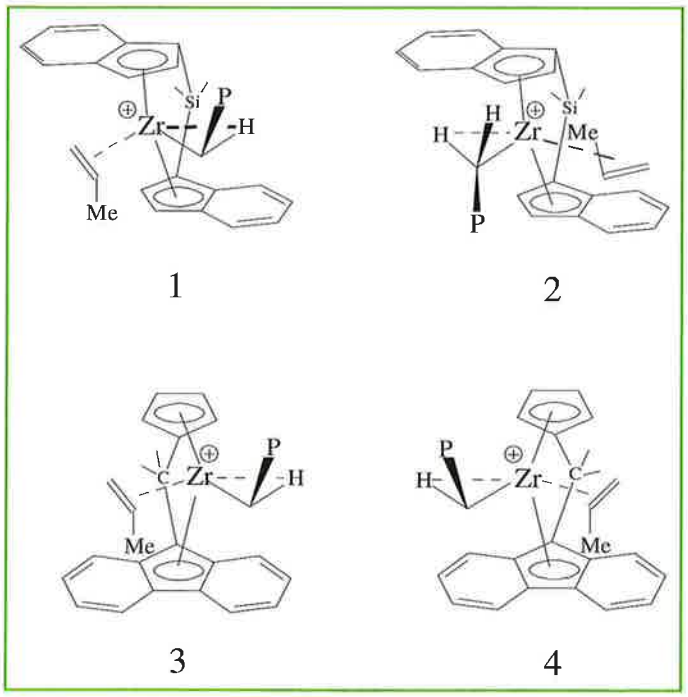


Figure 2 - Mécanisme de contrôle stéréochimique en polymérisation du propylène.

la chaîne de polymère en croissance est adapté. Par encombrement stérique, on peut aussi n'avoir qu'une seule face accessible, ce qui donne accès à une symétrie C_1. Dans ce cas, l'insertion du monomère a toujours lieu dans le même environnement. Si la coordination du monomère est contrôlée, le polymère sera alors isotactique, selon un principe analogue à celui postulé pour la catalyse hétérogène. La préparation de tels catalyseurs, à symétrie et à encombrement stérique parfaitement contrôlés, si elle ne fait pas appel à des concepts très nouveaux, est parfois exigeante du point de vue de la chimie organique de synthèse des ligands car la performance extrême exige un positionnement très précis de substituants supplémentaires.

Mécanismes d'activation, activateurs [3], chimie théorique

La principale découverte de Kaminsky [4], inventeur et pionnier de cette catalyse, est un activateur, le méthylaluminoxane (MAO) qui donne accès aux activités extraordinaires des métallocènes du zirconium : 1 mole de métallocène peut produire 100 tonnes de polymères en 1 heure à basse pression d'éthylène dans des conditions de température inférieures à 100 °C. Cet activateur performant n'est cependant pas très efficace puisqu'il en faut d'assez grandes concentrations. Ce composé, mélange de structures complexes, n'a jamais été parfaitement décrit. La compréhension du mécanisme de réaction passe par l'utilisation d'activateurs stœchiométriques comme les dérivés perfluorés du bore. Les boranes et les borates forment avec le métallocène des complexes caractérisables par différentes techniques avec lesquels on peut mettre en évidence la formation d'une paire d'ions plus ou moins bien dissociée : la charge (+) est porté par le zirconium et la charge (-) par le composé de bore. Le complexe cationique de zirconium est alors à la fois en défaut d'électrons et en défaut de coordination. Si sa lacune de coordination n'est pas occupée par mauvaise séparation de la paire d'ions ou repliement sur la lacune d'un ligand du bore, la coordination et l'activation du monomère devient possible.

$$Cp_2ZrCl_2 + MAO \longrightarrow [Cp_2ZrMe][Cl.MAO] \quad (1)$$

$$Cp_2ZrMe_2 + B(C_6F_5)_3 \longrightarrow [Cp_2ZrMe][MeB(C_6F_5)_3] \quad (2)$$

$$Cp_2ZrMe_2 + [CPh_3][B(C_6F_5)_4] \longrightarrow [Cp_2ZrMe][B(C_6F_5)_4] + MeCPh_3 \quad (3)$$

Schéma 1 - Activation des catalyseurs par le MAO, un borane et un borate.

Un catalyseur est obtenu par une alkylation préalable du métallocène qui fournit une liaison métal-carbone dans laquelle le monomère activé va s'insérer. Les détails des interactions agostiques qui favorisent les étapes de coordination et d'insertion du monomère ont été bien décrites à partir de la chimie théorique dont la contribution à l'explication du fonctionnement de ces catalyseurs est un succès indiscutable.

Développement industriel et limitations

En définitive, tout ce qui concerne les propriétés d'usage des polymères est amélioré si l'on définit mieux les espèces catalytiques et il ne devrait pas y avoir de frein aux développements de ces systèmes. Cependant, les polymères ne sont pas définis seulement par ces propriétés. Ils doivent être mis en œuvre. Celle-ci se fait généralement à l'état fondu dans des machines où la matière est cisaillée, ce qui, outre le mélange d'additifs éventuels, permet de désenchevêtrer les chaînes de polymère. Ce comportement où la viscosité varie sous cisaillement est dit non newtonien. Plus la distribution de masses molaires est large, plus, à masse molaire égale, la viscosité peut être diminuée au cours de la transformation et plus le polymère sera facile à mettre en œuvre. Dans le cas des polymères de type métallocène, la présence d'un seul type de site actif conduit à une distribution des masses molaires bien plus étroite que dans le cas des polyoléfines produites par les catalyses conventionnelles. Ces nouveaux polymères sont donc en principe très difficiles à transformer. Dans le cas des polyéthylènes, certains catalyseurs mis en œuvre pour la copolymérisation de l'éthylène et des α-oléfines sont en fait capables de copolymériser les chaînes déjà terminées qui ont une extrémité vinylique. On obtient alors des ramifications longues dont la présence améliore nettement l'aptitude à la mise en œuvre du polymère. Malgré tout, cette difficulté de transformation a été un des principaux freins au développement de ces polymères.

Un point essentiel concerne l'adaptation des catalyseurs aux procédés de polymérisation. Les catalyses conventionnelles utilisent essentiellement des procédés hétérogènes, où le polymère pousse sous forme de particules, et tendent vers des systèmes économiquement et écologiquement favorisés par l'absence de solvant : polymérisation en phase gazeuse et polymérisation dans le monomère condensé. Il n'est pas nécessaire de recycler de solvant avec de hautes exigences de pureté, il n'y a pas de milieu visqueux difficile à manipuler et on risque moins de voir passer accidentellement une partie du polymère en solution. Le catalyseur de coordination n'est pas immédiatement adapté à ces procédés. Les premières mises en œuvre ont eu lieu dans des procédés

anciens où le polymère et le catalyseur sont en solution à des températures supérieures à 150 °C. Les procédés hétérogènes supposent en général le dépôt sur un support solide de l'espèce active ou de son activateur pour localiser les centres actifs dans la particule qui constituera le germe à partir duquel le grain de polymère pourra se développer. Ce dépôt, dont le principe est simple, pose des problèmes difficiles au niveau de l'activation des espèces. Même si de nombreuses variantes d'hétérogénéisation des catalyseurs ont été proposées [5], le développement industriel des catalyseurs a été rendu possible d'une façon relativement simple en supportant le MAO sur la silice. En s'activant, le métallocène se lie au solide. Le catalyseur hétérogène ainsi formé peut être utilisé dans les procédés hétérogènes sans solvant, comme la polymérisation en phase gazeuse, ou en suspension dans un diluant dans des réacteurs conventionnels ou en boucle (loop). La perte de performance est raisonnable en polymérisation de l'éthylène. Dans le cas de la polymérisation du propylène, les contraintes stériques dues à la présence d'une surface rigide déforment sans doute le complexe. La perte de perfection de la géométrie se paie en une perte de sélectivité modeste sur la proportion des enchaînements réguliers, suffisante cependant pour dégrader les propriétés du polymère. Les polypropylènes isotactiques obtenus par catalyse hétérogène ne sont pas encore compétitifs avec le polypropylène de la catalyse Ziegler pour des propriétés essentielles telles que le module de flexion. L'avantage du caractère monosite n'est pas suffisant pour compenser les faiblesses de la chimie. Le développement industriel de polypropylènes isotactiques à haut point de fusion, donc très réguliers, a été sans cesse annoncé au cours des années 90 sans se concrétiser. De façon inattendue, il a été produit des polymères moins réguliers, exploitant le caractère monosite dans une gamme de produits souples que la catalyse Ziegler-Natta ne sait pas faire.

Situation actuelle

Le paysage industriel reste très différent de celui de la recherche universitaire qui est entièrement tourné vers les catalyses de coordination, mais il est en train de changer. Dans le cas des polyéthylènes, ces problèmes d'hétérogénéisation du catalyseur sont maintenant bien résolus par les industriels leaders dans le développement de ces nouvelles technologies : 2 % du polyéthylène a été produit en 2000 par catalyse métallocène. Le développement global des polypropylènes métallocènes reste très modeste, de l'ordre de quelques millièmes de la production totale de ce polymère. La pente de progression est très favorable et ce déséquilibre va se compenser progressivement, sans atteindre cependant le degré de progression prévu il y a quelques années par de nombreux experts qui pariaient sur un déclin rapide des catalyses conventionnelles.
Le paysage de la recherche est à nouveau en train d'évoluer rapidement, avec en particulier un accent important mis sur la création ou l'amélioration de complexes de métaux de la droite de la classification, en particulier les complexes de nickel et de fer.

Le développement de la catalyse par les complexes de métaux mous [6]

La catalyse de polymérisation des oléfines et des diènes par les métaux de la droite de la classification a une histoire déjà ancienne. Les complexes de cobalt et de nickel sont utilisés depuis les années 60 pour faire du polybutadiène à sélectivité très élevée en séquences 1,4-cis en concurrence, sur le plan industriel, avec les catalyseurs au titane de type Ziegler modifiés par l'iode, et plus récemment les catalyseurs à base de lanthanides. C'est le développement des procédés de type SHOP (Shell), et en particulier les travaux de Keim, qui ont conduit au premier développement de catalyseurs neutres à base de nickel et de palladium comme ceux capables de copolymériser les oléfines et le monoxyde de carbone en polycétones [7]. Les principales caractéristiques de cette catalyse en métaux mous, *i.e.* la polymérisation de monomères à fonctions polaires et la polymérisation en présence de molécules polaires, ont été mises en évidence par Grubbs pour la catalyse de polymérisation par métathèse des oléfines cycliques [8]. La caractéristique de ces nouvelles familles de complexes est de pouvoir activer la double liaison oléfinique dans un environnement de molécules polaires, par une affinité sélective pour la coordination d'oléfines à l'envers de ce que font les métaux de la gauche de la classification qui préfèrent s'associer aux molécules polaires, même en présence d'une grande concentration d'oléfines. Avec les métaux mous, les molécules polaires sont cependant susceptibles dans certains cas d'inhiber la polymérisation sans forcément détruire le catalyseur. Dans des cas plus favorables, la polymérisation des oléfines peut se passer très bien et, plus exceptionnellement, certaines oléfines polaires peuvent être copolymérisées.

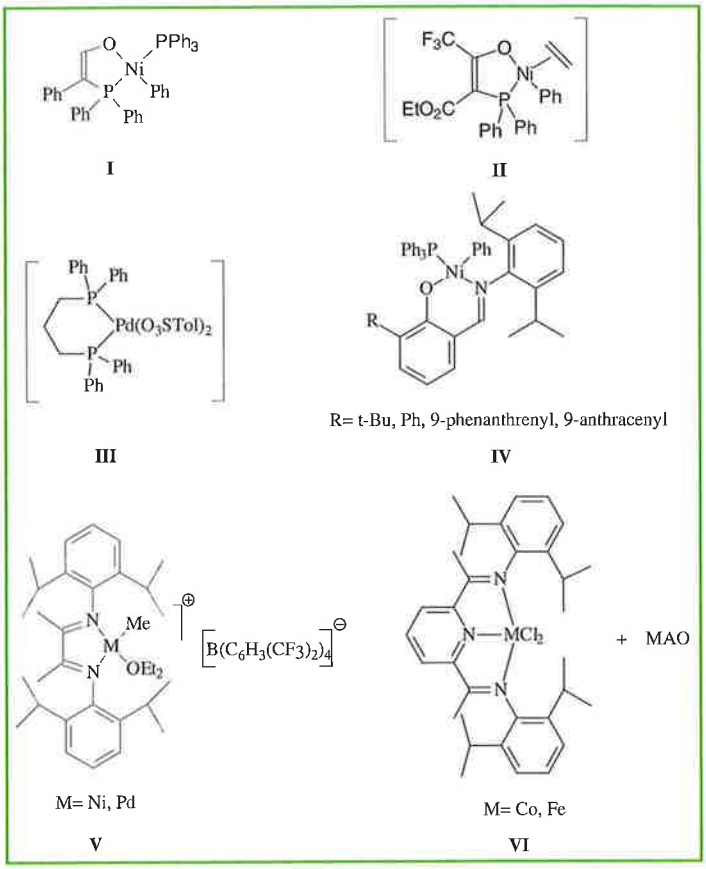


Figure 3 - Principaux systèmes catalytiques à base de métaux mous. **I** : Keim [9] (oligomérisation de l'éthylène) ; **II** : Claverie [10] (polymérisation de l'éthylène en émulsion) ; **III** : Drent [7] (copolymérisation oléfines/CO) ; **IV** : Grubbs [11] ; **V** : Brookhart [12] ; **VI** : Brookhart, Gibson [13] (polymérisation des oléfines).

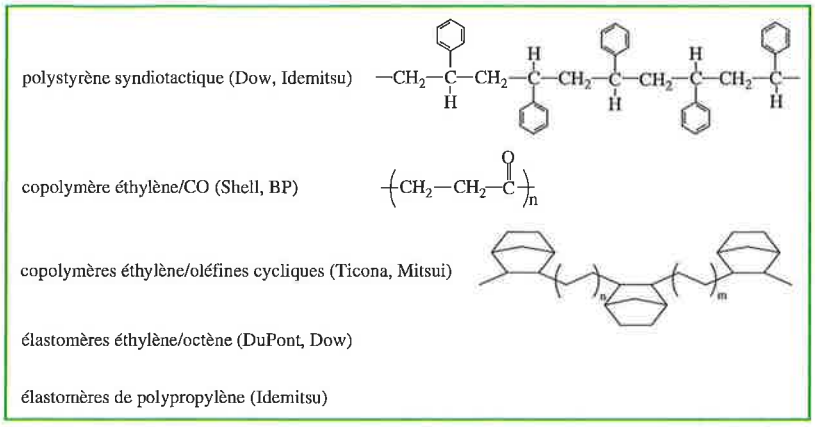


Figure 4 - Quelques exemples de nouvelles polyoléfines produites par catalyse monosite.

Cela met fin à deux limitations de la polymérisation des oléfines. L'obtention de polymères à fonctions polaires ajoute des propriétés d'usage dans le domaine de l'adhésion et de la coloration du polymère, qui ne pouvaient être obtenues que par des traitements postérieurs à la synthèse. La polymérisation dans l'eau ouvre un champ au développement de latex de polyoléfines [10] avec une multitude d'applications possibles, par exemple dans le revêtement en couches minces et la formation d'alliages nanostructurés d'oléfines. La première application industrielle a été la production de polycétones par des catalyseurs au palladium, développés en particulier par Drent pour Shell Chimie [14]. Ces polycétones paraissaient très prometteuses pour des applications spécifiques, mais ces polymères ne semblent pas avoir tenu leurs promesses sur le long terme et ce développement pionnier est maintenant en grande difficulté. Les dernières années ont vu apparaître d'autres catalyseurs de nickel, puis de fer, activés selon des concepts analogues à ceux des métallocènes. Brookhart, pour DuPont de Nemours et Gibson pour BP Chemicals ont préparé des complexes cationiques de nickel et de fer qui polymérisent l'éthylène. L'avenir de ces nouveaux catalyseurs à base de métaux mous paraît globalement prometteur.

Conclusion

Alors que les métallocènes du titane et du zirconium atteignent progressivement un développement industriel significatif et que de nouveaux ligands compétitifs pour ces métaux se multiplient, des catalyseurs de fer et de nickel profitent de ces progrès et apparaissent susceptibles d'apporter des propriétés originales de mise en œuvre et d'usage. De nouveaux compétiteurs, par exemple les catalyseurs lanthanocènes, font apparaître des copolymères statistiques ou à blocs, comme par exemple oléfines et butadiène [15], oléfines et monomères polaires [16]. Pendant ce temps, la catalyse Ziegler-Natta conventionnelle continue de progresser techniquement avec le développement de nouveaux agents de régulation de la tacticité du polypropylène et un contrôle de plus en plus sophistiqué de la morphologie des grains de polymère. La part prise par les polyéthylènes et polypropylènes issus de la catalyse métallocène reste inférieure à la croissance globale du marché, mais en plus du polypropylène syndiotactique, de nouveaux produits se développent avec des tonnages en général assez modérés (*figure 4*).

Note

[1]Il peut y avoir aussi d'autres réactions comme la rupture spontanée de la liaison métal-carbone par arrachement d'un hydrogène en β de celle-ci qui conduit à des chaînes à terminaison insaturée.

Références

[1] McKnight A.L., Waymouth R.M., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 2587.
[2] Kaminski K., Külper K., Brintzinger H.H., Wild F.R.W.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, p. 507 ; Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 6255.
[3] Chen Y.-X., Marks T.J., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1391.
[4] Sinn H., Kaminski W., Vollmer H.J., Woldt R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, p. 390.
[5] Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, p. 1224 ; Hlatky G.G., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1347.
[6] Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Wass D.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 428 ; Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1169.
[7] Drent E., Budzelaar P.H.M., *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, p. 663.
[8] Novak B.M., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 7542.
[9] Keim W., Kowalt F.H., Goddard R., Krüger C., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1978**, *17*, p. 466.
[10] Soula R., Novat C., Tomov A., Spitz R., Claverie J., Drujon X., Malinge J., Saudemont T., *Macromolecules*, **2001**, *34*, p. 2022.
[11] Wang C., Friedrich S., Younkin T.R., Li R.T., Grubbs R.H., Bansleben D.A., Day M.W., *Organometallics*, **1998**, *17*, p. 3149.
[12] Johnson L.K., Killian C.K., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 6414.
[13] Small B.L., Brookhart M., Bennett A.M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 4049 ; Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., McTavish S.J., Solan G.A., White A.J.P., Williams D.J., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 849.
[14] *Industries et Techniques*, **1998**, *792*, p. 60.
[15] Barbotin F., Monteil V., Llauro M.F., Boisson C., Spitz R., *Macromolecules*, **2000**, *33*, p. 8521.
[16] Yasuda H., Tamai H., *Prog. Polym. Sci.*, **1993**, *18*, p. 1097.

R. Spitz

Roger Spitz
est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation du CPE à Villeurbanne*.

Christophe Boisson
est chargé de recherche CNRS dans ce même laboratoire.

C. Boisson

* CPE, CNRS UMR 140, bât. 308 F, 43 bd du 11 novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04 72 43 17 67. Fax : 04 72 43 17 68.
E-mails : spitz@lcpp.cpe.fr ; boisson@lcpp.cpe.fr

Applications industrielles récentes de la catalyse homogène

Exemples choisis

Jean-François Carpentier et Michel Bulliard

Summary **Recent industrial applications of homogeneous catalysis: selected examples**
Recent developments of transition metal-based homogeneous catalysis in industrial chemistry are illustrated via selected examples. For the production of commodities and specialities are described the Cativa process for the carbonylation of methanol, the INEOS process for the hydroesterification of ethylene and the Carilon process for ethylene/CO copolymerization. In the field of fine chemicals are discussed the asymmetric hydrogenation processes for the production of Metolachlor, Paradisone and hydroxyesters, the Venpure process for hydrosilylation/reduction of carbonyl compounds, and the hydrolytic kinetic resolution (HKR) procedure for the joined production of chiral epoxides and 1,2-diols.

Mots-clés **Catalyse homogène, chimie industrielle, chimie fine, chimie de coordination.**
Key-words **Homogeneous catalysis, industrial chemistry, fine chemicals, coordination chemistry.**

La catalyse homogène par les métaux de transition permet la réalisation d'une grande variété de transformations chimiques en combinant de hautes activités et sélectivités dans des conditions douces. Sa mise en œuvre à l'échelle industrielle a néanmoins souvent été problématique. Bien que l'on estime que plus de 85 % des procédés catalytiques de l'industrie chimique relèvent encore de la catalyse hétérogène, l'impact de la catalyse homogène est de plus en plus sensible [1-2]. Une des raisons à l'origine de ce phénomène est que l'écart entre ces deux cultures que sont la catalyse hétérogène et la catalyse homogène tend justement à se resserrer jour après jour. Les développements enregistrés ces dernières années dans le domaine des catalyses biphasiques (aqueuse, fluorée, sels ioniques) et celui de l'hétérogénéisation contrôlée de catalyseurs « moléculaires » (organométalliques greffés, colloïdes) permettent de concilier les avantages intrinsèques de la catalyse homogène à la praticité des procédés hétérogènes, en minimisant les investissements pour l'adaptation des unités industrielles existantes [2-3]. L'hydroformylation du propylène en milieu biphasique aqueux à l'aide d'un complexe rhodium-phosphine hydrosoluble (Rhône-Poulenc/RuhrChemie) [4] et la récente polymérisation stéréospécifique d'α-oléfines par des métallocènes du titane et du zirconium supportés sur silice [5] en sont deux parfaites illustrations.

Néanmoins, la catalyse homogène a toujours su s'affirmer dans le monde industriel sans pour autant se travestir. Parmi les grandes étapes qui ont jalonné son développement, nous retiendrons l'hydroformylation (Ruhrchemie, 1938), la trimérisation du butadiène (Hüls, 1955), la métathèse des oléfines (Standard Oil, 1957), l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde (Wacker, 1959), le couplage butadiène-éthylène (DuPont, 1961), la carbonylation du méthanol en acide acétique (Monsanto, 1970), l'hydrocyanation du butadiène en adiponitrile (DuPont, 1971) et l'isomérisation asymétrique des allylamines pour la synthèse du menthol (Takasago, 1985). Ce dernier exemple est symbolique, car c'est indéniablement dans le domaine de la chimie fine que le plus grand nombre d'applications industrielles de la catalyse homogène a vu le jour ces dix dernières années. L'explosion des secteurs des arômes et parfums, et surtout de la pharmacie et de l'agrochimie, avec la montée en puissance des principes actifs chiraux [6], ont largement contribué aux développements tant académiques qu'industriels de la catalyse homogène[1]. Il est vrai que c'est dans ces domaines très exigeants en matière de sélectivité et à forte valeur ajoutée que la catalyse par les complexes de coordination peut exprimer au mieux ses qualités. Pour autant, les grands intermédiaires, commodités et spécialités ne sont pas en reste et ces dernières années ont vu la mise en place de nouvelles réactions catalytiques homogènes comme de nouveaux catalyseurs aux performances singulièrement améliorées. L'objectif de cet article est d'illustrer ces développements industriels marquants de la catalyse homogène au travers de quelques exemples choisis. Pour la production de polyoléfines, nous renverrons à l'article de R. Spitz et C. Boisson dans ce même numéro. A notre connaissance, la fabrication de polyéthylène par les catalyseurs du titane dits à géométrie contrainte (CGC) constitue le seul procédé purement homogène exploité industriellement.

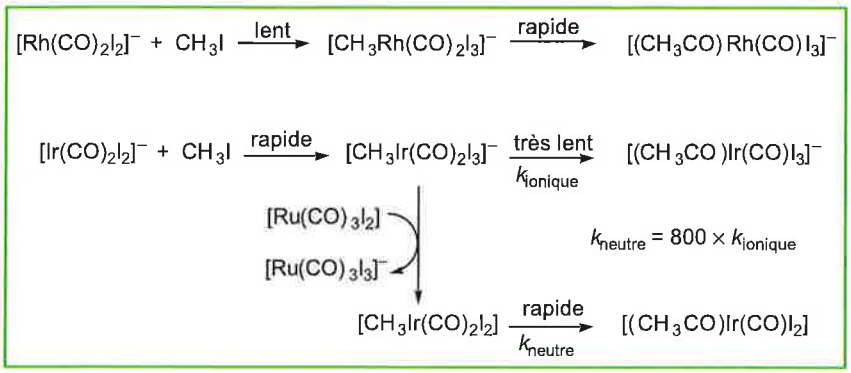


Schéma 1 - Étapes cinétiquement limitantes des procédés Monsanto (Rh) et Cativa (Ir) : la solution des espèces neutres.

Grands intermédiaires, commodités et spécialités : catalyseurs améliorés et nouveaux procédés

Carbonylation du méthanol

Pour des produits aussi essentiels que l'acide acétique et son anhydride, le remplacement du cobalt comme catalyseur de carbonylation de l'acétate de méthyle dans l'ancien procédé BASF par le rhodium dans le procédé Monsanto de carbonylation du méthanol, au début des années 70, avait constitué une révolution importante. Le rhodium faisait son entrée dans l'industrie chimique et la matière première essentielle à l'acide acétique passait de l'acétaldéhyde au méthanol, condamnant à terme le procédé Wacker d'oxydation de l'éthylène. Le procédé Monsanto présente néanmoins des problèmes dus à l'utilisation de quantités relativement élevées d'eau (8 %), induisant un surcoût pour son élimination ainsi qu'une perte de CO en CO_2 et H_2, et d'iodure, promoteur fortement corrosif. BP-Chemicals a développé le procédé Cativa™, sur catalyseur à base d'iridium, qui permet de réduire les quantités de ces deux composés et donc de limiter ces inconvénients, tout en augmentant la productivité globale du procédé de carbonylation[2]. Du point de vue catalytique, l'innovation repose sur plus qu'une simple transposition du système à base de rhodium à l'iridium. Les espèces ioniques à base d'iridium sont en effet nettement moins actives que leurs homologues rhodiées et c'est le passage à des espèces actives neutres, grâce à l'ajout d'un promoteur ruthénié, qui a permis de débloquer le système (*schéma 1*) [7]. Le procédé Cativa™ a été implanté dès 1997 sur d'anciens sites type Monsanto et sur de nouvelles unités en 2000 (Malaisie, 500 000 t/an). Toutefois, l'avenir de la carbonylation du méthanol pourrait bien être contrarié à court terme par la transformation intégrée du gaz de synthèse issu de la gazéification du charbon en acide acétique (Tennessee-Eastman) et surtout par l'oxydation directe de l'éthane sur catalyseur hétérogène (SABIC/Bayer).

Méthacrylate de méthyle (MAM)

Le méthacrylate de méthyle est un gros intermédiaire de l'industrie chimique (~ 2 millions t/an), principalement pour la synthèse de polymères bien connus tels l'Altuglass® ou le Plexiglass®. Il est encore largement produit selon l'ancien procédé acétone-cyanhydrine, mais celui-ci est condamné à court terme du fait d'un rendement limité à 80 % et d'une production de 2,4 tonnes de déchets par tonne de MAM. Les procédés plus récents d'oxydation catalytique hétérogène de l'isobutène (Mitsubishi-Rayon) et de la méthacroléine (BASF) restent très dépendants des coûts des matières premières, en particulier, dans le second cas, de la disponibilité de propanal bon marché issu de l'hydroformylation de l'éthylène. Dans ce contexte, deux voies d'accès au MAM ont récemment été développées par catalyse homogène avec des complexes du palladium.

En 1996, le groupe Shell a proposé l'hydroestérification du propyne par un système associant $Pd(OAc)_2$ à un ligand 2-pyridyl-diphénylphosphine (*schéma 2*) [8]. Dans des conditions douces (T = 45-60 °C, P = 10-60 bar), le MAM est produit avec des productivités de 20 à 50 000 mol/molPd/h et une sélectivité de 99,95 % ! Bien que ne générant aucun sous-produit, l'application commerciale de ce procédé reste conditionnée à la disponibilité de propyne pur. Celui-ci est présent à des teneurs de 0,2 à 1 % dans les coupes issues du vapocraquage de naphtas.

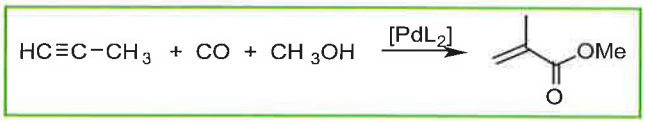


Schéma 2 - Le procédé Shell de synthèse du MAM.

La voie développée par INEOS semble être la plus prometteuse à l'heure actuelle ; elle repose sur l'hydroestérification de l'éthylène en propionate de méthyle, suivie par la condensation du formaldéhyde et de la déshydratation de l'adduit en MAM (*schéma 3*). L'étape clé du procédé est la carbonylation de l'éthylène qui est aussi réalisée par un catalyseur palladium-phosphine avec des productivités de 50 000 mol/molPd/h et une sélectivité finale en propionate de méthyle de 99,98 % [9]. Le procédé serait en voie d'industrialisation à hauteur de 100 à 200 000 t/an.

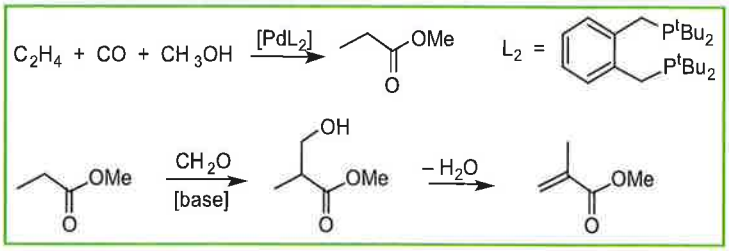


Schéma 3 - Le procédé INEOS de synthèse du MAM.

Copolymérisation éthylène-CO

En étudiant la réaction précédente d'hydroestérification de l'éthylène, des chercheurs de Shell ont observé que l'utilisation d'une diphosphine chélatante telle que la 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (DPPP) conduisait, dans les mêmes conditions, non pas au propionate de méthyle, mais à un copolymère éthylène/CO, parfaitement alterné, avec une sélectivité proche de 100 % et de hautes activités

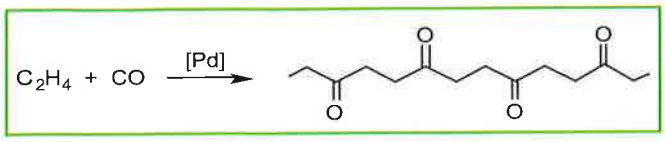


Schéma 4 - Le procédé Carilon de Shell de synthèse de polycétones.

(6 000 g/g de Pd/h). Ces résultats ont été bien rationalisés sur le plan mécanistique [10]. De cette découverte fortuite, Shell a développé le procédé Carilon™ de synthèse des « polycétones » qui opère dans des conditions douces (90 °C, 45 bar) avec des rendements supérieurs à 106 g de copolymère/g de Pd (*schéma 4*). Le copolymère produit a un haut point de fusion (~ 260 °C) et, malgré une masse molaire peu élevée (M_n ~ 20 000), est insoluble dans la plupart des solvants et précipite lors de sa formation. Une unité de 30 000 t/an a été construite aux Pays-Bas mais son activité a été arrêtée, apparemment suite à des problèmes commerciaux liés aux qualités du produit lui-même.

Chimie fine : l'avènement de la catalyse asymétrique ?

Hydrogénations asymétriques

La synthèse par Monsanto, au début des années 70, de l'anti-parkinsonien *L*-DOPA par hydrogénation d'un déhydroaminoacide à l'aide d'un complexe rhodium-diphosphine chirale fut la première application commerciale (~ 200 t/an) de la catalyse asymétrique (*schéma 5*) [11]. Bien que celle-ci soit aujourd'hui arrêtée[3], l'hydrogénation asymétrique constitue toujours l'une des méthodes de choix de la chimie fine de par son efficacité atomique de 100 % qui lui confère des avantages indéniables sur le plan économique et environnemental. Ces dernières années ont vu apparaître de nouvelles applications commerciales qui en témoignent.

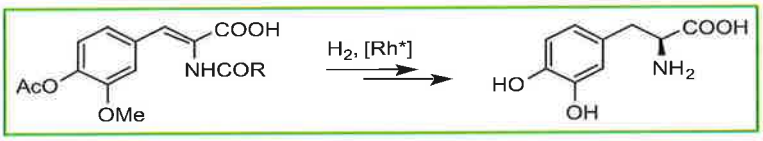


Schéma 5 - Le procédé Monsanto de préparation de la *L*-DOPA.

Le métolachlor constitue désormais l'application la plus importante en tonnage de la catalyse asymétrique, devant l'isomérisation des allylamines pour la production du menthol [12]. Commercialisé en 1976 sous forme d'un mélange de quatre stéréoisomères, il a été démontré dès 1982 que l'activité herbicide du métolachlor (Dual®) repose à 95 % sur les deux diastéréoisomères 1'*S* (*schéma 6*). Après des recherches intenses, un mélange enrichi à près de 90 % de ces diastéréoisomères a été mis sur le marché en 1997. L'étape clé du nouveau procédé Ciba-Geigy/Novartis repose sur l'hydrogénation asymétrique d'une imine par un catalyseur généré *in situ* à partir de $[Ir(COD)Cl]_2$ et de la ferrocényl-diphosphine Xyliphos. Cette réaction fut appréhendée avec des catalyseurs à base de rhodium, mais ceux-ci s'avérèrent peu actifs et seulement énantiosélectifs à des températures jugées trop basses pour un procédé industriel. Le passage à des catalyseurs à base d'iridium associés à des diphosphines classiques conduisit à des sélectivités aussi bonnes que celles des meilleurs complexes rhodiés et

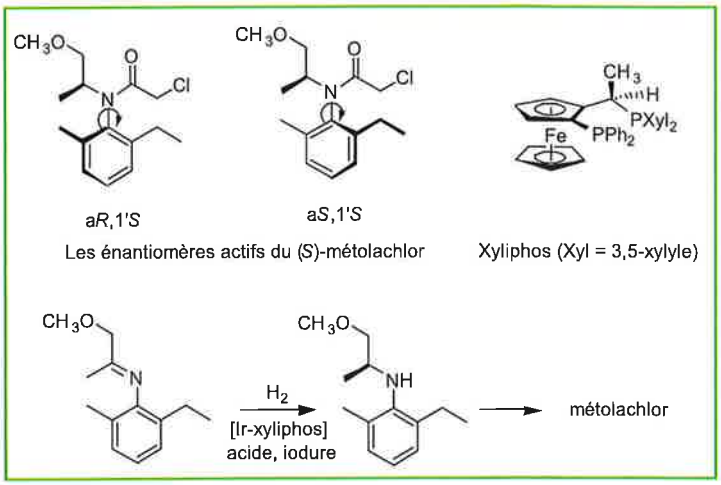


Schéma 6 - Le procédé Novartis de préparation du métolachlor.

surtout des activités environ 100 fois supérieures, mais peu stables dans le temps. C'est la mise au point d'une nouvelle famille de ferrocényl-diphosphines et la découverte simultanée en 1993 de l'effet exceptionnel d'activation induit par l'ajout d'acide dans le milieu qui permit d'aboutir au système catalytique actuel. Le procédé optimisé (50 °C, 80 bar, substrat/catalyseur ≥ 1 000 000) permet d'atteindre des conversions totales en 3-4 h avec des fréquences de rotation du catalyseur de 1 800 000 h^{-1} et une énantiosélectivité de l'ordre de 80 %. Près de 15 000 tonnes de métolachlor sont ainsi produites annuellement.

La préparation industrielle du (+)-*cis*-dihydrojasmonate de méthyle est une autre application récente et marquante d'une ferrocényl-diphosphine en hydrogénation asymétrique [13]. Ce principe odorant utilisé en parfumerie était autrefois commercialisé sous la forme d'un mélange racémique contenant environ 90 % du diastéréoisomère *trans* et 10 % du *cis*. Néanmoins, seul l'isomère (+)-*cis* possède les propriétés olfactives recherchées et il était donc particulièrement intéressant de pouvoir l'obtenir sélectivement. Le procédé Paradisone® de Firmenich consiste en l'hydrogénation d'un β-cétoester vinylique par un catalyseur rhodié associé à la diphosphine Josiphos (*schéma 7*). A 25 °C et sous une pression de 90 bar, le (+)-*cis*-dihydrojasmonate de méthyle est obtenu diastéréosélectivement (> 98 %) avec 88 % d'excès énantiomérique. Le catalyseur est utilisé à raison de 0,05 % mol et offre des activités de l'ordre de 100 h^{-1}, pour la production de plusieurs dizaines de tonnes/an de Paradisone.

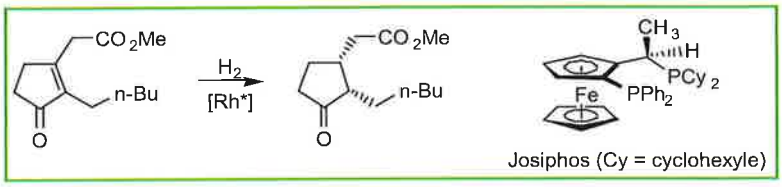


Schéma 7 - Le procédé Firmenich de préparation de la Paradisone.

L'hydrogénation asymétrique des cétones constitue une voie d'accès privilégiée aux alcools chiraux fonctionnels. Bien qu'en constante compétition avec la réduction enzymatique, plusieurs procédés industriels basés sur des catalyseurs ruthénium-diphosphine sont appliqués actuellement (*schéma 8*). PPG-Sipsy, Chemi et Takasago

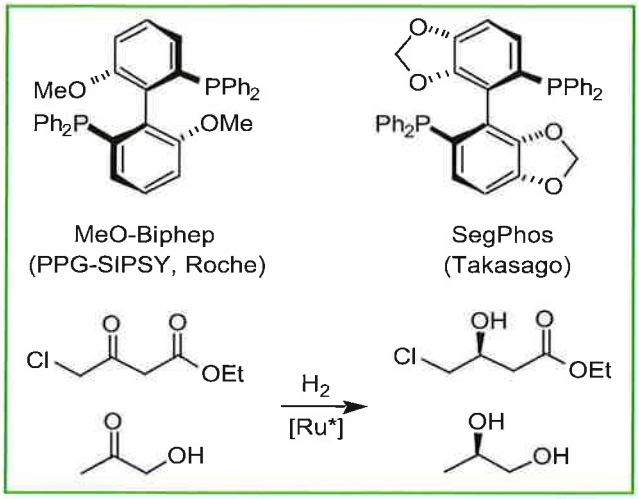


Schéma 8 - Applications industrielles de l'hydrogénation asymétrique de cétones fonctionnelles.

préparent ainsi le chlorohydroxybutyrate d'éthyle par hydrogénation du β-cétoester correspondant pour un marché estimé à 150-300 t/an. La préparation du propylène-glycol par hydrogénation de l'acétol (hydroxyacétone) constitue une autre application industrielle des catalyseurs Ru-{MeO-Biphep} et Ru-{SegPHOS}.

Réduction de dérivés carbonylés par le polyméthylhydrosiloxane

La réduction simple des dérivés carbonylés est aussi une réaction clé en chimie fine. Si de nombreux systèmes existent pour la réduction des cétones et des aldéhydes, celle des esters requiert en général l'emploi de conditions dures ou alors de réducteurs minéraux, notamment $LiAlH_4$ ou le sodium fondu, dont les inconvénients majeurs sont la dangerosité et le coût (celui du réducteur lui-même et celui qu'induit le traitement des déchets minéraux). Dans ce contexte, Firmenich a récemment développé le procédé Venpure™ pour la réduction catalytique de composés carbonylés qui est en fait une hydrosilylation utilisant le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) (*schéma 9*) [14]. Le PMHS est un sous-produit de l'industrie des silicones, très bon marché et stable, contrairement aux hydrosilanes moléculaires. Dans ce procédé, le PMHS est activé par un système catalytique simple et inusuel, préparé par action d'un hydrure minéral sur un carboxylate de zinc. Ce système réduit très sélectivement aldéhydes, cétones, esters, lactones et époxydes, sans causer la formation de sous-produits siliconés solides. Il est appliqué industriellement à

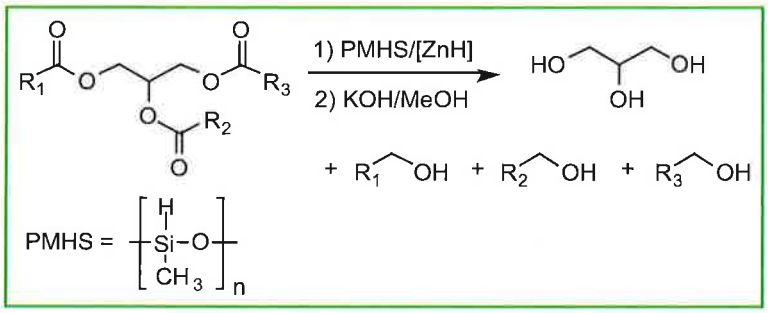


Schéma 9 - Le procédé Venpure™ de Firmenich pour la réduction des dérivés carbonylés.

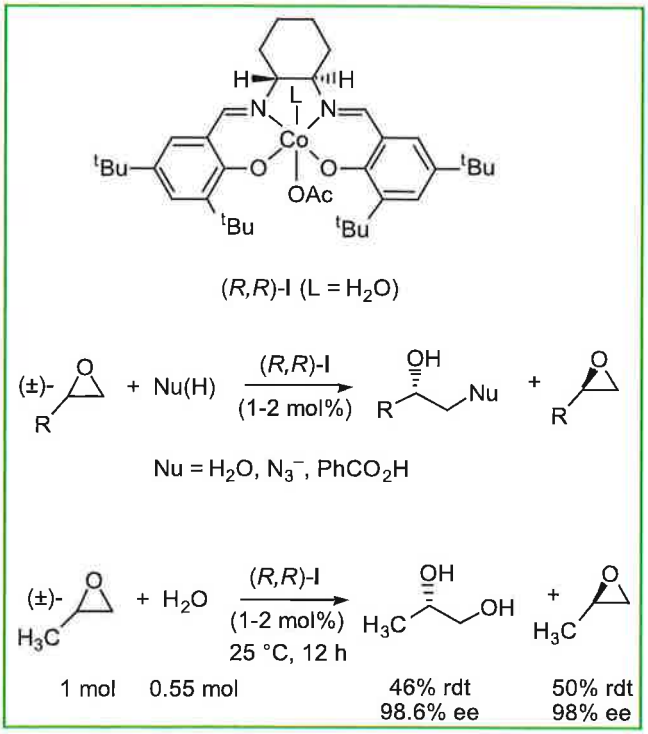


Schéma 10 - Le procédé Rhodia-ChiRex de résolution des époxydes.

l'échelle de plusieurs dizaines de tonnes par la société Morton Int. pour la réduction de triglycérides en alcools gras entrant dans la fabrication de cosmétiques.

Époxydation asymétrique et résolution cinétique des époxydes par ouverture

Les époxydes terminaux comptent parmi les réactifs les plus versatiles en chimie organique, intervenant dans de très nombreux schémas de synthèse. Par conséquent, la préparation des époxydes chiraux a donc retenu une attention considérable lors de la montée en puissance de la chimie fine asymétrique ces dernières années. Parmi les diverses voies qui ont été explorées, l'époxydation des alcools allyliques par le système de Sharpless, $Ti(O^iPr)_4$/tartrate de diéthyle/^{t}BuOOH, fut la première à atteindre le stade industriel dès la fin des années 80 [15]. Néanmoins, cette méthode présente des inconvénients (dilution, faible turnover...) et reste limitée aux alcools allyliques, alors que la demande en époxydes chiraux est beaucoup plus diversifiée.

Jacobsen a apporté une avancée considérable dans le domaine grâce à la résolution cinétique des époxydes terminaux par ouverture (hydrolytic kinetic resolution, HKR) (*schéma 10*) [16]. L'ouverture sélective d'un des deux énantiomères d'un époxyde racémique par un nucléophile approprié, catalysée par une faible quantité de complexe Co(salen), permet la préparation conjointe d'époxydes terminaux simples et d'alcools fonctionnels. L'excellente capacité de résolution du système catalytique ($k_{res} \leq 500$) permet d'accéder simultanément à la matière première recherchée – les époxydes – et à des produits plus élaborés, tels que des α-amino-alcools ou des diols-1,2, tous deux avec des

rendements quasi quantitatifs (soit 50 % pour chacun) et d'excellentes puretés énantiomériques. A ce jour, ce système a été appliqué industriellement à l'échelle de plusieurs tonnes par Rhodia-ChiRex pour l'hydrolyse de l'oxyde propylène et celle de l'épichlorhydrine qui, de façon notable, ne requièrent qu'un très léger excès d'eau. Cette voie d'accès aux diols-1,2 optiquement actifs apparaît très performante vis-à-vis de la dihydroxylation directe d'oléfines par le système de Sharpless, $OsO_4/^tBuOH-H_2O$/quinine, dont l'adaptation à l'échelle industrielle s'est toujours révélée problématique.

Les quelques exemples présentés ici démontrent le dynamisme actuel de la catalyse homogène en chimie fine et suggèrent que de nouvelles réactions franchiront rapidement le cap de l'application industrielle. Parmi celles les plus fréquemment évoquées[1], nous citerons en premier lieu les différentes réactions pallado-catalysées de formation de liaisons C–C et C–N utilisant le large panel d'intermédiaires très bon marché que constituent les chlorures d'aryle [17].

Notes

[1]Malheureusement, force est de constater que c'est aussi dans ce domaine qu'il est le plus difficile d'obtenir des informations exactes sur la nature des procédés mis en œuvre. Dans la majorité des cas, cette méconnaissance s'explique conjointement par les faibles volumes de production de ces molécules à haute valeur ajoutée, la durée de vie souvent limitée des produits et donc des procédés spécifiques, et aussi par la culture du secret d'une industrie hautement compétitive.

[2]Le problème de l'excès d'eau a été aussi traité par Hoechst-Celanese et appliqué industriellement dès 1995.

[3]D'autres hydrogénations asymétriques ont été conduites industriellement, parfois à des échelles plus modestes et/ou pendant des périodes variables. Leur arrêt signifie souvent qu'un autre procédé plus compétitif s'est imposé, qui repose soit sur une catalyse globalement plus performante, souvent de type bioenzymatique, et/ou requiert des produits de départ plus accessibles. En effet, le coût du substrat à hydrogéner est un des critères les plus souvent mis en avant lors du renoncement à un système d'hydrogénation catalytique.

Références

[1] Herrmann W.A., Cornils B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, p. 1048.
[2] Cornils B., Herrmann W.A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.
[3] Cornils B., *Org. Proc. Res. Dev.*, **1998**, *2*, p. 121.
[4] Kunz E., *Info Chimie*, **2000**, *421*, p. 51.
[5] Voir article de R. Spitz et C. Boisson dans ce même numéro.
[6] Collins H.N., Sheldrake G.N., Crosby J., *Chirality in Industry*, Wiley, Chichester, **1992**.
[7] Maitlis P.M. *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, p. 1023.
[8] Drent E., Jager W.W., Keijsper J.J., Niele F.G.M., réf [2], p. 1119.
[9] Clegg W., Eastham G.R., Elsegood M.R.J., Tooze R.P., Wang X.L., Whiston K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, p. 1877.
[10] Drent E., Budzelaar P.H.M., *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, p. 663.
[11] Knowles W.A., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, p. 106.
[12] Spindler F., Pugin B., Jalett H.P., Buser H.P., Pittelkow U., Blaser H.U., *Chem. Ind.*, Dekker, **1996**, *68*, p. 153.
[13] Dobbs D.A., Vanhessche K.P.M., Brazi E., Rautenstrauch V., Lenoir J.-Y., Genêt J.-P., Wiles J., Bergens S.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1992.
[14] Mimoun H., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 2582.
[15] Johnson R.A., Sharpless K.B., *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima (éd.), VCH, Weinheim, **1993**, p. 103 et références citées.
[16] Jacobsen E.N., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 421.
[17] Stürmer R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, p. 3307.

J.-F. Carpentier

M. Bulliard

Jean-François Carpentier
est professeur au Laboratoire organométalliques et catalyse de l'université de Rennes I*.

Michel Bulliard
est directeur commercial chez Synkem**.

* Institut de Chimie, UMR 6509 Organométalliques et catalyse, Campus de Beaulieu, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex.
Tél. : 02 23 23 59 50. Fax : 02 23 23 69 39.
E-mail : jean-francois.carpentier@univ-rennes1.fr

** 47 rue de Longvic, BP 50, 21301 Chenôve Cedex.
Tél. : 03 80 44 74 36. Fax : 03 80 44 74 20.
E-mail : m.bulliard@fournier.fr

Réacteurs catalytiques

Nouvelles technologies pour une chimie moderne

Élisabeth Bordes-Richard, coordinatrice, Dominique Vanhove, Yves Schuurman, Claude Mirodatos, Sylvain Miachon, Jean-Alain Dalmon et Daniel Schweich

Summary **Catalytic reactors: new technologies for modern chemistry**
New reactors recently proposed in open and patent literature are described. The advantages they are presenting in some fields which are interesting today like alkane functionnalisation or pollutant abatement are described.

Mots-clés **Microréacteurs, réacteurs à temps court, réacteurs à lit circulant, réacteurs à membrane catalytique, réacteurs à inversion de flux.**

Key-words **Microreactor, short time reactor, circulating fluid bed reactor, catalytic membrane reactor, reverse flox reactor.**

Depuis quelque temps, on assiste à une multiplication des tentatives pour accroître les rendements de diverses réactions en modifiant plus ou moins fondamentalement le régime de fonctionnement de réacteurs catalytiques, voire la conception du réacteur lui-même. On peut citer la récente application par DuPont d'un réacteur du type de ceux utilisés pour le craquage catalytique des pétroles à l'oxydation partielle du n-butane en anhydride maléique pour la fabrication de monomères Spandex (Lycra®, etc.) [1]. On peut citer également les microréacteurs en parallèle mis en œuvre par Merck pour fabriquer des vitamines avec un rendement de 92 % et une capacité de production de 4 000 m^3/an [2]. Les réacteurs à membrane, très utilisés dans diverses applications comme le traitement des eaux, ne sont pas encore industrialisés pour des applications catalytiques mais sont activement étudiés en partenariat avec l'industrie. Dans les laboratoires, on essaie en effet depuis longtemps divers dispositifs (réacteurs à court temps de séjour, à inversion de flux, à redox découplé, microréacteurs en parallèle, réacteurs à membranes diverses, réacteurs monolithes...) et/ou divers régimes (non stationnaires principalement) pour augmenter le rendement en produits de réactions stratégiques telles que la combustion et le reformage catalytique, la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures ou d'alcools, la déshydrogénation oxydante des alcanes ou leur oxydation sélective pour fabrication de monomères, les réactions en chimie fine ou la dépollution. Plusieurs auteurs ont collaboré à cet article dans lequel sont décrits quelques réussites ainsi que les efforts faits dans ce domaine que l'on appelle en raccourci le « génie catalytique ». Les points suivants y sont traités :

- Microréacteurs et réacteurs à temps court (Y. Schuurman et C. Mirodatos).
- Réacteurs à lit catalytique circulant (D. Vanhove).
- Réacteurs à membrane catalytique (S. Miachon et J.-A. Dalmon).
- Réacteurs à inversion de flux (D. Schweich).

Réacteurs à temps courts et microréacteurs : de l'outil de laboratoire à l'application industrielle

Les réacteurs à temps courts : de nouveaux défis pour un vieux concept

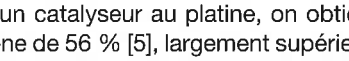
Pratiquement tous les procédés industriels de catalyse hétérogène en phase gaz sont fondés sur des temps de contact d'au moins plusieurs secondes. Quelques cas « historiques » font état cependant de temps de contact extrêmement brefs (quelques millisecondes) comme l'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote, commercialisée par Ostwald en 1906, ou la synthèse de l'acide cyanhydrique, développée par Andrussov au début des années 30 [3]. Pour ces deux applications, des catalyseurs structurés tels que des toiles métalliques, des supports réticulés et monolithes sur lesquels sont déposés de fines couches de catalyseurs oxydes et/ou métalliques, sont utilisés.

Récemment, le groupe de L. Schmidt à l'université du Minnesota a découvert que de nombreuses réactions d'oxydation partielle réalisées à temps de contact très court pouvaient produire des rendements très élevés en produits ciblés [4]. La première réaction étudiée fut la production directe de gaz de synthèse à partir du méthane :

$$CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2 \qquad \Delta H°_{298} = -36\ kJ/mol$$

Sur un catalyseur au rhodium présentant une surface métallique d'environ 100 cm^2/g, et pour des temps de contact de quelques millisecondes (longueur du réacteur : 0,5 à 10 mm, vitesse des gaz d'alimentation : 1 m/s), des rendements de 95 % en monoxyde de carbone et 90 % en hydrogène ont été obtenus [4]. Un réacteur de diamètre 30 cm pourrait ainsi produire 1 tonne/jour de gaz de synthèse. De telles performances nécessitent cependant des températures du catalyseur très élevées (> 1 000 °C en procédé quasi autotherme), ce qui pose de réels problèmes de stabilité thermique des matériaux tels que la volatilisation

des métaux nobles ou la corrosion de surface des réacteurs. Une autre classe importante de réactions peut être avantageusement traitée en réacteur à temps court : l'oxydation déshydrogénante (ODH) d'alcanes en oléfines, comme la production d'éthylène à partir d'éthane :



$$C_2H_6 + ½\ O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad \Delta H°_{298} = -105\ kJ/mol$$

Avec un catalyseur au platine, on obtient un rendement en éthylène de 56 % [5], largement supérieur à ceux obtenus en réacteur à lit fixe conventionnel (< 30 %). Le fait majeur est que la distribution des produits obtenue est radicalement distincte de celle prévue par la thermodynamique, à savoir essentiellement du méthane et très peu d'éthylène.

Les réacteurs à temps court opèrent dans des conditions quasi adiabatiques du fait de transferts thermiques très lents, même en réacteurs de laboratoire. La température de la zone catalytique doit donc être ajustée par la température de préchauffage des flux gazeux et par la composition du mélange réactionnel. La conversion des réactifs et la sélectivité en produits déterminent ainsi la température du réacteur. Par exemple, la conversion sélective du méthane en gaz de synthèse provoque une élévation de température d'environ 400 °C alors que sa combustion en CO_2 et H_2O, beaucoup plus exothermique, peut engendrer une élévation de température jusqu'à 2 000 °C. Ce procédé de réaction à temps court ne convient donc que pour des mécanismes catalytiques pour lesquels la sélectivité augmente avec la température, ce qui est généralement observé pour des mélanges riches en hydrocarbure.

Ces réactions ultra rapides impliquent des relations complexes entre des processus de type radicalaires opérant en phase gazeuse et des réactions élémentaires en surface du catalyseur, dépendantes de la structure du solide et de la vitesse des fluides. Ainsi, dans certains cas, des réactions exothermiques de surface peuvent générer des radicaux libres susceptibles d'initier des réactions en chaîne dans la phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces intermédiaires très instables. Ces réactions en phase homogène peuvent être inhibées par l'addition de gaz plus froids au travers de la zone catalytique. Cet effet de « trempe » peut conduire à une production « hors équilibre » des produits recherchés. La connaissance des vitesses relatives des étapes homogènes et hétérogènes est ainsi déterminante pour l'optimisation de la configuration de la zone catalytique et des conditions opératoires. Cependant, du fait des vitesses très élevées de ces réactions élémentaires, ces processus à temps courts sont souvent contrôlés par les transferts de masse et de chaleur, ce qui rend l'étude cinétique extrêmement délicate.

Dans notre laboratoire, l'étude de l'oxydation partielle du méthane a été réalisée sur des grilles de platine en réacteur pulsé ultra rapide TAP (temporal analysis of products) de façon à s'affranchir des problèmes évoqués précédemment. En maintenant le réacteur sous vide et en n'admettant que des quantités très faibles de gaz sous forme d'impulsion, il est possible de supprimer toute réaction en phase gaz (régime diffusionnel de Knudsen), ainsi que les résistances par transfert de masse et de chaleur. Cette réaction a été étudiée dans un réacteur TAP spécialement conçu pour fonctionner à des températures de 1 100 °C.

L'influence de la concentration d'oxygène sur la réaction a été étudiée en admettant séparément les impulsions de méthane et d'oxygène et en faisant varier l'intervalle de temps entre chaque pulse (*figure 1).* Lorsque méthane et oxygène sont admis simultanément, l'oxydation totale est

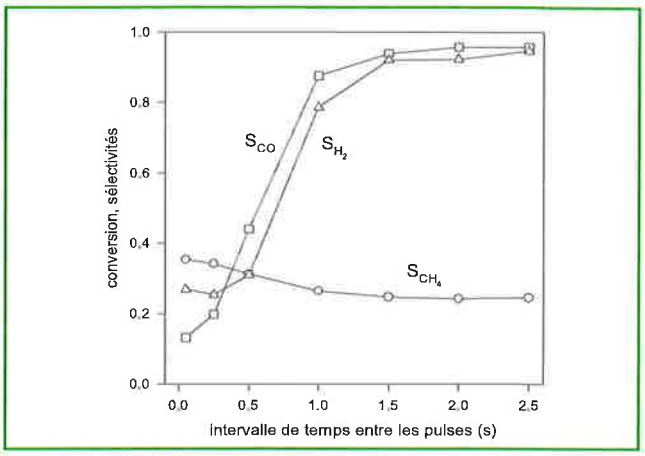


Figure 1 - Influence de l'intervalle des pulses de méthane et d'oxygène sur la sélectivité en gaz de synthèse.

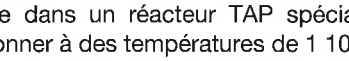
prédominante (sélectivité en gaz de synthèse négligeable). Au contraire, lorsque les réactifs sont admis séparément, la sélectivité en CO et H_2 croît progressivement jusqu'à environ 95 %. Ainsi, deux formes d'oxygène ont été identifiées : l'une, à la surface du platine, est très réactive et non sélective ; l'autre, interstitielle et localisée dans le cœur du platine, conduit à l'oxydation partielle en gaz de synthèse [6].

La modélisation mathématique des réponses transitoires enregistrées en réacteur TAP a été effectuée sur la base d'un mécanisme impliquant 13 étapes élémentaires. Cette modélisation a permis le calcul des valeurs des principaux paramètres cinétiques déterminants de la réaction. La validation de cette démarche par l'insertion de ces valeurs dans un modèle plus complet intégrant l'hydrodynamique des fluides est en cours.

Les microréacteurs : une nouvelle approche des réactions à temps courts

La technologie des microréacteurs offre aujourd'hui une séduisante perspective pour atteindre les performances « hors équilibre » des temps courts mais à des températures bien inférieures à celles évoquées précédemment, c'est-à-dire pour une gamme beaucoup plus large de réactions catalytiques. Dans les microréacteurs, les flux réactionnels sont divisés en de multiples canaux parallèles de largeur de 100 à 1 000 µm, de rapport hauteur sur largeur de 1:1 à 100:1 et de longueur de 1 à 10 cm, qui conduisent à des rapports surface/volume de 10 000 à 50 000 m^2/m^3, alors que pour des réacteurs conventionnels, ce rapport varie entre 100 et 1 000 m^2/m^3. Ces microstructures permettent de réduire considérablement la distance entre la zone catalytique et la trempe des effluents, en combinaison avec des micro-échangeurs de chaleur particulièrement efficaces [7].

Un exemple concluant de cette technologie en plein développement est rapporté pour la réaction de déplacement de gaz à l'eau [8] :



$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H°_{298} = -41\ kJ/mol$$

Cette réaction sert à convertir les effluents du reformage d'hydrocarbures (principalement le gaz de synthèse CO/H_2) en un mélange riche en hydrogène et pauvre en monoxyde de carbone, susceptible d'alimenter une pile à combustible à membrane conductrice de protons (PEMFC). Elle requiert d'ordinaire des masses catalytiques importantes du fait de la

relative lenteur des étapes élémentaires, correspondant à des temps de contact de plusieurs secondes. Elle est de plus réalisée généralement en deux étapes, d'abord vers 400 °C puis vers 200 °C, de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique à la température la plus basse possible pour limiter à quelques % la concentration finale en CO (gaz toxique pour la pile à combustible). Réalisée en microréacteurs (encore peu décrits dans la littérature ouverte du fait de la protection industrielle), la réaction s'opère à des temps de contact de l'ordre de quelques millisecondes vers 300 °C. Il en résulte des sélectivités en H_2 et CO_2 supérieures à celles correspondant à l'équilibre thermodynamique, la formation de produits secondaires indésirables comme le méthane étant inhibée par les effets de trempe évoqués précédemment [8].

La figure 2 illustre les potentialités de réacteurs microstructurés à temps courts qui peuvent combiner des réactions exo- et endothermiques avec transfert de chaleur entre les différents éléments du réacteur, pour atteindre des procédés quasi autothermes.

Des effets catalytiques intéressants ont également été récemment obtenus dans un lit microstructuré réalisé par empilement de fibres de verre enduites de catalyseurs [9].

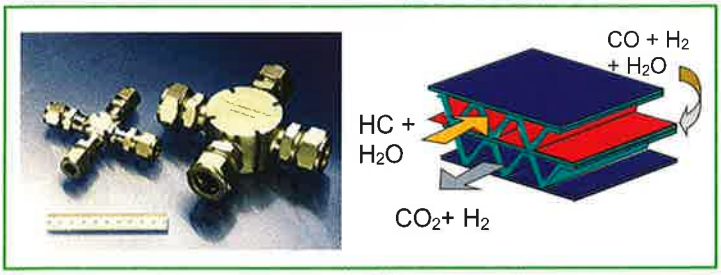


Figure 2 - Micro-échangeurs et schéma d'une réaction de reformage à la vapeur d'un hydrocarbure HC (endothermique) couplée à la réaction de déplacement du gaz à l'eau (exothermique) que pourraient permettre des microstructures intégrées (recherches en cours au laboratoire).

Conclusion

La recherche dans le domaine des microréacteurs/microstructures connaît donc un essor considérable, directement issu du développement rapide des microtechnologies. Elle conforte largement l'intérêt d'une catalyse « hors équilibre » réalisée aux temps courts, particulièrement adaptée aux exigences industrielles de miniaturisation des procédés et de réduction des coûts énergétiques.

Perspectives pour le développement des réacteurs à lit circulant

Les réacteurs à lit catalytique circulant

Les réacteurs à lit circulant sont utilisés de longue date en craquage catalytique des pétroles où ils ont évolué de réacteurs à lit fluidisé avec transfert de solide [10] vers de véritables réacteurs en phase transportée, leur structure actuelle. Au lieu de résider dans le réacteur comme habituellement (*cf. encadré*), la phase pulvérulente catalytique se déplace entre deux (ou plus) zones réactionnelles où elle entre en contact avec des fluides de composition différente. L'utilisation d'une phase solide mobile attire depuis longtemps les ingénieurs car elle permet de rendre continues certaines opérations discontinues et d'éviter le contact entre composés incompatibles. On peut ainsi effectuer des cycles réaction-régénération dans des conditions optimisées pour chaque étape, générer et transporter une espèce particulière pour la faire réagir, et éviter les risques liés à la présence simultanée de certains réactifs (par exemple, combustible et comburant).

D'autres avantages scientifiquement importants apparaissent également lorsque l'on analyse la structure de l'ensemble et son fonctionnement hydrodynamique :

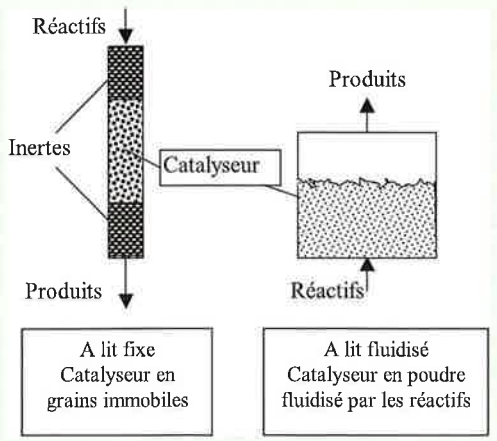
- un bon contact fluide-solide, favorisant les réactions rapides,
- d'excellents transferts thermiques et une bonne homogénéité de température,
- la possibilité d'effectuer les diverses étapes réactionnelles de manière séparée et donc dans des conditions différentes (augmentation du nombre de degrés de liberté),
- la facilité de réaliser des variations de concentration et de température le long du réacteur par une alimentation étagée, et d'appliquer un profil de température (en modulant l'échange thermique à la paroi ou en introduisant un échangeur thermique interne ou intermédiaire).

De plus, pour une réaction catalytique, l'état de surface du catalyseur peut être considéré comme une variable indépendante. On peut ainsi effectuer des traitements variés et plus efficaces, et donc optimiser l'énergétique et l'ensemble du processus réactionnel.

Ces nombreux avantages ont été mis à profit dans une autre application industrielle : la synthèse de Fischer-Tropsch. Des réacteurs de 30 m de hauteur et de 300 000 t/an de capacité sont en service à Sasolburg depuis 1980 [11]. Le catalyseur y circule avec un débit de 6 000 t/h.

Dans ces deux applications, le lit circulant est utilisé afin d'assurer un transfert thermique très rapide et d'éviter les points chauds nuisibles au catalyseur, de réaliser en continu la régénération du catalyseur désactivé au cours de la réaction, et de permettre une flexibilité de production par l'adaptation en continu de la formule catalytique à l'évolution des besoins. Cependant, les gros investissements liés à la mise au point et à la construction de tels réacteurs ont jusqu'à présent limité son extension à des productions de très gros tonnages.

Schéma de principe des deux types de réacteur habituels



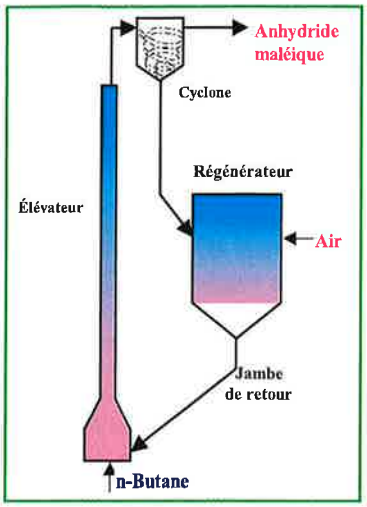


Figure 3 - Schéma simplifié d'un réacteur à lit circulant. Exemple de l'oxydation catalytique du n-butane en anhydride maléique : la surface du catalyseur frais (rose) se réduit en progressant dans l'élévateur tandis que le butane s'oxyde en anhydride maléique ; le catalyseur réduit (bleu) se réoxyde grâce à l'air amené au régénérateur.

Application à l'oxydation sélective

Jusqu'alors, la technique du lit circulant (*figure 3*) avait été une solution à des problèmes de « procédé » liés à la mise en œuvre industrielle que sont la gestion des cycles de réaction-régénération et le bon contrôle de la température de régénération, mais elle a eu aussi des conséquences importantes pour l'amélioration des catalyseurs, notamment le développement des zéolithes en craquage catalytique. A l'heure actuelle, la technique semble mûre pour aller au-delà en permettant d'agir sur le processus réactionnel lui-même.

En effet, dans un réacteur classique à lit fixe qui est relativement simple de construction et d'utilisation, les conditions réactionnelles (température, concentrations en réactifs, produits, inhibiteurs, état du catalyseur, etc.) dépendent essentiellement de l'état initial. Tout au long du réacteur, elles varient selon les équations de conservation et de cinétique de telle sorte que les performances ne sont que la sommation sur le volume de variations élémentaires toutes différentes. Au contraire, on peut aller vers l'optimisation et le contrôle exact de ces paramètres par l'utilisation judicieuse du réacteur à lit circulant. Comme la plupart des réactions catalytiques font intervenir diverses étapes réactionnelles durant lesquelles le catalyseur lui-même évolue entre divers états au cours d'un cycle catalytique, on peut envisager, si ces états sont stables, de décomposer le cycle en réactions successives. Ceci n'est possible que dans les diverses sections d'un réacteur à lit fluidisé circulant qui sont autant de réacteurs différents. De plus, la réalisation de la réaction par étapes successives permet d'utiliser les réactifs en forte concentration, voire purs, autorisant une transformation partielle avec recyclage des réactifs non convertis. Dans ce cas, les conditions réactionnelles peuvent être relativement uniformes dans tout le réacteur et ainsi contrôlées et optimisées.

Des perspectives importantes s'ouvrent à la technique, en particulier pour des réactions difficiles où les différentes étapes du cycle catalytique peuvent présenter des exigences antagonistes difficiles à concilier dans le réacteur à lit fixe. Le domaine des oxydations catalytiques [12] apparaît prometteur puisqu'un réacteur industriel à lit circulant d'une capacité de 50 000 t/an d'anhydride maléique à partir du n-butane, mis au point par DuPont, est en service en Espagne depuis 1997 [1]. Pour cette production, les techniques à lit fixe et en lit fluidisé existent pourtant depuis plusieurs décennies.

Le modèle redox de Mars et van Krevelen généralement admis pour décrire l'oxydation catalytique hétérogène [12] suppose, i) que le catalyseur bascule entre deux états stables : l'un oxydé, capable d'activer l'hydrocarbure, l'autre réduit, inactif (mais actif pour activer l'oxygène) et, ii) que ses performances (rendement) sont indépendantes de la proportion d'oxygène extrait du catalyseur. Ce modèle ne fait pas non plus intervenir l'activation directe de l'hydrocarbure par l'oxygène provenant de la phase gazeuse ou adsorbé superficiellement. La séparation physique des deux états stables peut se faire dans un réacteur à lit circulant comme dans un réacteur à membrane (*vide infra*), et nécessite un ensemble de recherches sur le plan du réacteur (cinétique, hydrodynamique) comme du catalyseur [15] représenté *figure 4*.

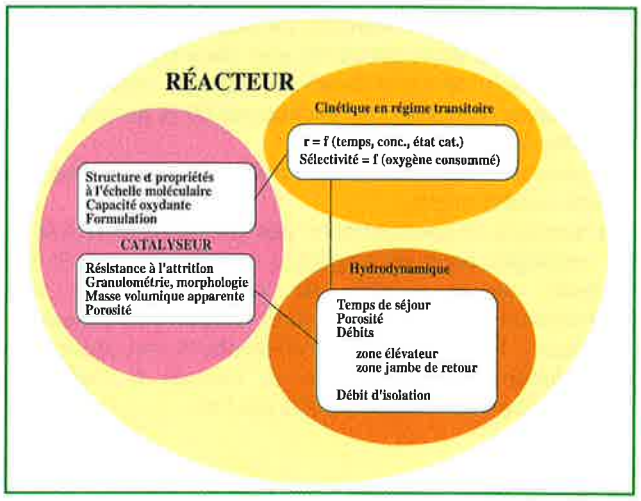


Figure 4 - Relations entre les différents facteurs prédominants du couple catalyseur-réacteur.

En effet, l'idée de séparer les deux étapes en mettant en contact d'une part le catalyseur oxydé avec l'hydrocarbure dans l'élévateur du réacteur à lit circulant, puis de réoxyder le catalyseur après séparation des produits dans un régénérateur (*figure 3*), présente des avantages essentiels :

- la transformation : hydrocarbure + catalyseur oxydé → produit + catalyseur réduit est beaucoup moins exothermique que la réaction en flux mélangés (air + hydrocarbure). Or, la sélectivité de ces réactions est très sensible à l'élévation de température, qui est ici limitée, puisque les transferts de chaleur sont beaucoup plus rapides en réacteur à lit circulant ;
- le réactif ne se trouvant plus en contact avec l'air ou l'air étant appauvri en oxygène, sa concentration en zone réactionnelle peut être fortement accrue sans risque d'explosibilité (la LIE est de l'ordre de 2 à 3 % généralement), ce qui permet d'accroître la productivité.

En fait, un autre avantage apparaît car de nombreuses études tendent à prouver que l'origine de l'oxygène (provenant de la matrice du catalyseur ou adsorbé superficiellement) joue un rôle important dans le type de produit formé. D'autres travaux montrent également que l'état de réduction/oxydation de la surface peut jouer un grand rôle sur la dégradation de l'hydrocarbure et des produits. Ainsi, le rendement en anhydride maléique à partir du n-butane est amélioré grâce à un dégazage du catalyseur réoxydé avant mise en contact avec l'hydrocarbure qui élimine les oxygènes adsorbés peu sélectifs [13]. De nouvelles perspectives s'ouvrent pour la découverte de nouveaux systèmes catalytiques dans la mesure où, avec ce type de réacteur, le catalyseur peut être introduit dans un état partiellement réduit, simplement par contrôle de son état d'oxydation lors de sa régénération.

Ces avantages peuvent devenir décisifs dès lors qu'il s'agit de changer de matière première ou de diminuer le nombre

d'étapes dans la synthèse de grands intermédiaires pétrochimiques. De nombreux monomères importants tels que formol, acroléine, acide acrylique, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, etc., sont actuellement issus de composés fonctionnalisés coûteux (oléfines, alcools, acétone) et pourraient à l'avenir être produits à partir des alcanes légers très économiques que sont les méthane, éthane, propane, iso-butane, et souvent même en diminuant le nombre des étapes [12].

Malgré les progrès annoncés, il semble que de fortes conversions de l'hydrocarbure ne puissent être obtenues qu'au détriment de la sélectivité avec deux conséquences :

- le maximum de transformation en produit intéressant se situe dans une zone qui n'excède pas 50 % de conversion de l'hydrocarbure,
- la proportion importante de combustion génère une très forte exothermicité.

Ces réactions ne pourront donc pas être mises en œuvre en flux mélangés dans les réacteurs multitubulaires à lit fixe habituels car le contrôle de la température y sera extrêmement difficile, d'où de forts risques d'emballement. Par ailleurs, le recyclage de l'hydrocarbure non consommé est difficilement envisageable si, comme à l'habitude, l'hydrocarbure est fortement dilué par l'air.

Conclusion

L'enjeu du marché important et toujours en expansion des polymères constitue un moteur majeur de l'évolution des procédés. La recherche des nouvelles voies de synthèse à partir de nouveaux réactifs en fonction de l'évolution des coûts des matières premières usuelles (oléfines, aromatiques, etc.) s'impose aussi pour des raisons de maîtrise des rejets et des risques. Dans cette approche, tous les composants doivent être remis en question, et en particulier le réacteur. Ce secteur, intermédiaire en taille entre le raffinage et la chimie de spécialités, pourrait être le prochain qui utilise avec profit le réacteur à lit circulant [14] et, avec l'accroissement de l'expérience acquise, qui permette l'extension de son usage vers d'autres secteurs tels que la dépollution ou pour d'autres synthèses plus pointues. Il doit permettre également de nouveaux progrès en termes de catalyseurs en autorisant l'ajustement de leurs propriétés par les traitements les plus appropriés juste avant leur introduction dans la zone réactionnelle [15].

Les réacteurs catalytiques à membrane

Si elle est une idée relativement récente en catalyse hétérogène, l'association d'un catalyseur et d'une membrane est chose courante dans le monde vivant : de nombreuses enzymes indispensables à la vie cellulaire sont en effet liées à des structures membranaires biologiques. En catalyse hétérogène, il convient de réserver le terme de réacteur catalytique à membrane (RCM) à une unité associant un effet de conversion (catalyseur) et un effet de contrôle de transfert de matière (membrane), avec interaction entre les deux : la membrane doit modifier la performance du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité). Tel qu'il vient d'être défini, le concept du RCM exclut donc les séquences du type conversion en réacteur suivi d'une séparation des produits sur membrane.

Les tous premiers travaux proposant le couplage entre membrane et catalyseur hétérogène sont apparus il y a une trentaine d'années [16]. Cependant, le nombre de publications a subi une croissance extrêmement rapide depuis le début des années 90 grâce aux progrès récents des matériaux membranaires, mais aussi à l'apparition de nouveaux modes de mise en œuvre des RCM [17-18].

Les différents types de RCM

Les premières études de RCM envisageaient la membrane comme un moyen d'extraire sélectivement du réacteur un produit de la réaction. Dans le cas d'une réaction limitée par la thermodynamique, l'extraction permanente d'un produit hors de la zone réactionnelle permettait d'envisager de déplacer l'équilibre et donc d'atteindre des conversions supérieures à celles d'un réacteur conventionnel. Ce type de RCM a été nommé *extracteur (figure 5a)*. Il peut aussi être projeté d'extraire sélectivement un produit intermédiaire intéressant et qui risque de se transformer si son temps de séjour dans le réacteur est trop grand.

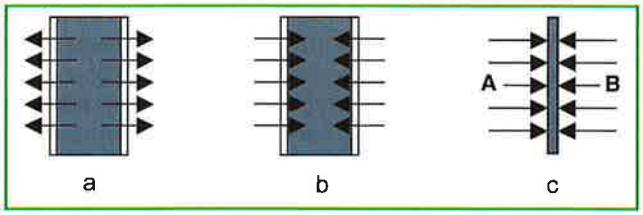


Figure 5 - Différents types de RCM : a) extracteur ; b) distributeur ; c) contacteur. Les parties en gris représentent la zone catalytique.

Plus récemment, il a été envisagé d'utiliser une membrane pour, au contraire, contrôler l'introduction d'un réactif dans le réacteur catalytique. Dans le cas où le produit cible est un produit de première addition (hydrogénation ou oxydation sélectives), il est souvent avantageux de limiter la pression partielle du réactif dont on veut éviter les additions successives. Ce réactif peut être distribué par une membrane tout au long du lit catalytique. Par rapport au réacteur conventionnel, la même quantité de réactif peut être introduite, mais sous forme distribuée, ce qui permet de limiter sa concentration locale. Ce type de RCM a été nommé *distributeur* (*figure 5b*). Un autre intérêt de ce mode est la possibilité d'introduire globalement dans le réacteur membranaire des mélanges réactionnels en proportions interdites en réacteur conventionnel. En maintenant séparés les réactifs avant leur rencontre sur le site catalytique, ce système élimine ainsi les risques d'inflammation.

Un tout autre mode est celui où la membrane sert à favoriser ou à contrôler le contact entre réactifs et catalyseur. Ce type de RCM a été nommé *contacteur* (*figure 5c*). Il tire profit de la géométrie unique d'une membrane servant de support à un catalyseur et peut être schématisé par un pore catalytique présentant deux voies d'accès distinctes, les deux faces de la membrane, configuration impossible à réaliser avec un catalyseur conventionnel. On peut alors envisager d'introduire chaque réactif de part et d'autre de la membrane, le contact se faisant à l'intérieur de la zone active. Ce type de RCM est avantageux si l'on est en présence de réactifs non miscibles (gaz-liquide, organique-aqueux), le transfert du réactif limitant en catalyse conventionnelle étant alors facilité. Dans ce type de mise en œuvre, le contacteur est dit *contacteur interfacial*. La structure unique de ces membranes catalytiques peut aussi être utilisée en forçant un mélange réactionnel à traverser la paroi active : on est alors en présence d'un système qui

permet, en principe, de contrôler les temps de séjour des réactifs et produits intermédiaires dans le pore actif, chose difficile à réaliser avec un catalyseur conventionnel. Dans ce type de mise en œuvre, le contacteur est dit *contacteur traversé*.

Membranes pour RCM

Compte tenu de la diversité des applications (température, nature du milieu réactionnel...) et de la variété des fonctions des membranes dans les RCM, un grand nombre de matériaux membranaires a été considéré. Les membranes organiques ont toutefois rarement été utilisées, du fait de leur résistance thermique et mécanique limitée.
Parmi les différents RCM, il semble que seul le mode extracteur requière des membranes de hautes performances, que les matériaux existant au niveau commercial ne permettent pas toujours d'atteindre. Il faut en effet disposer d'une membrane qui soit à la fois suffisamment perméable (perméation de l'ordre de la vitesse de réaction), sélective (seul le produit doit être extrait) et stable (en effet les réactions souvent considérées, déshydrogénation, reformage, se font à haute température). Pour les modes distributeur et contacteur, il n'y a pas à proprement parler de besoin de sélectivité de séparation, et l'utilisation de membranes conformes à l'état de l'art peut souvent être envisagée.
Les membranes inorganiques utilisées sont soit denses, soit poreuses. Dans le premier cas, le transport se fait par dissolution ou insertion dans la phase dense. Il est en principe sélectif pour une espèce considérée (hydrogène dans le palladium et ses alliages, oxygène dans ZrO_2 ou dans des oxydes de type perovskite). Ces matériaux denses sont limités par une perméance souvent trop faible et une certaine fragilité. Cependant, compte tenu de l'importance de leurs applications potentielles (purification de l'hydrogène pour piles à combustible, séparation oxygène-azote pour remplacer la distillation de l'air, etc.), ces membranes font l'objet d'un effort de recherche constant. Dans les membranes poreuses, le transport se fait en général par diffusion en phase gaz ou en interaction avec la surface poreuse. Les contraintes sont, cette fois, liées à la sélectivité. D'où le développement de membranes microporeuses (diamètre de pore < 2 nm), comme les membranes zéolithiques [19], où les effets d'adsorption et de tamisage moléculaire permettent d'envisager des sélectivités de séparation suffisantes.
Enfin, on peut distinguer : i) les membranes qui jouent seulement sur le transport, et sont associées à un lit catalytique conventionnel, et ii) les membranes ayant un effet catalytique, soit intrinsèque, soit parce qu'elles servent de support à une phase active. Les extracteurs et les distributeurs sont en général du premier type, les contacteurs sont toujours du deuxième.

Exemples d'application des RCM

On pourra trouver dans la référence [17] d'autres exemples. Ceux cités ici sont tirés de travaux effectués au laboratoire.

Extracteur : déshydrogénation de l'isobutane en isobutène [20]
Le RCM associe une membrane zéolithique, préparée par synthèse de zéolithe MFI dans les pores d'un support tubulaire d'alumine macroporeuse (SCT USF) et un catalyseur bimétallique à base de platine, placé en lit fixe à l'intérieur du tube. Du fait des faibles diffusivités de l'isobutane et de l'isobutène dans les pores de la zéolithe comparées à celle de l'hydrogène, ce dernier, formé lors de la réaction, est extrait sélectivement hors du tube membranaire. Il en résulte (*figure 6*) un gain de rendement par rapport au réacteur conventionnel qui, en fonction des conditions opératoires, peut atteindre un facteur 4. Ce réacteur a été modélisé en prenant en compte le mécanisme cinétique de la catalyse et l'hydrodynamique des échanges transmembranaires [21].

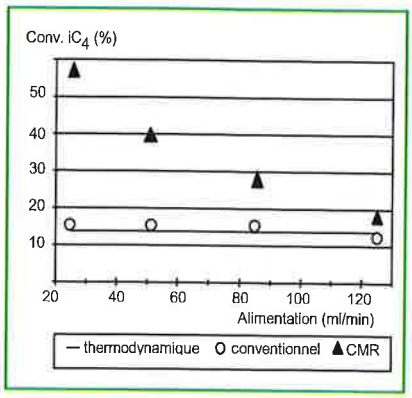


Figure 6 - Comparaison RCM extracteur et réacteur conventionnel pour la déshydrogénation de l'isobutane.

Distributeur : déshydrogénation oxydante du propane [18]
Le RCM associe le même type de membrane MFI que dans l'exemple précédent, mais qui va maintenant jouer un rôle de distribution d'oxygène pour un lit fixe de catalyseur oxyde mixte VMgO. La *figure 7* montre que ce mode de fonctionnement conduit à un rendement en propène supérieur à celui du réacteur conventionnel, mesuré en co-alimentant oxygène et propane. Cependant, le principe du mode distributeur peut entraîner, le long du lit catalytique, un changement dans le degré d'oxydation du catalyseur, du fait de la variation du rapport O_2 (distribué)/hydrocarbure (consommé) le long de cet axe. Cela peut amener à la mise au point de catalyseurs spécifiquement adaptés aux RCM [22].

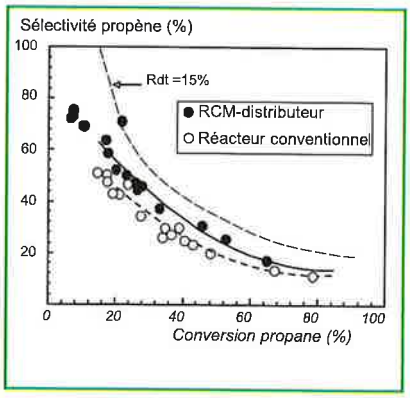


Figure 7 - Comparaison RCM distributeur et réacteur conventionnel pour la déshydrogénation oxydante du propane.

Contacteur interfacial : hydrogénation du nitrobenzène [23]
La membrane sert ici de support à la phase active. Il s'agit d'une couche d'alumine mésoporeuse, obtenue par voie sol-gel sur un support tubulaire macroporeux du type de celui décrit plus haut. Le dépôt du catalyseur (platine) se fait par imprégnation anionique et est limité à la couche mésoporeuse. Différents paramètres (taille des pores de la couche d'alumine contenant le platine, mode d'alimentation du RCM en réactifs gaz et liquide, différence de pression transmembranaire...) ont permis de préciser les conditions optimales de fonctionnement. Il a été montré que le réactif hydrogène n'était plus limitant sur le plan de la cinétique chimique (ordre nul par rapport H_2), contrairement à ce qui est généralement observé en catalyse gaz-liquide-solide conventionnelle, où le réactif gazeux contrôle le plus souvent la performance globale du réacteur (*figure 8*).
Un paramètre crucial dans les contacteurs est le contrôle de la position de l'interface gaz-liquide dans la couche active. Outre la taille des pores et le gradient de pression

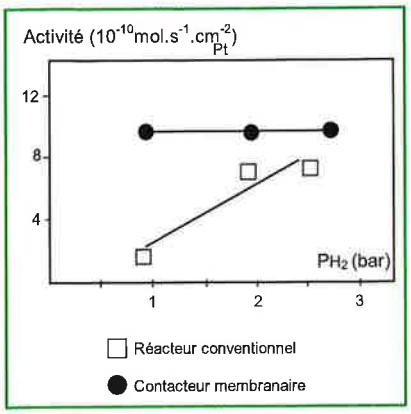


Figure 8 - Comparaison RCM contacteur interfacial et réacteur conventionnel pour l'hydrogénation du nitrobenzène.

transmembranaire, la nature de l'interaction entre le liquide et la surface des pores semble un facteur déterminant.

L'avenir des RCM

A l'heure actuelle, il n'existe pas d'application des RCM à l'échelle industrielle. Outre les problèmes de performance (perméation, sélectivité, stabilité), le coût des membranes inorganiques (et des connections céramique-métal) et les risques associés à leur rupture possible pourraient limiter leur mise en œuvre dans les applications nécessitant de grandes surfaces membranaires. Par contre, la situation pourrait être plus favorable pour des installations de faible taille, et particulièrement pour celles conduisant à des produits à forte valeur ajoutée. Une autre possibilité serait l'addition de membranes au sein de procédés existant, sans que les installations soient modifiées de manière importante. Un élément qui pourrait certainement favoriser le développement des RCM serait la mise en œuvre à l'échelle industrielle de membranes inorganiques pour les applications en séparation gaz. Cela devrait en effet jouer sur leur coût et conduirait à des progrès d'ordre technique en terme de performances des matériaux et de maîtrise de leur utilisation.

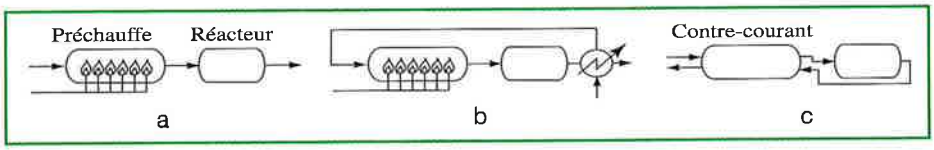


Figure 9 - Dispositifs d'épuration : a) avec préchauffage simple ; b) préchauffage et récupération ; c) récupération par un échangeur à contre-courant.

Le réacteur catalytique à « inversion de flux »

L'épuration d'air contenant des composés organiques volatils (COV) non halogénés, tels que des xylènes (constituants de peintures et solvants industriels), s'effectue par simple combustion. Pour de l'air chargé de vapeurs de solvants, la concentration en COV est généralement faible (< 1 g d'équivalent carbone/m^3 d'air), ce qui constitue un handicap que la catalyse permet de contourner partiellement. Toutefois, il faut amener l'air à une température suffisante (~ 200 à 300 °C) pour amorcer la réaction de combustion. La chaleur que cette dernière dégage équivaut au mieux à réchauffer l'air de quelques dizaines de degrés Celsius, et si l'air est à température ambiante, l'énergie libérée par la combustion est donc insuffisante pour maintenir des conditions favorables à l'épuration. Comment contourner ce problème ?

La première idée consiste à munir l'épurateur d'un préchauffage (*figure 9a*). Outre son coût énergétique, cette technique conduit à un air épuré qu'il convient de refroidir avant de le restituer à l'environnement. On peut partiellement remédier à ces deux problèmes en préchauffant l'air pollué par le gaz épuré : c'est le principe des techniques dites « récupératives » (*figure 9b*).

La seconde idée relève *a priori* du défi : ne pourrait-on pas amener, par un dispositif adéquat, la température du gaz pollué à la valeur requise par le catalyseur au moyen de la seule chaleur de combustion des polluants, puis ramener la température de l'effluent au voisinage de l'ambiante en un seul appareil ? Une réponse est fournie par l'emploi d'un échangeur thermique à contre-courant (*figure 9c*). Cette technique est néanmoins coûteuse et peut être encombrante, d'où l'intérêt d'un dispositif d'échange thermique plus simple, mais conservant ses performances et intégré au réacteur.

Le réacteur à inversion de flux (*figure 10a*) convient très bien. Il est muni de vannes trois voies à ses deux extrémités. Au moyen d'une horloge, on inverse périodiquement le sens d'écoulement du fluide (parcours représenté alternativement en traits continus et pointillés). En quoi cette inversion est-elle la clé du problème ? Pour répondre à cette nouvelle question, examinons comment se propage le fluide et la chaleur dans le catalyseur. Le fluide s'écoule à une vitesse imposée par le débit à traiter. La chaleur produite est emportée par le fluide, mais elle est aussi stockée, c'est-à-dire « freinée » par le solide, qu'il soit catalytique ou non. De ce fait, la chaleur se propage bien moins rapidement que le fluide, environ 1 000 fois moins vite. Pour une période d'inversion suffisamment courte (quelques dizaines de secondes à plusieurs heures), la chaleur fait essentiellement un mouvement de va-et-vient dans le réacteur, tandis que le gaz traverse globalement l'installation. Ainsi, la chaleur s'accumule-t-elle dans le réacteur et, par conséquent, la température au cœur s'élève-t-elle jusqu'au niveau requis pour la combustion. Il en résulte un profil de température à maximum (*figure 10b*). Ce fonctionnement est analogue à celui du réacteur muni d'un échangeur à contre-courant : les moitiés amont et aval du réacteur jouent alternativement le rôle des deux compartiments de l'échangeur. Le solide quant à lui joue le rôle de « mémoire thermique » qui transfère la chaleur

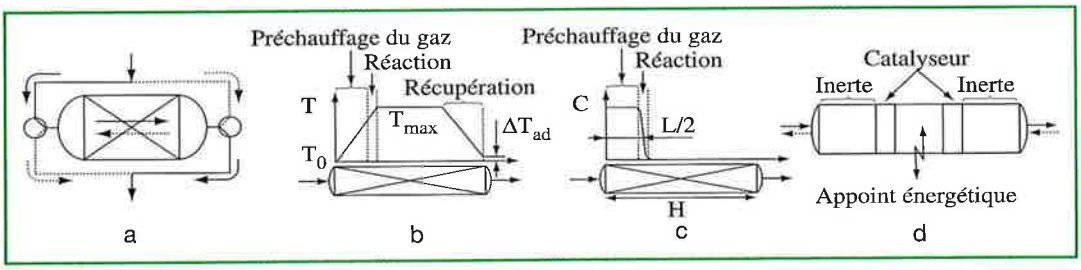


Figure 10 - Principes de fonctionnement du réacteur à inversion de flux : a) réalisation type ; b) profils moyens de température ; c) et de concentration au cours d'une demi-période ; d) système à monolithe inerte de préchauffage. Les profils sont donnés pour l'un des deux sens d'écoulement.

extraite du gaz épuré sortant pendant la première demi-période vers le gaz pollué entrant pendant la seconde demi-période. Pour minimiser la perte de charge dans l'appareil, on préfère employer un monolithe catalytique plutôt qu'un catalyseur granulaire. C'est ce que nous supposerons par la suite. Le profil de température de la *figure 10b* révèle plusieurs caractéristiques significatives :

• Il est symétrique en moyenne sur une période ; ceci provient de la symétrie de l'appareil et de son fonctionnement périodique.

• La température de sortie du gaz est légèrement plus élevée que la température d'entrée T_0. En fonctionnement adiabatique (sans perte thermique), cet écart est égal à l'augmentation de température adiabatique, ΔT_{ad}, déduite du pouvoir calorifique inférieur du gaz.

• L'écart de température maximal est donné par la relation (1).

$$T_{max} - T_0 = \Delta T_{ad}\left(1+\frac{P}{2}\right), \qquad P = Nu\,\frac{2L\varepsilon}{u_v d_h}\,\frac{\lambda_g}{\rho_g c_{pmg}}, \qquad \Delta T_{ad} = \frac{C_0(-\Delta H)}{\rho_g c_{pmg}} \qquad (1)$$

où L/2 est la distance à laquelle la réaction s'amorce (*cf. figure 10*), ε la fraction de surface ouverte du monolithe, d_h le diamètre hydraulique d'un canal, u_v, λ_g, ρ_g, et c_{pmg} la vitesse du gaz, sa conductivité thermique, sa masse volumique et sa capacité calorifique massique, Nu le nombre de Nusselt qui caractérise la cinétique de transfert de chaleur entre le gaz et le solide, C_0 la concentration de polluant et ΔH l'enthalpie de réaction. Ordres de grandeurs typiques : L = 1 m, $d_h = 10^{-3}$ m, $\varepsilon = 0{,}5$, Nu = 3, $\lambda_g/(\rho_g c_{pmg}) = 10^{-5}\ m^2.s^{-1}$, soit P = 30. Pour ΔT_{ad} = 20 °C (environ 0,6 g de xylène par m^3 d'air) et T_0 = 20 °C, on obtient T_{max} = 340 °C. Si on suit le gaz dans le sens de l'écoulement, sa température monte de 20 à 340 °C sur la moitié de l'appareil (50 cm), puis redescend à 40 °C sur la seconde moitié. On a ainsi un gradient thermique global d'environ 600 °C par mètre, ce qui correspond à un échangeur de très bonne qualité. Notons que (1) stipule que le profil de température est linéaire (proportionnalité de P à L).

• La longueur L est inférieure ou égale à la longueur totale H de monolithe. La portion centrale, de longueur H - L, est « inutile » et le profil de température y est plat. Lorsque la concentration C_0 de polluant diminue, ΔT_{ad} diminue aussi selon (1) ; le front de réaction se déplace alors vers le centre de symétrie du réacteur jusqu'à ce que la température d'amorçage de la réaction soit atteinte. Ainsi, la portion de catalyseur de longueur H - L constitue-t-elle une « longueur de garde » qui autorise des réductions de concentration par rapport au point de fonctionnement nominal.

• Dans la partie croissante du profil de température, il convient de distinguer deux zones : tant que la température demeure insuffisante, aucune réaction ne se produit. Le solide ne joue que le rôle d'accumulateur de chaleur et il est inutile qu'il soit catalytique. Lorsque la température est assez élevée, la réaction s'amorce et libère sa chaleur sur une zone de longueur modeste, de l'ordre du centimètre en pratique. Ceci amène naturellement à concevoir le réacteur comme indiqué *figure 10d* : deux monolithes catalytiques de taille réduite sont flanqués de part et d'autre de deux monolithes inertes (bien moins coûteux) et de longueur de l'ordre de L/2.

Arrêtons-nous un moment pour résumer : le réacteur catalytique à inversion de flux intègre l'équivalent d'un échangeur à contre-courant ; c'est donc un réacteur « multifonctionnel ». Il réalise les performances de l'échangeur par une technologie plus simple et bien moins coûteuse puisqu'il ne requiert pas de séparer les fluides. La température d'amorçage de la réaction constitue une borne inférieure à T_{max} ; la relation (1) permet alors de calculer la longueur minimale (H = L) de monolithe nécessaire sur la base de caractéristiques thermiques élémentaires du fluide et de la concentration du polluant. Cette longueur est celle des deux monolithes inertes. Il faut lui ajouter une longueur complémentaire de catalyseur actif dont la taille dépend des fluctuations potentielles de concentrations et de la désactivation comme nous allons le voir. Notons en passant qu'il n'est pas nécessaire de chercher un catalyseur d'autant plus actif que le polluant est plus dilué : il suffit d'allonger les zones inertes pour atteindre la température d'amorçage requise ! En poussant ce raisonnement à l'extrême, le catalyseur devient inutile : avec des monolithes inertes assez longs, on peut atteindre la température d'amorçage thermique de la réaction. Celle-ci étant toutefois nettement plus élevée que la température d'amorçage catalytique, des problèmes de perte thermique et de tenue de matériaux surgissent.

Les propriétés surprenantes du réacteur à inversion de flux ne s'arrêtent pas là. Que se passe-t-il quand le catalyseur se désactive progressivement ? En combustion, la désactivation est souvent d'origine thermique et ce sont les portions de catalyseur qui voient le polluant le plus concentré qui se désactivent le plus rapidement. En se référant à la *figure 10*, ces portions de catalyseur se situent près des extrémités des monolithes inertes. Lorsque la désactivation progresse vers le centre du réacteur, tout se passe comme si on remplaçait progressivement du monolithe catalytique par du monolithe inerte. Tant qu'il reste du catalyseur actif, l'épuration se poursuit car l'allongement de la zone inerte conduit à une augmentation de L et par conséquent de la température T_{max} (*figure 11*). En somme, le réacteur « résiste » à la désactivation. D'une manière générale, le réacteur s'oppose à toute perturbation susceptible de dégrader ses performances. A titre d'exemple, une diminution de concentration en polluant, c'est-à-dire de ΔT_{ad}, conduit à une augmentation de L. Pour autant que la zone catalytique soit « assez longue », la température d'amorçage est atteinte et le gaz est épuré.

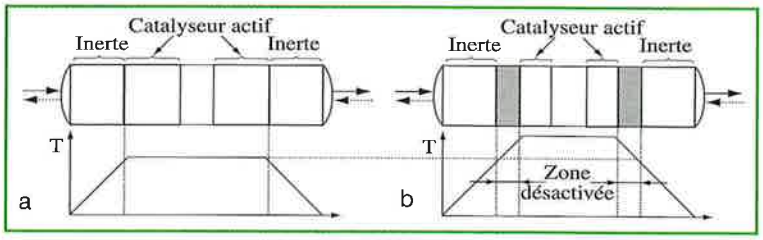


Figure 11 - Effet de la désactivation. a) catalyseur neuf ; b) catalyseur désactivé (zones grisées).

Toute rose a ses épines ! Le raisonnement précédent amène à se demander ce qu'il advient si la zone catalytique n'est pas « assez longue » (H ≤ L). Dans ce cas, la température d'amorçage n'étant pas atteinte, l'épuration ne s'opère plus, il n'y a plus de chaleur dégagée, donc plus de chaleur stockée, et le réacteur « s'éteint ». C'est le comportement typique d'un « réacteur-échangeur », qu'il soit à inversion de flux ou non. Cette caractéristique requiert de munir l'appareil d'un appoint d'énergie au cœur (*figure 10d*) pour remédier à

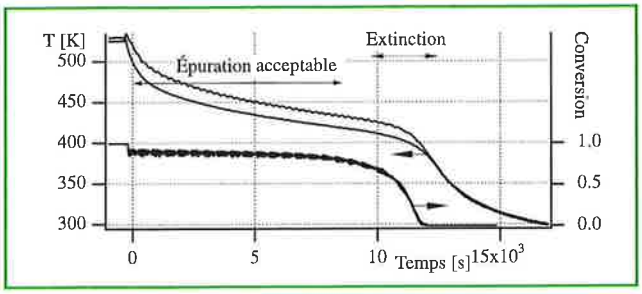


Figure 12 - Conversion et températures minimale et maximale (au cours d'une période) à l'interface monolithes catalytiques et inertes lors d'une forte réduction de concentration.

un défaut temporaire de polluant, et aussi pour démarrer l'appareil. Un appoint d'air frais doit aussi être envisagé pour remédier à une concentration excessive et temporaire de polluant qui pourrait être néfaste au catalyseur. A titre d'exemple, si ΔT_{ad} passe de 20 à 50 °C dans l'équation (1), T_{max} atteint 800 °C, ce qui peut être critique pour le catalyseur.

Les « incidents » que nous venons de décrire tempèrent l'enthousiasme que peut susciter le réacteur à inversion de flux. Il reste néanmoins une dernière question à laquelle il convient de répondre : en cas d'incident, de combien de temps dispose-t-on pour réagir ? La *figure 12* illustre une extinction délibérée, initiée en t = 0 par une réduction de concentration sur un réacteur traitant 100 $m^3.h^{-1}$ d'air pollué par du xylène. On constate que la température réagit immédiatement à la réduction de concentration. L'épuration demeure en revanche satisfaisante pendant environ deux heures. Cette « résistance » à l'extinction résulte de la « mémoire » thermique du réacteur : si la chaleur dégagée par la réaction à faible concentration est insuffisante, celle stockée au préalable dans le solide demeure disponible, et elle laisse le temps de réagir. Ceci permet de traiter un gaz de composition très fluctuante comme celle d'un atelier de peinture automobile où les robots arrêtent la projection de peinture à chaque changement de véhicule. De manière symétrique, l'effet d'une surconcentration temporaire, et donc d'une surchauffe dangereuse du catalyseur, est réduit par le stockage de l'excès de chaleur dans le solide. Les avantages que procurent cette « dynamique lente » ont toutefois un prix : le temps de démarrage du procédé est du même ordre de grandeur que le temps de réponse, c'est-à-dire plusieurs heures.

Conclusion

Nous venons de décrire sommairement les propriétés les plus simples du réacteur à inversion de flux. Il possède bien d'autres propriétés intéressantes dans la pratique, comme le lecteur intéressé pourra s'en convaincre [24-26]. En épuration d'air, il faut environ 2 litres de monolithe pour traiter 100 $m^3.h^{-1}$, et environ 15 % du monolithe doit être catalytique ; un appareil « clé en main » pour un atelier de PME (teinturerie, garage de proximité) pourrait avoir un volume de moins de 1 m^3. Les vannes d'inversion et le comportement non stationnaire périodique du réacteur paraissent néanmoins suspects à certains utilisateurs potentiels. Qu'ils se rassurent : les soupapes du moteur de leur automobile assurent l'inversion du sens d'écoulement du gaz de 20 à 70 fois par seconde et pendant plusieurs années. Le réacteur à inversion de flux ne requiert que des périodes de 30 s à plusieurs heures selon l'application. La technologie éprouvée des soupapes permet d'envisager des siècles de cycles d'inversion…

Références

[1] Haggin J., *C&EN*, 03/04/**1995**, p. 20.
[2] *Handelsblatt*, 08/11/**2000**.
[3] Satterfield C.N., *Heterogeneous catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGrawHill, New York, **1991**.
[4] Schmidt L.D., Huff M., Bharadwaj S.S., *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, *49*, p. 3981.
[5] Bodke A., Olschke D., Schmidt L.D., Ranzi E., *Science*, **1999**, *285*, p. 712.
[6] Fathi M., Monnet F., Schuurman Y., Holmen A., Mirodatos C., *J. Catal.*, **2000**, *190*, p. 439.
[7] Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H., *Microreators*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
[8] Tonkovich A.L.Y., Jimenez D.M., Zilka J.L., LaMont M., Wang Y., Wegeng R.S., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*, p. 2947.
[9] Kiwi-Minsker L., Yuranov L, Holler V., Renken A., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, p. 4785.
[10] Campbell D.L., Martin H.I., Murphree E.V., Tyson C.W., brevet américain 2,451,804, **1948**.
[11] Dry M.E., *Catalysis Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (éds), Springer Verlag Berlin, **1981**, vol *I*, p. 159.
[12] Bordes-Richard E., article dans ce même numéro.
[13] Contractor R.M., Bergna H.E., Horowitz H.S., Blackstone C.M., Chowdry U., Sleight A.W., *Surface Science and Catalysis*, J.M. Ward éd., Elsevier Amsterdam, **1987**, *38*, p. 645.
[14] Contractor R.M., Anderson M.W., Campos D., Hecquet G., Kotwica R., Pham C., Simon M., brevet mondial **99**/03809, DuPont-Elf Atochem.
[15] Bordes E., Contractor R.M., *Topics Catal.*, **1996**, *3*, p. 365 ; Bordes E., *C.R. Acad. Sci. Paris*, Série *IIc*, **2000**, *3*, p. 725.
[16] Wood B.J., Wise H., *J. Catal.*, **1966**, *5*, p. 135.
[17] Dalmon J-A., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, Knözinger, Weitkamp (éds), VCH, **1997**, chapitre *9.3*, p. 1387.
[18] Mota S., Miachon S., Volta J.-C., Dalmon J.-A., *Catal. Today*, **2001**, *67*, p. 169.
[19] Caro J., Noack M., Kölsch P., Schäfer R., *Micro and Mesoporous Mat.*, **2000**, *38*, p. 3.
[20] Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.-A., *Catal. Today*, **2001**, *67*, p. 177.
[21] Casanave D., Ciavarella P., Fiaty K., Dalmon J.-A., *Chem. Eng. Sc.*, **1999**, *54*, p. 2807.
[22] Mota S., Volta J.-C., Vorbeck G., Dalmon J.-A., *J. Catal.*, **2000**, *193*, p. 319.
[23] Peureux J., Torres M., Mozzanega H., Giroir-Fendler A., Dalmon J.-A., *Catal. Today*, **1995**, *25*, p. 409.
[24] Matros Y.S., Bunimovich G.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, *38*, p. 1.
[25] Nieken U., Kolios G., Eigenberger G., *Catal. Today*, **1994**, *20*, p. 335.
[26] Ramdani K., Pontier R., Schweich D., *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*, p. 1531.

E. Bordes-Richard

D. Vanhove

S. Miachon

C. Mirodatos

J.-A. Dalmon

D. Schweich

Élisabeth Bordes-Richard
est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille[1].

Dominique Vanhove
est professeur à l'École Centrale de Lille[1].

Yves Schuurman et **Sylvain Miachon**
sont chargés de recherche CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse[2].

Claude Mirodatos et **Jean-Alain Dalmon**
y sont directeurs de recherche CNRS[2].

Daniel Schweich
est directeur de recherche au Laboratoire de génie des procédés catalytiques à l'ESCPE[3].

[1] UPRESA 8010, USTL-ENSCL-ECL, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
E-mails : Elisabeth.Bordes@ensc-lille.fr ; Dominique.Vanhove@ec-lille.fr

[2] 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.
E-mails : Schuurman@catalyse.univ-lyon1.fr ; Mirodatos@catalyse.univ-lyon1.fr ; Miachon@catalyse.univ-lyon1.fr ; Dalmon@catalyse.univ-lyon1.fr
http://catalyse.univ-lyon1.fr

[3] 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex.
E-mail : dsw@lobivia.cpe.fr

Mensuel
numéro
5-6
Mai-Juin 2002

l'actualité chimique

Quoi de neuf en catalyse ?

En collaboration avec
l'Institut Français
du Pétrole

sfc
société
française
de chimie

Édité par la Société Française de Chimie - ISSN 0151 9093

Catalyse hétérogène et chimie fine

Joël Barrault, Yannick Pouilloux, Patrice Marécot, Daniel Duprez et Michel Guisnet

Summary **Heterogeneous catalysis and fine chemistry**
Biomass products like vegetable oils and by-products after their extraction can now be used as raw materials to manufacture fine chemicals by heterogeneous catalytic processes. Multifunctionnal heterogeneous catalysts are needed, in which not only the properties of the active sites must be controlled but also their porosity, because of the large size and various polarities of the molecules, and their stability when facing unusual media (water, ammoniac, etc.). Several types of chemio-, regio-, enantioselective reactions are considered, like hydrogenation, esterification, acid catalysis on zeolites, etc., for manufacturing of various products.

Mots-clés **Valorisation des agroressources, hydrogénation sélective, catalyse acide, chimie fine.**
Key-words **Biomass, selective hydrogenation, acid catalysis, fine chemicals.**

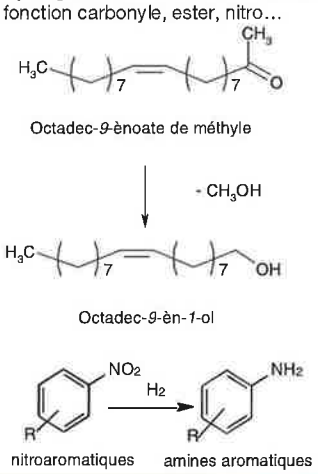
Le présent article aurait dû s'insérer dans le chapitre « Aspects appliqués : les procédés industriels » du numéro spécial *Quoi de neuf en catalyse ?* de mai-juin 2002. Pourtant rédigé dans les temps, un fâcheux concours de circonstances l'a malheureusement fait disparaître.
La rédaction, consciente du préjudice causé, est confuse de cet incident et s'en excuse vivement auprès des auteurs, issus du Laboratoire de Catalyse en chimie organique dirigé par Daniel Duprez, des coordinateurs et de la division Catalyse qui ont mené à bien ce projet, et des lecteurs.

Dans un dossier récent concernant le développement de la catalyse, on trouve l'analyse suivante : « La catalyse est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre et performante. Sans être consommé, un catalyseur est un moyen d'accéder à de nouvelles structures, d'améliorer la productivité des installations, de diminuer les consommations de matières premières et d'énergie, de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant les sous-produits ou en traitant des émissions et rejets divers. De fait, 80 % des réactions mises en œuvre industriellement utilisent des

Objectifs de la chimie fine : Synthèse sélective mettant en jeu une ou plusieurs étapes catalytiques

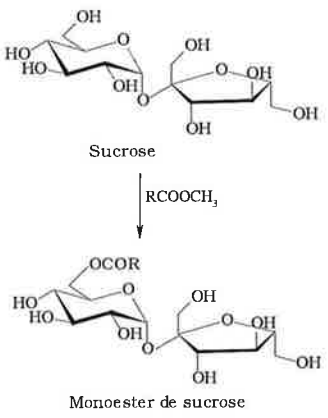
Chemiosélective

Hydrogénation sélective d'une fonction carbonyle, ester, nitro...



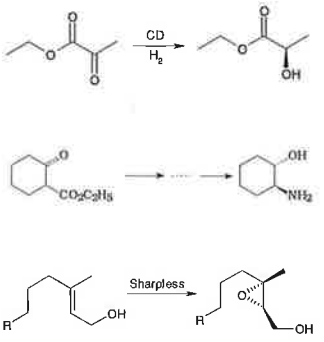
Régiosélective

Réaction d'une seule fonction d'une molécule polyfonctionnelle, exemple de l'estérification des sucres [2].



Énantiosélective

Introduction d'un ou plusieurs centres chiraux dans une molécule en utilisant des catalyseurs chiraux.



catalyseurs. Le cabinet britannique Frost & Sullivan, qui a publié une étude en 1998 [1], évalue le marché européen des catalyseurs à 3,7 milliards de dollars de CA en 1998. Au rythme de 4 % de croissance par an, il devrait s'établir à presque 5 milliards de dollars à l'horizon 2005. La catalyse en chimie – des grands intermédiaires à la chimie fine – représente environ le quart du marché. Les autres débouchés sont l'automobile et les polymères, ainsi que le raffinage et l'environnement, considérés aujourd'hui comme les marchés les plus dynamiques. »

Dans le domaine de la chimie fine, incluant les réactions au départ de la biomasse, il est généralement admis que 80 % des réactions seraient encore de type stœchiométrique de sorte que les spécialistes du domaine prévoient pour les prochaines années :

- une attention particulière pour les réactions économes en réactifs et en énergie et permettant d'aboutir à des procédés totalement sélectifs (100 %) sans formation de déchets,
- un développement plus important de la catalyse et de la biocatalyse (i.e. enzymes immobilisées),
- l'intégration significative de la catalyse chirale dans les procédés industriels pour l'obtention d'énantiomères (selon Frost & Sullivan, dans un marché pharmaceutique d'environ 305 milliards d'euros, le marché des molécules chirales serait d'environ 100 milliards d'euros [1]). Il faut donc penser également à utiliser le « pool chiral naturel » pour l'obtention directe i) des molécules recherchées, ou ii) de réactifs intermédiaires déjà chiraux.

Encore récemment, les catalyseurs (solides en particulier) résultant des connaissances acquises dans le domaine de la pétrochimie ne pouvaient pas être utilisés pour de telles réactions en raison de leur faible sélectivité. La prise en compte du développement de la chimie fine, le renouveau de la synthèse organique, l'association de la chimie de coordination, de la modélisation, de la chimie supramoléculaire, voire plus récemment de la chimie combinatoire, permettent maintenant d'envisager la synthèse de nouveaux catalyseurs bien plus performants et une sélectivité fortement accrue dans beaucoup de ces réactions complexes.

Chimie des agroressources

L'épuisement inéluctable des réserves de carbone fossile et la prise en compte de nombreux problèmes liés à la protection de l'environnement ont conduit à un regain d'intérêt pour les matières premières renouvelables, d'autant que celles-ci contiennent déjà des « motifs » complexes fort importants et dont la synthèse totale est coûteuse. Actuellement, moins de 10 % de la production d'huiles végétales sont utilisées à des fins non alimentaires.

A partir des huiles végétales extraites de nombreuses plantes facilement cultivables (soja, colza, tournesol, palme, olive...) et des produits dits minoritaires résultant de leur extraction, quelques exemples vont montrer l'intérêt d'associer catalyse, en particulier la catalyse hétérogène, et chimie fine.

L'utilisation de ces composés comme réactifs pour l'obtention sélective d'intermédiaires de synthèse ou de produits finis (amines, amides, alcools, éthers, esters...) nécessite la conception de catalyseurs souvent multifonctionnels pour lesquels le contrôle de l'affinité électronique des centres réactionnels, leur distribution, leur densité et leur localisation vont permettre d'orienter la sélectivité de la réaction. En outre, la maîtrise de la porosité de ces matériaux, en particulier de la mésoporosité, est spécialement importante pour ces réactifs et produits, particulièrement polaires et encombrés. Enfin, les catalyseurs doivent être stables dans ces milieux polaires et en présence de réactifs plutôt inhabituels en catalyse hétérogène : l'eau, l'ammoniac...

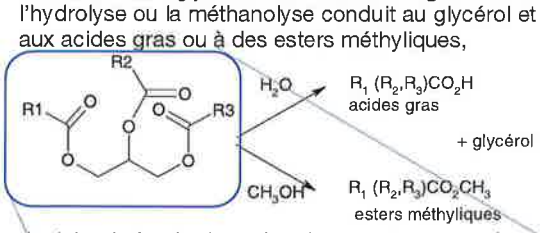
Quelques exemples sont donnés ci-après.

Synthèse d'amines grasses substituées (figure 1)

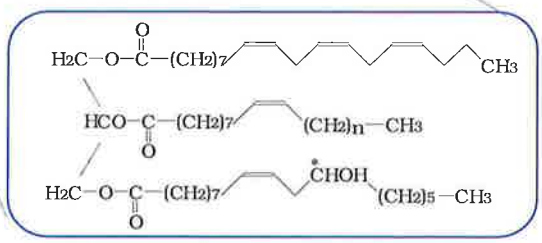
Les amines aliphatiques appelées « amines grasses » regroupent toutes les amines primaires (R_1NH_2), secondaires (R_1R_2NH) et tertiaires ($R_1R_2R_3N$) où l'un des groupements ($R_1R_2R_3$) possède une chaîne hydrocarbonée comportant de 8 à 22 atomes de carbone (acides gras). Elles sont essentiellement utilisées comme intermédiaires dans la préparation des sels d'ammonium quaternaires ($R_3N^+X^-$),

Principaux composants d'une huile végétale

Triesters de glycérol et d'acides gras dont l'hydrolyse ou la méthanolyse conduit au glycérol et aux acides gras ou à des esters méthyliques,



dont la chaîne hydrocarbonée peut être complexe et à l'origine de nombreuses réactions :



Les catalyseurs de ces réactions sont en général des acides ou des bases homogènes, même si parfois des solides sont revendiqués (ils sont partiellement solubles dans le mélange réactionnel).

Cette réaction de transestérification et de préparation d'esters méthyliques a été développée pour obtenir des additifs aux carburants.

A côté des triglycérides et du glycérol, d'autres composés appelés constituants mineurs : phosphatides, cérides, insaponifiables (ex : stérols), chlorophylles... sont également importants pour la chimie fine.

Caractéristiques :

- polyinsaturation cis
- isomérie naturelle cis
- longueur de chaîne ≥ 8 carbones
- multifonctionnalité de la chaîne carbonée
- centres chiraux

agents tensioactifs bien connus. Parmi celles-ci, les méthylalkylamines sont particulièrement importantes. Elles s'obtiennent en deux étapes à partir d'acides gras : a) formation du nitrile et b) alkylation et méthylation en présence d'hydrogène (voir *figure 1*).

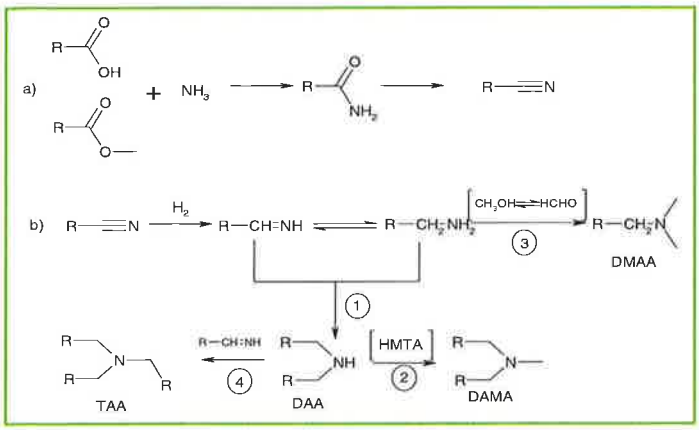


Figure 1 - Préparation d'amines grasses substituées.

Cette deuxième étape (et particulièrement les étapes 2, 3 et 4), dont la sélectivité était à l'origine plus difficile à contrôler, est maintenant réalisée en présence de catalyseur à base de cuivre ou de nickel lorsque la méthylation est effectuée par le méthanol ou l'HMTA (hexaméthylènetétramine) respectivement, avec des rendements de l'ordre de 80 % quelle que soit l'amine souhaitée [3].

Préparation d'alcools gras insaturés (figure 2)

L'hydrogénolyse sélective d'esters méthyliques insaturés en alcools insaturés correspondants nécessite la maîtrise de la chimiosélectivité car les liaisons oléfiniques sont thermodynamiquement plus faciles à hydrogéner (voir hydrogénation). Dans le cas des esters gras tels que l'oléate de méthyle (octadéc-9-ènoate de méthyle), il a été montré que la sélectivité en alcool insaturé (octadéc-9-énol) était obtenue en présence de catalyseurs Ru (Co)-Sn supportés (rendement ≥ 80 %). Cependant, ce résultat dépend grandement d'une réaction de transestérification, par exemple entre l'oléate de méthyle et l'alcool oléique primaire, qui permet d'éviter la formation de l'ester saturé [4]. Le contrôle de ces réactions résulte d'une distribution appropriée des centres hydrogénants et basiques à la surface du catalyseur.

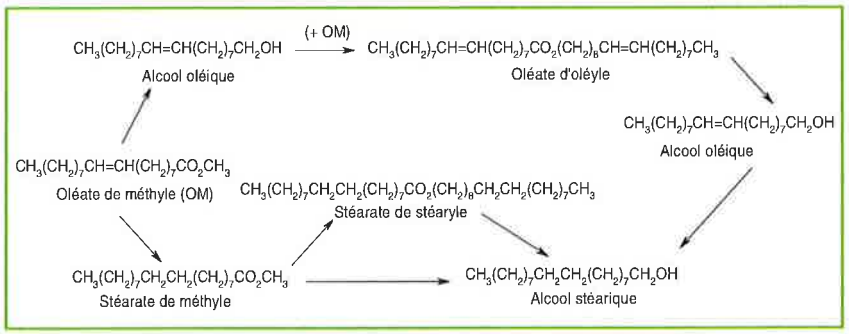


Figure 2 - Préparation d'alcools gras insaturés.

Réactivité d'esters gras en présence d'alkanolamines (figure 3)

Cette réaction est particulièrement intéressante car elle permet d'envisager la synthèse soit d'esteramines, soit d'amides fonctionnalisés. Selon la nature des substituants R_1, R_2 et R_3,

a) les esteramines peuvent être des esterquats et alors des substituants à certains sels d'ammonium quaternaires reconnus comme nocifs pour l'environnement,

b) les amides peuvent être des analogues de céramides et trouver des applications dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et alimentaire.

La conception et la préparation de catalyseurs solides appropriés permettent d'orienter très sélectivement la réaction et d'obtenir le ou les produits désirés, voire des produits *a priori* inattendus comme des oxazolines.

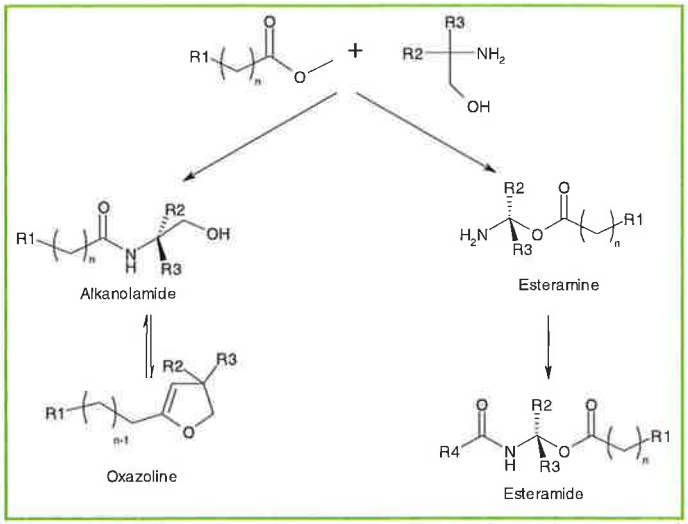


Figure 3 - Réactivité d'esters gras en présence d'alkanolamines.

Transformations sélectives du glycérol (figure 4)

Le glycérol est un coproduit résultant de la 1ère étape d'hydrolyse ou de méthanolyse des triglycérides (voir ci-dessus) qui peut être source de monoglycérides, de polyglycérols et d'esters de polyglycérols. Ces composés possèdent de nombreuses applications dans les industries agroalimentaires, des cosmétiques, des détergents..., en raison entre autres de la possibilité de contrôle de la balance HLB (balance hydrophile/lipophile) des produits obtenus.

Hydrogénation sur métaux

Les métaux du groupe 8 sont de remarquables catalyseurs d'hydrogénation. Parmi eux, les métaux précieux offrent des avantages par rapport aux métaux non nobles en raison de leur plus grande activité qui permet de travailler à des températures et à des pressions plus basses. Ces conditions de réaction moins sévères conduisent généralement à une meilleure sélectivité et par conséquent à une plus faible production de déchets [5]. Un exemple est le remplacement des catalyseurs au nickel par des catalyseurs au ruthénium en hydrogénation sélective des polyols. Les principaux alcools

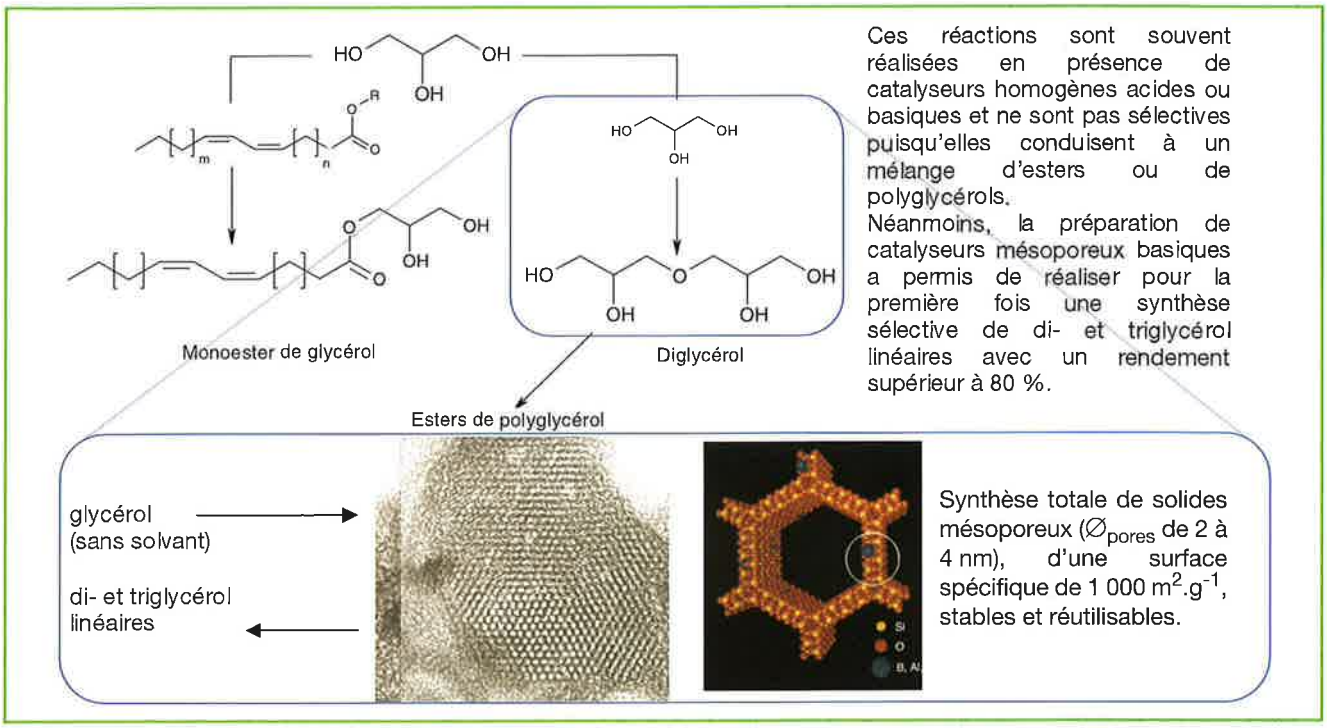


Figure 4 - Estérification et éthérification sélective du glycérol.

obtenus par hydrogénation des sucres sont le sorbitol à partir du glucose, le mannitol à partir du fructose et le xylitol à partir du xylose [6].
Par ailleurs, la sélectivité de la réaction dépend largement de la nature du solvant et plus particulièrement de la solubilité de l'hydrogène dans le solvant qui influe sur le taux de recouvrement en hydrogène du catalyseur. Le solvant peut également avoir un rôle direct sur la sélectivité en modifiant l'équilibre d'adsorption à la surface du métal. Par exemple, lors de l'hydrogénation d'un nitroaromatique, il est possible de limiter la réaction à l'hydroxylamine en utilisant la pyridine comme solvant, cette dernière favorisant la désorption de l'hydroxylamine au fur et à mesure de sa formation (voir *figure 5*).

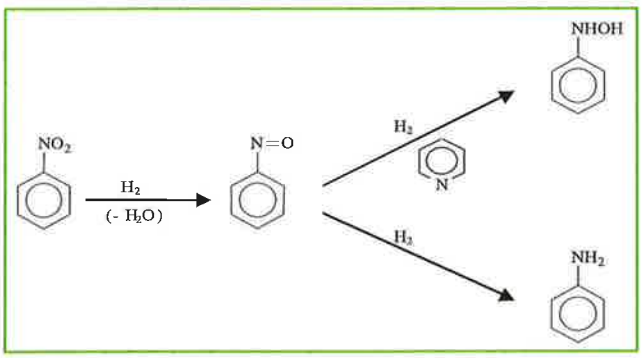


Figure 5 - Hydrogénation du nitrobenzène en hydroxylamine. Rôle du solvant (pyridine).

Quelques exemples de réactions d'hydrogénation

L'hydrogénation sélective des halonitroaromatiques et la semi-hydrogénation des alcynes sont deux exemples classiques d'hydrogénation chimiosélective.

Les halonitroaromatiques sont hydrogénés sélectivement en anilines halogénées, intermédiaires importants dans l'agrochimie, la pharmacie, les teintures et les pigments. Les principaux métaux utilisés sont le platine et le nickel. Ils sont modifiés soit par des ajouts métalliques (Pb, Bi, Ag, Sn, Ge...), soit par addition de bases azotées organiques ou de composés du phosphore et du soufre dans le milieu réactionnel afin de limiter la déshalogénation (*figure 6*).

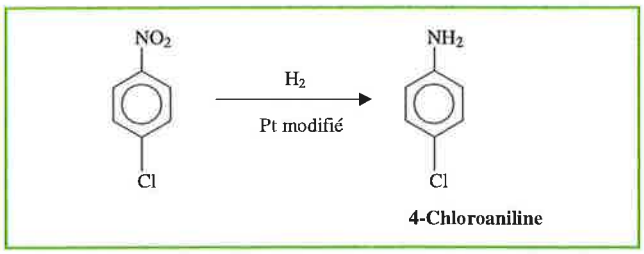


Figure 6.

Les alcynes ont une grande importance en synthèse organique en raison de leur aptitude à former de nouvelles liaisons carbone-carbone par alkylation. Les alcynes mono- et disubstitués sont alors hydrogénés sélectivement en alcènes. Cette méthode a trouvé de nombreuses applications dans la synthèse d'intermédiaires destinés notamment à la fabrication de vitamines. La synthèse du β-carotène, intermédiaire de la vitamine A, fait intervenir ce type d'hydrogénation (*figure 7*). Le meilleur catalyseur pour hydrogéner sélectivement les alcynes en alcènes est le palladium. La forte adsorption de l'alcyne par rapport à l'alcane sur la surface du palladium est la raison principale de la bonne sélectivité observée en présence de ce métal.

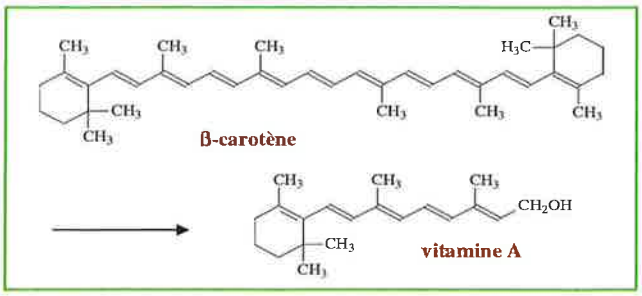


Figure 7.

Hydrogénation des dinitriles en diamines

Les diamines aliphatiques primaires sont des intermédiaires importants dans l'industrie des polymères. Par exemple, la tétraméthylène diamine est un monomère de la fabrication du polyamide 4,4 alors que la méthylpentaméthylène diamine est utilisée pour les thermoplastiques. De même, l'hexaméthylène diamine intervient dans deux productions industrielles importantes : le nylon 6,6 par copolymérisation avec l'acide adipique et les isocyanates par réaction avec le phosgène. Les isocyanates sont des intermédiaires dans l'industrie de la peinture.

La voie principale pour obtenir les diamines est l'hydrogénation des dinitriles correspondants, généralement en présence d'un catalyseur nickel de Raney. Cependant, de nombreux produits secondaires peuvent se former, notamment par cyclisation. Une autre voie possible est de partir d'un nitrile ayant une fonction cétone : par exemple, la réduction de l'isophoronenitrile en présence d'ammoniac et d'hydrogène sur un catalyseur métallique (nickel Raney, cobalt Raney) conduit à l'isophorone diamine. Cette dernière est utilisée dans le domaine des polyuréthanes, des peintures et des vernis.

Hydrogénation des composés carbonylés α, β insaturés

Les alcools insaturés sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire, la parfumerie et l'industrie pharmaceutique. Cependant, leur obtention par hydrogénation sélective d'aldéhydes α, β insaturés est difficile. En effet, l'hydrogénation des carbonyles α, β insaturés en carbonyles saturés est facile à réaliser, comme l'hydrogénation de la double liaison C=C qui est favorisée d'un point de vue thermodynamique ; d'autre part, les métaux du groupe VIII sont généralement plus actifs en hydrogénation des C=C par rapport aux C=O. En revanche, la modification des métaux du groupe du platine par des ajouts tels que Fe, Co, Ge, Sn..., permet d'orienter la sélectivité de la réaction vers les alcools insaturés. De même, l'addition dans le milieu réactionnel d'ajouts basiques tels que les phosphines, les arsines ou les amines a un effet promoteur sur la formation des alcools insaturés en défavorisant l'adsorption de la double liaison C=C. Un exemple typique est l'hydrogénation du citral en alcools insaturés géraniol + nérol (voir *figure 8*).

Hydrogénation asymétrique

Les principales applications de la catalyse énantiosélective se rencontrent en pharmacie et en agrochimie [5-6]. Ceci résulte du fait que les deux énantiomères d'un composé actif chiral interagissent différemment avec les organismes vivants. Cependant, des systèmes catalytiques hétérogènes

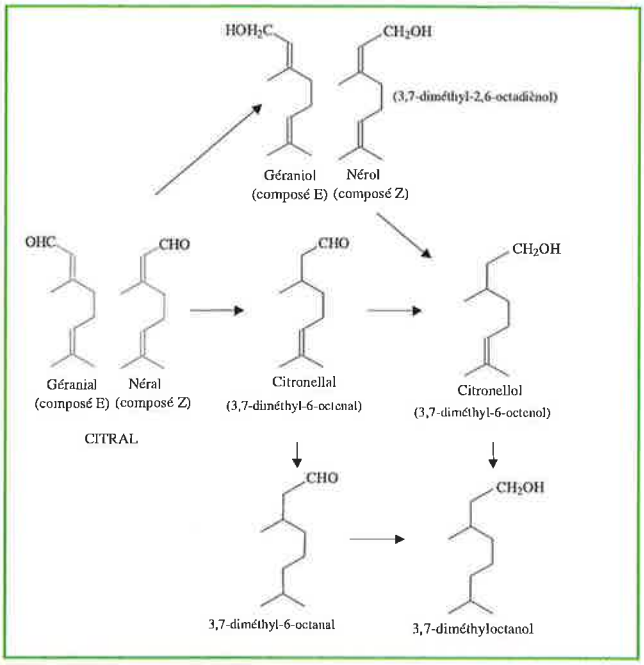
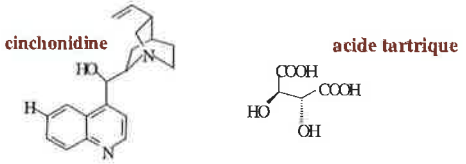


Figure 8 - Hydrogénation du citral.

ont été développés avec succès dans les seuls cas de l'hydrogénation de doubles liaisons C=O fonctionnalisées et de l'époxydation de doubles liaisons C=C fonctionnalisées. Le système catalytique hétérogène énantiosélectif le plus connu est Ni/tartrate/NaBr qui est capable d'hydrogéner les β-cétoesters avec un rendement optique pouvant atteindre 94 %. L'autre système utilisé avec succès est le platine supporté modifié par les alcaloïdes de la famille de la cinchonidine pour l'hydrogénation énantiosélective des α-cétoesters.



Génie de la réaction en hydrogénation

La plupart des réactions d'hydrogénation sont menées en phase liquide dans des réacteurs triphasiques (liquide-gaz-solide). Le réactif et le solvant constituent la phase liquide, l'hydrogène la phase gaz et le catalyseur la phase solide. Les réacteurs sont généralement des autoclaves permettant de travailler à haute pression. Cependant, le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur est mal défini, ce qui peut entraîner des hydrogénations successives des différentes liaisons insaturées ou des groupements fonctionnels conduisant à une perte de sélectivité. En revanche, l'utilisation de réacteurs dynamiques triphasiques permet d'ajuster le temps de contact en contrôlant les débits de gaz et de liquide traversant le lit catalytique. De tels réacteurs sont toutefois encore peu employés dans le domaine de la chimie fine.

Catalyse acide sur zéolithes

En synthèse organique, on utilise encore très couramment comme catalyseurs des acides corrosifs tels que l'acide sulfurique ou $AlCl_3$ qui, n'étant pas régénérables, doivent être

neutralisés avec production d'une quantité importante de sel. Une des méthodes les plus efficaces pour limiter cette pollution serait d'utiliser des catalyseurs acides solides ; ceux-ci, facilement séparables du milieu réactionnel et souvent régénérables, peuvent être utilisés en continu. Les propriétés d'acidité et porosité adaptables à la réaction sélective désirée, qui ont fait le succès des zéolithes en raffinage et pétrochimie, en font aussi des catalyseurs de choix en chimie fine. C'est ce que nous montrons ici pour la synthèse de cétones aromatiques, précurseurs importants de parfums musqués, d'absorbants UV, d'anti-inflammatoires tels que le paracétamol, l'ibuprofène ou le naproxène.
La synthèse de ces cétones est souvent réalisée en utilisant comme agent acylant des chlorures d'acides et comme catalyseurs des acides de Lewis tels que $AlCl_3$ (voir exemple *figure 9*).

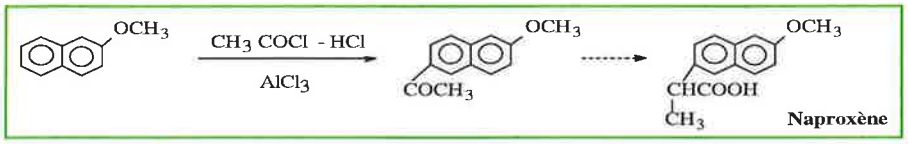


Figure 9.

Les cétones aromatiques formant un complexe 1-1 avec $AlCl_3$, une quantité surstœchiométrique de cet acide doit être utilisée, ce qui a pour conséquence la production finale de 4 moles de sel par mole de cétone produite. Le remplacement d'$AlCl_3$ par un catalyseur acide solide non corrosif régénérable et du chlorure d'acétyle par l'anhydride ou l'acide acétique est donc particulièrement souhaitable. L'intérêt des zéolithes pour la synthèse industrielle sélective de cétones aromatiques a été démontré par Rhône-Poulenc [7]. Deux procédés ont été développés, l'un pour l'acétylation sélective de l'anisole en paraméthoxyacétophénone sur une zéolithe HBEA, l'autre pour celle du vératrole en diméthoxy-3,4 acétophénone sur une zéolithe HFAU.

Acétylation de l'anisole

L'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique a pu être réalisée à 60-90 °C sur une zéolithe HBEA commerciale (rapport Si/Al voisin de 10) (*figure 10*).

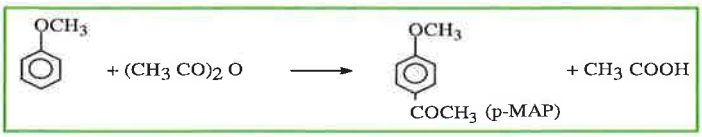


Figure 10.

La formation de p-méthoxyacétophénone (p-MAP) est très sélective, mais le produit lui-même est un inhibiteur de la réaction. La mise en œuvre dans un réacteur continu à lit fixe et à température élevée (90 °C) permet de limiter cet effet inhibiteur [8]. Par ailleurs, un certain nombre de produits lourds secondaires s'accumulent dans la porosité de la zéolithe, contribuant ainsi à sa désactivation. Pour limiter ces réactions secondaires, et par conséquent la désactivation, il suffit d'opérer avec un mélange riche en anisole. Effectivement, avec un mélange de rapport molaire anisole/anhydride acétique de 5, la désactivation devient très lente [8].

Synthèse de l'acétyl-méthoxynaphtalène

L'acétylation du méthoxy-2-naphthalène (2MN) par l'anhydride acétique sur une zéolithe HBEA conduit sélectivement à l'acétyl-2-méthoxynaphthalène, précurseur du naproxène (*figure 11*).
Quelle que soit la polarité du solvant, l'acétylation se fait tout d'abord préférentiellement en position 1, la plus activée, avec formation de l'acétyl-1-méthoxy-2 naphtalène (I). Toutefois, à temps de réaction très long, l'isomère désiré (II) et l'acétyl-1-méthoxy-7 naphtalène (III), qui correspondent aussi à des positions d'acétylation activée, apparaissent aux dépens de l'isomère I. La formation de l'isomère II se fait donc essentiellement par un schéma réactionnel impliquant successivement des étapes d'acétylation et d'isomérisation.
Cependant, l'isomérisation de I en II ne se fait pratiquement pas en absence de 2-MN, ce qui suggère un **mécanisme intermoléculaire d'isomérisation** (transacylation) [9] (*figure 12*).

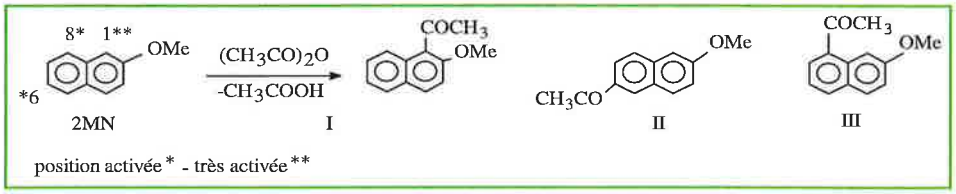


Figure 11.

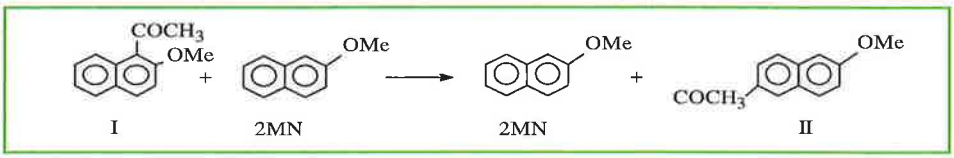


Figure 12.

Utilisations des zéolithes en chimie fine

Les exemples précédents démontrent la possibilité de développement industriel de catalyseurs zéolithiques acides pour des réactions de chimie fine. Ils confirment aussi les problèmes inhérents à ce type de réaction, en particulier la **difficulté de désorption** des pores **des molécules encombrées et polaires** qui sont formées par les réactions de condensation, et la désactivation par dépôts carbonés qui en résulte. Ces problèmes sont moins cruciaux et souvent négligeables dans les réactions de réarrangement et de cyclisation, en phase gaz ou en phase liquide (ex. : réarrangement de Beckmann, isomérisation d'époxydes...), réactions dans lesquelles les catalyseurs zéolithiques pourraient donc jouer un rôle majeur. Dans les réactions de

condensation, l'utilisation de cristaux très petits de zéolithe, la création d'une porosité secondaire importante ou l'utilisation de tamis moléculaires mésoporeux devraient conduire à des catalyseurs de durée de vie suffisante pour des applications en chimie fine.

Références

[1] *Info Chimie Magazine*, **2000**, *414*, p. 55.
[2] Gagnaire J., Cornet A., Bouchu A., Descotes G., Queneau Y., *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, *172*, p. 125.
[3] Barrault J., Pouilloux Y., *Catal. Today*, **1997**, *37*, p. 137.
[4] Pouilloux Y., Barrault J., Catal. Today, **2000**, *22-25*, p. 1.
[5] Blaser H.-U., Studer M., Appl. Catal. A, **1999**, *189*, p. 191.
[6] Dodgson I., in Heterogeneous catalysis and fine chemicals, Stud. Surf. Sci. Catal., **1993**, *78*.
[7] Spagnol M., Gilbert L., Benazzi E., Marcilly C., Patent PCT Int. Appl. WO9, 635, 655 & 656, **1996**.
[8] Rohan D., Canaff C., Fromentin E., Guisnet M., *J. Catal.*, **1998**, *177*, p. 296.
[9] Fromentin E., Coustard J.-M., Guisnet M., *J. Catal.*, **2000**, *190*, p. 433.

J. Barrault

P. Marécot

D. Duprez

Y. Pouilloux

Joël Barrault[1], **Patrice Marécot**[2] et **Daniel Duprez**[3] sont directeurs de recherche CNRS, **Yannick Pouilloux**[4], maître de conférences et **Michel Guisnet**[5], professeur, au Laboratoire de catalyse en chimie organique*.

M. Guisnet

* Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO), UMR CNRS 6503, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. http://labo.univ-poitiers.fr/umr6503/default.html
1 Tél. : 05 49 45 39 99. joel.barrault@univ-poitiers.fr
2 Tél. : 05 49 45 36 98. patrice.marecot@univ-poitiers.fr
3 Tél. : 05 49 45 39 98. daniel.duprez@univ-poitiers.fr
4 Tél. : 05 49 45 35 40. yannick.pouilloux@esip.univ-poitiers.fr
5 Tél. : 05 49 45 39 05. michel.guisnet@univ-poitiers.fr

La modélisation théorique

Un nouvel outil pour la catalyse hétérogène

Philippe Sautet

Summary **Theoretical modeling: a new tool for heterogeneous catalysis**
Heterogeneous catalysis handles complex objects and systems. The reactant must follow several steps for its chemical transformation in the catalyst: diffusion in a porous media, interaction with the catalyst, chemical reaction, desorption and diffusion out of the catalyst structure. Several theoretical approaches can today be proposed in order to model these various processes. Diffusion problems can be tackled by classical molecular dynamics or Monte-Carlo simulations. In recent studies such techniques have been applied to phase transition phenomena in confined porous systems. The detailed atomic structure of the catalyst and the interaction with reactant molecules require quantum methods, allowing a numerical resolution of the Schrödinger equation. New algorithms and codes, based on density functional theory, enable the scientists to accurately model systems with hundreds of atoms, hence opening the way to a realistic modeling of catalytic systems. Several examples are shown, related with catalytic materials or processes: the structure of a deposit of palladium on nickel, the reactions pathways for NO dissociation on metal surfaces, the reactivity of subsurface hydrogen atoms for hydrogenation reaction, and the structure of iron doped polyoxometalates.

Mots-clefs **Catalyse hétérogène, théorie, modélisation, diffusion, chemins de réaction.**
Key-words **Heterogeneous catalysis, theory, modeling, diffusion, reaction pathways.**

La catalyse hétérogène met en jeu des phénomènes multiples d'une grande complexité. Si le principe est simple, accélérer une réaction chimique avec un catalyseur, le réactif va devoir franchir plusieurs obstacles avant d'être transformé dans un système catalytique réel. Tout d'abord, les molécules de réactif doivent rencontrer bien évidemment le catalyseur. En pratique, les particules de catalyseur sont dispersées dans un support poreux à grande surface spécifique. Les molécules doivent donc diffuser dans la structure poreuse afin d'interagir avec le site actif. Un autre obstacle est la structure même du catalyseur qui, dans les conditions de la réaction, est souvent mal connue. Elle conditionne cependant l'interaction de la molécule avec celui-ci. L'étape suivante est au cœur du processus catalytique, puisqu'il s'agit de la réaction à la surface du catalyseur, avec rupture et formation de liaisons chimiques. La hauteur des barrières de réaction est ici le point clef qui contrôle l'efficacité de la catalyse. De multiples espèces sont présentes sur la surface, et leur transformation compétitive règle la cinétique globale. Enfin, les produits formés se détachent du catalyseur et diffusent en retour vers l'extérieur du système poreux. La connaissance détaillée, à l'échelle des molécules et des atomes, de ces processus impliqués en catalyse est un élément indispensable à la compréhension des systèmes catalytiques existants et à la conception de catalyseurs encore plus performants. La modélisation théorique propose des outils pour étudier ces phénomènes et fournit aujourd'hui des réponses de plus en plus précises.

En fonction du problème posé, plusieurs types d'approches théoriques peuvent être mis en œuvre. Les problèmes de diffusion, dans un milieu poreux par exemple, relèvent d'une approche de physico-chimie classique, qui détaille l'évolution des réactifs par dynamique moléculaire ou décrit leur comportement statistique par une simulation dite de Monte-Carlo. Au-delà des problèmes d'adsorption [1] et de diffusion, ces techniques sont aujourd'hui utilisées pour comprendre comment les phénomènes de transition de phase d'un fluide sont modifiés par l'effet de confinement dans les milieux poreux. Les simulations montrent un abaissement de la température critique pour la transition liquide-vapeur, et cette modification du diagramme de phase a des conséquences potentielles notoires sur les processus chimiques au sein de ces milieux poreux. Si la diffusion et le comportement des réactifs sont importants, il en est de même de l'évolution temporelle du catalyseur. Un phénomène particulièrement critique est celui de frittage, lié à l'agglomération des particules catalytiques, car il conditionne la durée de vie du catalyseur. Des modèles ont été développés afin de simuler ces phénomènes de frittage et de comprendre les lois d'évolution des tailles de particules [2].

La structure atomique détaillée du catalyseur et l'interaction avec les molécules de réactif nécessitent la mise en œuvre de méthodes de chimie quantique. Ces approches proposent une résolution numérique de l'équation de Schrödinger, décrivant le comportement quantique des électrons dans un système moléculaire ou solide. Ces méthodes de chimie quantique sont complexes, et quelques années auparavant, elles étaient restreintes à des systèmes comportant un nombre très limité d'atomes (10 au plus). Comment, dans ces conditions, peuvent-elles être appliquées à la description des surfaces de catalyseurs et de leurs interactions avec des molécules de réactif ? Le champ disciplinaire de la catalyse a bénéficié pour cela d'une double avancée méthodologique récente. D'une part, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet maintenant

un traitement moyen des effets de corrélation électronique, avec un effort de calcul nettement réduit par rapport aux méthodes d'interaction de configuration. D'autre part, des algorithmes très efficaces ont été construits, basés sur un développement de la fonction d'onde en ondes planes et sur l'emploi de potentiels effectifs pour décrire les électrons de cœur des atomes [3]. Les codes de calcul les plus performants permettent aujourd'hui de considérer des systèmes contenant plus de cent atomes. Cela ouvre la voie à une description quantique des structures et étapes élémentaires réactives en catalyse. Cette thématique est en particulier développée dans le Groupement de recherche « Dynamique moléculaire *ab initio* appliquée à la catalyse hétérogène » qui réunit depuis cinq ans déjà les efforts du CNRS, de l'Institut Français du Pétrole, de TotalFinaElf et de l'université de Vienne (Autriche).

Un premier apport de ces calculs quantiques est la description de la structure des catalyseurs. Un exemple récent concerne le cas d'un dépôt de palladium sur un substrat de nickel, un système plus actif que le palladium pur pour l'hydrogénation d'alcènes et de diènes. Les calculs montrent que les atomes de palladium, plus gros que ceux de nickel, ne peuvent pas s'empiler avec une croissance en épitaxie, mais que des dislocations périodiques apparaissent, suite à la formation de lacunes à l'interface (voir la *figure 1*) [4]. Une autre conséquence de cette contrainte compressive subie par la couche de palladium est une reconstruction importante de la surface. Les sulfures de métaux de transition, actifs pour l'hydrodésulfuration des produits pétroliers, sont aussi un cas où l'apport de la modélisation est déterminant. Plusieurs terminaisons sont possibles pour la surface du sulfure, présentant une concentration en soufre et une géométrie modifiées. Une avancée récente est de pouvoir prendre en compte dans les calculs, par une approche thermodynamique, les conditions réelles de la catalyse : nature du gaz, pression et température. Ainsi, la stabilité des différentes structures de surface peut être prédite en fonction des conditions lors de la réaction [5-6].

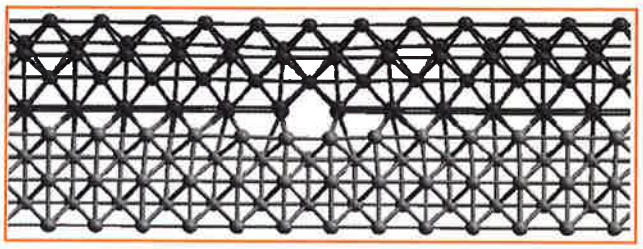


Figure 1 - La structure calculée du dépôt de quatre couches de palladium sur une surface de nickel. Noter la lacune créée à l'interface pour relâcher la contrainte de compression [4].

Comme cela a été souligné plus haut, l'étape au cœur du processus catalytique est la réactivité moléculaire sur le catalyseur. Les calculs quantiques permettent maintenant de décrire les chemins de réaction pour une molécule sur une surface. La *figure 2* présente le cas de la dissociation de NO sur des surfaces de métaux de transition, un exemple important pour la dépollution catalytique des gaz d'échappement des moteurs thermiques. Les états de transition et les barrières d'activation ont été déterminés [7]. Le calcul explique la plus grande activité du rhodium pour cette dissociation de NO par rapport au palladium. En combinaison avec une étude expérimentale, il permet de

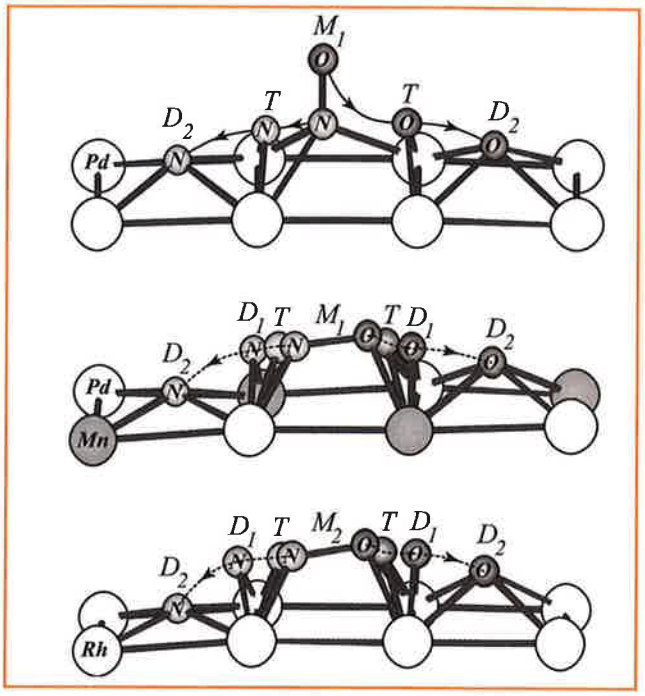


Figure 2 - Les chemins de réactions calculés lors de la dissociation de NO sur un catalyseur palladium, rhodium ou alliage de palladium et manganèse. M correspond à l'état moléculaire initial, T est l'état de transition et D_i sont les états finaux dissociés. Noter la géométrie initiale différente pour la molécule selon le métal [7].

proposer qu'un alliage de palladium et de manganèse est pratiquement aussi actif que le rhodium, et donc un substitut possible à ce métal [8]. Dans des lignes similaires, la barrière d'hydrogénation calculée est réduite pour le dépôt de palladium sur nickel précédemment décrit, par rapport à une surface de palladium pur. Ceci permet d'expliquer l'augmentation de réactivité.

Le calcul quantique permet donc de comprendre comment la réactivité moléculaire dépend de la nature et de la structure du site de surface du catalyseur. Il permet également de comparer la réactivité des diverses espèces sur le catalyseur, comme cela a été réalisé pour la formation d'une liaison C-H sur un fragment CH_3 adsorbé sur Nickel [9]. En effet, un atome d'hydrogène peut occuper deux positions : sur la surface du catalyseur, ou bien à l'intérieur du solide, juste sous le premier plan de surface. Quelle sera alors l'espèce d'hydrogène la plus active pour la formation d'une liaison C-H ? En complément d'une étude expérimentale récente, le calcul quantique des chemins de réactions montre, contrairement à l'intuition directe, que les atomes d'hydrogènes placés sous le plan de surface sont ceux les plus actifs pour la formation de méthane. Dans cette position, l'hydrogène est légèrement déstabilisé en énergie, et l'énergie potentielle ainsi stockée permet de passer plus facilement la barrière pour la formation de la liaison C-H. Il est proposé que l'hydrogène de sous-surface est l'espèce active pour l'hydrogénation sur le nickel dans les conditions de pression de la catalyse (*figure 3*), alors que l'hydrogène de surface n'intervient que dans les conditions modèles dans le vide.

Très récemment, de telles études de chemins réactionnels ont permis la simulation totalement *ab initio* de cinétiques en catalyse hétérogène, ce qui permet de comprendre la relation directe entre la nature ou la structure du catalyseur et l'activité catalytique [10].

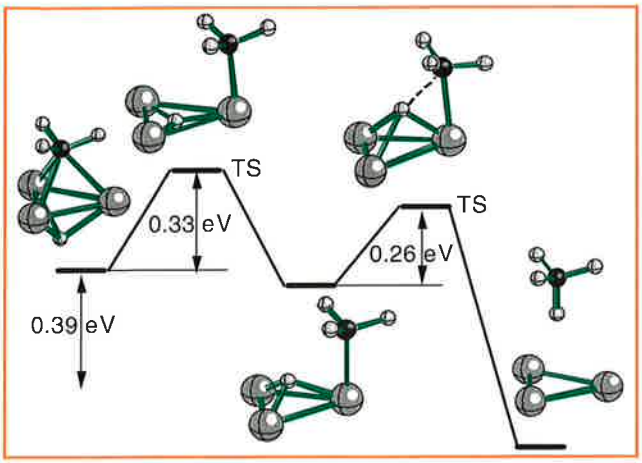


Figure 3 - Le chemin réactionnel calculé pour l'hydrogénation d'un fragment méthyle par un hydrogène de sous-surface d'un catalyseur de nickel [9].

Dans chaque cas, la modélisation va bien au-delà de la simple détermination numérique de chemins et des énergies puisqu'elle permet de comprendre qualitativement les résultats par une étude des orbitales mises en jeu dans les interactions. Cette étape d'analyse en termes chimiques est essentielle afin de pouvoir transposer les résultats à des systèmes voisins et affirmer le caractère prédictif des simulations.

Les matériaux catalytiques oxydes de métaux de transition présentent un degré de complexité supplémentaire car les atomes de surface peuvent montrer des degrés d'oxydation différents. C'est le cas en particulier pour les polyoxométalates, structures importantes en catalyse d'oxydation et en catalyse acide (*figure 4*). Des calculs quantiques ont été employés afin d'analyser les redistributions électroniques dans des polyoxométalates du molybdène dopés par du fer [11]. Il a été montré clairement que le transfert électronique entre le fer et le molybdène n'apparaît que dans la forme hydratée du système. En effet, la coordination de cinq molécules d'eau sur le fer modifie profondément son mode d'interaction avec l'anion et le transfert électronique devient alors possible.

Bien d'autres exemples pourraient être ajoutés ici, comme l'étude des sélectivités de réaction en catalyse, le calcul des déplacements chimiques en RMN du solide, le calcul des fréquences de vibrations pour une molécule adsorbée ou la simulation de dynamique réactionnelle sur une surface métallique. Les applications de la chimie théorique en catalyse sont devenues une thématique très active. La simulation numérique est maintenant un outil à part entière, intégré aux recherches en catalyse hétérogène. Le calcul ne se substitue pas à l'expérience. Il la complète en donnant une information à l'échelle directe des interactions atomiques, très difficile à obtenir uniquement par une étude expérimentale. Cette combinaison nouvelle permet d'approfondir la connaissance fondamentale des processus

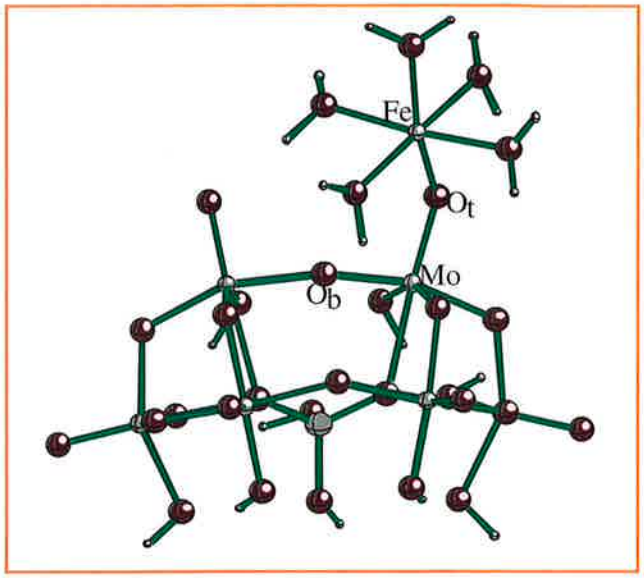


Figure 4 - Structure d'un fragment de polyoxométalate dopé avec du fer en condition hydratée [11].

catalytiques, ouvrant la voie à la conception raisonnée de nouveaux catalyseurs.

Références

[1] Delattre C., Dong W., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, p. 570.
[2] Dudek M.R., Gouyet J.F., Kolb M., *Surf. Sci.*, **1998**, *401*, p. 220.
[3] Voir par exemple Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, p. 11169.
[4] Filhol J.-S., Simon D., Sautet P., *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, p. 85412.
[5] Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H., *J. Catal.*, **2000**, *189*, p. 129.
[6] Cristol S., Paul J.F., Payen E., Bougeard D., Clemendot S., Hutschka F., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 11220.
[7] Loffreda D., Delbecq F., Simon D., Sautet P., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, p. 8101.
[8] Renouprez A.J., Trillat J.-F., Bergeret G., Delichère P., Rousset J.-L., Massardier J., Loffreda D., Simon D., Delbecq F., Sautet P., *J. Catal.*, **2001**, *198*, p. 243.
[9] Ledentu V., Dong W., Sautet P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 1796.
[10] Logadottir A., Rod T.H., Norskov J.K., Hammer B., Dahl S., Jacobsen C.J.H., *J. Catal.*, **2001**, *197*, p. 229.
[11] Borshch S.A., Duclusaud H., Millet J.M.M., *Appl. Catal. A*, **2000**, *200*, p. 103.

Philippe Sautet
est directeur de recherche CNRS, responsable du Groupe « Théorie et modélisation » de l'Institut de Recherches sur la Catalyse* et directeur du Laboratoire de chimie théorique et des matériaux hybrides de l'ENS de Lyon**.

* Institut de Recherches sur la Catalyse, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.
** École Normale Supérieure, 69364 Lyon Cedex 07.
E-mail : sautet@catalyse.univ-lyon1.fr

Une approche « réactivité » de la cinétique des réactions en catalyse

Gérald Djéga-Mariadassou

Summary **Reactivity approach in kinetics of catalytic reactions**
Catalyst design and kinetics of catalytic reactions are presented through a reactivity approach of elementary steps constituting a close sequence called the « catalytic cycle ». The paper will deal with Sabatier's rule, quasi-steady state approximation (QSSA), concept of rate determining step, two-step catalytic reaction, elementary step near or far from equilibrium, turnover rate and method for obtaining a good rate equation for a given global reaction. The compensation effect between rate constants and concentrations of Bodenstein intermediates should open the next step of catalysis progress in determining rate constants.

Mots-clés **Design des catalyseurs, séquence close, irpa, étape déterminant la vitesse (edv), AEQS.**
Key-words **Catalyst design, close sequence, mari, rate determining step (rds), QSSA.**

Les faits marquants de la catalyse actuelle : définition et couplage des différentes fonctions d'un catalyseur

La catalyse, par définition et par essence, est *entièrement* un phénomène cinétique. Quel que soit l'intérêt d'étudier les propriétés physiques et chimiques des espèces impliquées dans les systèmes catalytiques, les résultats de ces études ne concernent la catalyse que s'ils s'adressent à la *vitesse* des processus catalytiques [1].

Le catalyseur : une définition

Un catalyseur transforme des réactifs en produits *recherchés*, grâce à un *cycle ininterrompu et répété d'étapes élémentaires*. Le catalyseur évolue, associé à une séquence d'*intermédiaires réactifs*, jusqu'à la dernière étape du cycle, qui régénère le catalyseur *sous sa forme originale*.
Cette définition s'appuie sur l'application de « l'approximation de l'état quasi-stationnaire » (AEQS). Pendant sa durée de vie, tout catalyseur produit un nombre élevé de molécules par seconde et par site actif : cette quantité est appelée « vitesse de rotation », v_r. C'est l'expression quantitative de l'*activité* du catalyseur, exprimée en [temps]$^{-1}$. Cette quantité permet de comparer efficacement les catalyseurs quels qu'ils soient : hétérogènes, homogènes, enzymatiques...
Le profil d'énergie (*figure 1*) d'un cycle catalytique est riche en renseignements. Si le système suit la courbe 1, la barrière d'énergie pour obtenir l'intermédiaire se termine à un niveau d'énergie trop bas, conduisant à un intermédiaire *trop stable*, et la réaction a besoin d'une énergie trop importante pour continuer. Le profil 2 correspond à un bon catalyseur : l'intermédiaire est stable mais pas trop, et la réaction peut se poursuivre par sa décomposition. *C'est la règle de Sabatier.*
La *catalyse actuelle* est devenue, en s'appuyant sur la science des surfaces, une science à part entière.

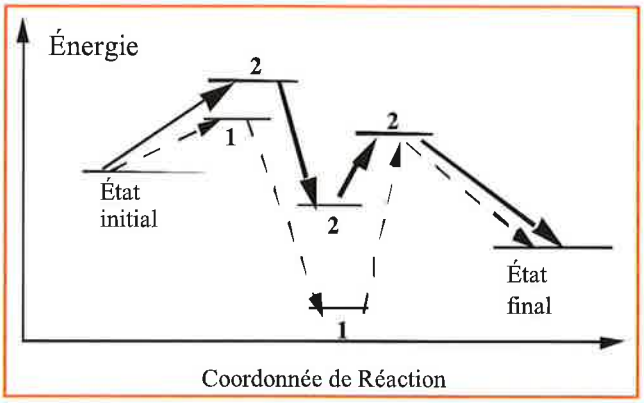


Figure 1 - Énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction. 1 : cas d'un mauvais catalyseur ; 2 : cas d'un bon catalyseur.

Ces 40 dernières années, la cinétique des réactions en catalyse a vu son domaine de compréhension s'étendre fondamentalement, et les théories de Langmuir, Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal, Lindemann, etc., sont devenues des cas particuliers d'une théorie beaucoup plus générale.
Dans les grandes réactions industrielles, qui sont généralement le fruit d'études préliminaires effectuées en laboratoire, un ou plusieurs cycles catalytiques peuvent « tourner ». Ils correspondent à une succession d'étapes élémentaires bien identifiées telles que (dés)-hydrogénation, isomérisation, hydrogénolyse, oxydoréduction, craquage... Ces étapes correspondent à des fonctions bien particulières que le catalyseur doit posséder et mettre en action pour que le cycle tourne.
A partir des réactifs qui entrent dans ce cycle, les transformations chimiques s'effectuent pour aboutir au produit qui sort du cycle (*figure 2*).

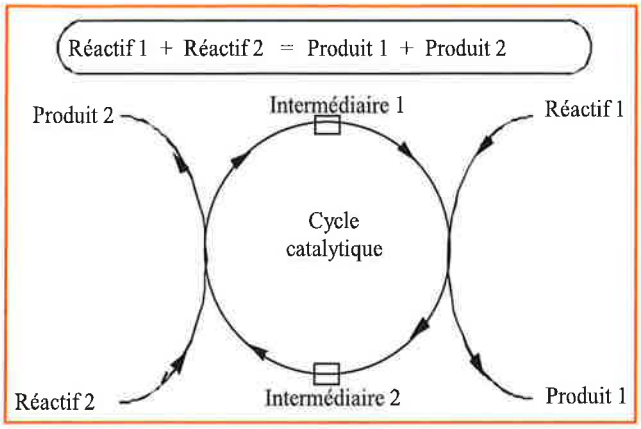


Figure 2 - Exemple de cycle catalytique.

Un catalyseur sera construit afin qu'il présente cet ensemble de fonctions spécifiques. Tout l'art du « design » du solide catalytique reviendra à réunir les sites actifs capables d'assumer ces différentes fonctions. La prévision des fonctions nécessaires pour réaliser la transformation chimique désirée peut s'appuyer, dans certains cas, sur ce que l'on appelle des « mécanismes réactionnels », dans lesquels les sites actifs sont souvent absents. On trouve, en fait, une succession de transformations, élémentaires ou non, qui vont des réactifs aux produits. Un grand nombre de ces mécanismes viennent, par exemple, de la chimie organique.
Dans d'autres cas, pour une réaction donnée, des catalyseurs sont découverts lors d'études fondamentales. Si l'on veut optimiser un catalyseur, il convient de comprendre comment il fonctionne et d'établir, en particulier, la nature des étapes élémentaires qui interviennent dans le cycle. Alors, et seulement après cette compréhension, le design d'un catalyseur optimisé pourra être effectué par une démarche scientifique.

La réaction catalytique : séquence close ou cycle catalytique

Approche « réactivité » de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Les grandes règles de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) peuvent se présenter en cherchant à donner, aux équations mathématiques, une signification chimique liée à la réactivité du système étudié.
Considérons un ensemble d'étapes élémentaires successives, liées entre elles par les intermédiaires réactifs de Bodenstein :

Réactif	→	B	vitesse = v_1
B	→	C	vitesse = v_2
C	→	D	vitesse = v_3
D	→	produit	vitesse = v_4

où B, C, D sont des intermédiaires qui n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction globale : « Réactif = Produit ».
Les *3 règles principales de l'AEQS* sont alors les suivantes :
1. Les concentrations de B, C et D sont très faibles.
2. Pour chaque intermédiaire B, C ou D, on a :
d[Intermédiaire]/dt = 0,
relation qui est généralement utilisée lorsqu'on ne fait que du calcul.

Cette relation traduit « l'état stationnaire », c'est-à-dire l'indépendance par rapport au temps de la variation de la concentration de l'intermédiaire. *Ce qui ne veut pas dire que la concentration de l'intermédiaire soit constante*, car l'AEQS interdit d'intégrer l'équation différentielle précédente. Sinon, cela reviendrait à constater que la concentration du réactif devrait aussi rester constante, ce qui conduirait à une absence de réaction. Il suffit de bien reprendre en détail la démonstration de l'AEQS pour s'en persuader.
3. Il en résulte une égalité des vitesses de toutes les étapes, pour autant qu'elles ne soient prises qu'une seule fois pour retrouver le bilan global (voir la définition du nombre stœchiométrique). On a en effet :

$$d[B]/dt = v_1 - v_2 = 0$$
$$d[C]/dt = v_2 - v_3 = 0$$
$$d[D]/dt = v_3 - v_4 = 0$$

d'où il vient simplement : $v_1 = v_2 = v_3 = v_4$.
Dans le cycle présenté sur la *figure 2*, il existe 2 étapes élémentaires, dont les vitesses sont égales. Le cycle « tourne » avec une vitesse égale à la vitesse de ces étapes, c'est la « vitesse de rotation » définie précédemment.
L'origine de l'égalité des vitesses des étapes élémentaires soumises à l'AEQS repose sur un effet de compensation entre les concentrations et les constantes de vitesse. Pour la séquence précédente, on a :

$v_1 = k_1$[réactif] avec k_1 faible et [réactif] élevé,
$v_2 = k_2$[B] avec k_2 élevé et [B] faible.

Si k_2 est grand, [B] est faible car consommé rapidement ; si k_1 est moyen ou faible, [réactif] reste élevé et l'on peut alors avoir $v_1 = v_2$. Remarquons que si k_2 est moyen ou faible, [B] reste élevé, il apparaît dans le milieu réactionnel au cours de la réaction, et l'on applique alors la cinétique classique des réactions successives.
Afin d'établir une théorie cohérente de la cinétique, il convient de donner quelques définitions internationales, indispensables à l'écriture des étapes élémentaires et à la compréhension de la séquence d'étapes élémentaires constituant le « cycle » catalytique.
Les notations d'étapes élémentaires loin ou proches de l'équilibre doivent être différenciées de l'écriture adoptée généralement en thermodynamique. Une étape élémentaire peut être :
1. loin de l'équilibre, la vitesse inverse, de droite à gauche, étant pratiquement nulle. Il s'agit d'une étape *unidirectionnelle*. Elle sera symbolisée par :
Intermédiaire 1 ⟶ Intermédiaire 2
2. loin de l'équilibre, mais la réaction inverse a une vitesse non négligeable, on a une étape *bidirectionnelle* :
Intermédiaire 1 ⇄ Intermédiaire 2
3. proche de l'équilibre, alors la vitesse directe, de gauche à droite est pratiquement égale à celle de la vitesse inverse, et la vitesse globale est proche de 0 :
Intermédiaire 1 ⇄ Intermédiaire 2
4. La réaction globale entre le réactif et le produit, qui représente le bilan matière sans aucune signification cinétique, s'écrit :
réactif = produit

Cycle catalytique et nombre stœchiométrique σ

Toute réaction catalytique est une séquence close car le cycle catalytique régénère le site actif initial. Considérons, à titre d'illustration, l'oxydation de SO_2 sur un catalyseur au

platine. On peut écrire la séquence catalytique constituée des deux étapes élémentaires suivantes, bidirectionnelles :

$$\begin{array}{lcl} & & \sigma \\ O_2 + 2\,* & \rightleftharpoons & 2\,*O \quad 1 \\ SO_2 + *O & \rightleftharpoons & SO_3 + * \quad 2 \\ \hline 2\,SO_2 + O_2 & = & 2\,SO_3 \end{array}$$

Le nombre stœchiométrique σ est le nombre de fois qu'il faut prendre une étape élémentaire pour retrouver le bilan global. Le site actif régénéré est ici l'atome de platine symbolisé par *.
On peut représenter cette séquence close par le cycle de la *figure 3*. Le cycle doit tenir compte des valeurs des σ afin de vérifier le bilan global.

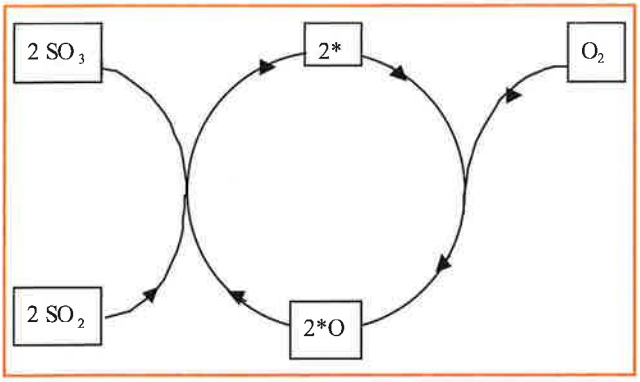


Figure 3 - Cycle catalytique d'oxydation de SO_2 en SO_3 sur du platine.

Approche cinétique des réactions catalytiques

Elle est définie à partir des idées simples suivantes :

1. Toute étude repose sur les courbes « concentration des produits et réactifs en fonction du temps de contact ».
2. De ces courbes, on établit une « cinétique globale » (encore appelée « expérimentale »). Cette cinétique s'appuie sur la cinétique « formelle »,
   a) qui fait le bilan matière entre ce qui entre (réactifs) et ce qui sort (réactifs non consommés + produits) de la réaction,
   b) qui ne prend pas en considération ce qu'il y a dans le réacteur : en particulier, on ne s'occupe pas dans cette étude initiale, de la présence ou de l'absence du catalyseur.
3. En revanche, la présence d'un catalyseur peut modifier de façon drastique l'allure des courbes « concentration-temps de contact ».
En effet, la réaction se déroule à la surface du catalyseur et le lien entre la phase gaz ou liquide – où se mesurent les concentrations accessibles à l'expérimentateur – est constitué par les isothermes d'adsorption-désorption des réactifs ou produits sur les sites actifs.
4. La loi de vitesse, par ailleurs, varie souvent avec le taux de conversion. Cela signifie qu'il existe généralement une loi complexe de 0 à 100 % de conversion, mais qui peut se simplifier selon le taux de conversion et les conditions expérimentales choisies.

Étape déterminant la vitesse, en catalyse : étape « lente » ? Non : étape loin de l'équilibre !

La nature de l'étape déterminant la vitesse (edv)
1. s'il en existe une,
2. qui n'est pas une étape dite « lente »,
3. mais souvent une étape « loin de l'équilibre thermodynamique »,

peut varier avec le taux de conversion, ou avec les conditions expérimentales. Il y a souvent une forte controverse en ce qui concerne la fameuse étape élémentaire dite « lente ». Dans un cycle catalytique, toutes les étapes ayant la même vitesse, il ne peut y avoir une étape « lente ». En revanche, la constante de vitesse d'une étape peut être évidemment supérieure à celle d'une autre.
A l'inverse, entre deux cycles catalytiques, l'un peut « tourner » plus lentement que l'autre.

Approximations

Il résulte de l'AEQS qu'une étape élémentaire, dans une séquence réactionnelle, ne peut jamais être « strictement équilibrée » puisqu'elle doit avoir la même vitesse que les autres étapes ! (sinon le cycle catalytique s'arrête et il n'y a plus réaction...).
Si une étape est « proche » de l'équilibre, c'est-à-dire $v_i - v_{-i} = v_{réaction}$ (« i » et « -i » symbolisant l'étape de gauche à droite et de droite à gauche, respectivement) mais avec v_i *et* $v_{-i} >> v_{réaction}$, alors on fera *l'approximation* de la traiter « comme si elle était équilibrée », en lui affectant une constante d'équilibre K_i.
Lorsqu'une étape élémentaire est « loin de l'équilibre », c'est-à-dire que $v_i >> v_{-i}$, avec v_{-i} qui tend vers zéro, l'étape ne « revient pas en arrière », et la vitesse de cette étape ne « voit pas » ce qui se déroule ensuite.
Enfin, si la première étape met en jeu le réactif et que cette étape est loin de l'équilibre, c'est-à-dire « unidirectionnelle », alors, quelle que soit la complexité des étapes qui suivent, la vitesse de disparition du réactif est toujours simple et égale à la vitesse de cette première étape élémentaire.

Séquence à deux étapes cinétiquement significatives [2]

Pourquoi des séquences à deux étapes ?

Quelques règles permettent de ramener une séquence d'étapes élémentaires à deux étapes cinétiquement significatives, pour établir la loi de vitesse développée. En effet, si l'on considère les conclusions de l'AEQS, toutes les étapes élémentaires d'un même cycle catalytique ayant la même vitesse, il suffit de considérer l'une de ces étapes, affectée de son nombre stœchiométrique, pour calculer la vitesse de réaction ($v = v_{i,net}/\sigma_i$). Pour simplifier le calcul, on choisira l'étape dont l'intermédiaire réactionnel est le plus abondant (*irpa*). La raison en est que, lors du bilan matière sur les sites ([L] = densité de sites), on pourra négliger tous les autres intermédiaires ([L] = [*] + [irpa] +...). On choisira ensuite une étape permettant de calculer la concentration de l'irpa. Notons que l'irpa est associé à une constante de vitesse qui ne doit pas être trop élevée, pour lui laisser un temps de séjour suffisant pour s'accumuler à la surface. Si l'étape qui crée l'irpa [étape 1] est proche de l'équilibre, alors la seconde étape est l'edv. Si l'étape 1 est loin de l'équilibre, on appliquera simplement $v_{1,net} = v_{2,net}$ pour calculer la concentration de l'irpa.

Exemple : Hydrodésazotation de l'indole. Cette réaction débute par l'hydrogénation du réactif. Si l'on cherche à déterminer la vitesse de disparition de ce dernier, il suffit de considérer les deux premières étapes, car la seconde est loin de l'équilibre et, cinétiquement, on ne voit pas les autres étapes.

indole + *		*indole	K_1	(1)
*indole		.....	k_2	(2)

alors la vitesse de disparition de l'indole en phase gaz sera donnée simplement par :
$v = k_2\,[*indole]^1$
(ordre 1 car étape élémentaire), avec :
K_1 = [*indole]/([indole].[*]), constante d'équilibre d'adsorption,
et $v = v_2 = k_2.K_1.[indole]^1.[*]$
- Si K_1 est suffisamment grand, comme c'est souvent le cas, on peut démontrer que [*] est faible et pratiquement constant et :
$v = (k_2.K_1.[*]).[indole]^1 = cste\ [indole]^1$
C'est ce que l'on trouve souvent décrit comme cinétique de « pseudo-premier ordre » de disparition du réactif, qui n'est autre qu'une une vraie réaction d'ordre 1.
- Si K_1 est vraiment très grand, alors l'indole peut occuper tous les sites actifs :
  - on dit que la surface est « saturée »,
  - et comme la réaction catalytique se déroule sur les sites actifs, la vitesse est alors donnée par :
  $v = k_2.[*indole] = k_2.[L] = cste$

où [L] est la « densité de sites actifs » exprimée en nombre de sites par m^2 (mais comme un « nombre » n'a pas de dimensions, alors [L] s'exprime en m^{-2}). Dire que la « vitesse est constante », cela veut dire *mathématiquement* que la vitesse est indépendante de la concentration (ou pression) d'indole :
$[indole]^\circ = 1$
mathématiquement, on est en « ordre zéro» par rapport au réactif, chimiquement on est en ordre 1 !
En catalyse hétérogène, dès que l'on trouvera une droite sur les courbes « concentration de réactif » = f(temps de contact), cela voudra dire que v = - d[réactif]/d(temps de contact) = cste, et donc on sera *mathématiquement* en ordre zéro par rapport au réactif.
Pour passer d'une loi de vitesse « détaillée » ou « développée » issue d'une séquence d'étapes élémentaires, à la loi de vitesse globale ou expérimentale $v = k_{exp}.P^{\alpha}$, on prendra simplement en considération le fait mathématique suivant : une équation de vitesse de type :

$$v = \frac{kK[C]}{1 + K[C]}$$

qui représente une loi de vitesse détaillée, est équivalente *mathématiquement* à :
$v = cste.[C]^n$
qui représente la loi de vitesse expérimentale avec n variable suivant le taux de conversion (souvent $0 \leq n \leq 1$) ; « n » correspond à l'« ordre» déterminé par la cinétique globale ou expérimentale. La première relation signifie que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de l'espèce adsorbée, qui suit l'isotherme de Langmuir :
« concentration de l'espèce réactive adsorbée » = K[C]/(1 + K[C]),
où K est une constante d'équilibre d'adsorption sur le catalyseur, et [C] la concentration du réactif. La seconde signifie que la vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif avec l'ordre « n », et qu'elle est aussi proportionnelle à la concentration de l'espèce adsorbée, mais en l'écrivant sous la forme mathématique de l'isotherme de Freundlich :
concentration de l'espèce adsorbée = $cste.[C]^n$, avec $0 \leq n \leq 1$.
Les deux isothermes sont mathématiquement équivalentes.

Perspectives

Des conclusions sur l'application de l'AEQS, il ressort que si l'on veut maintenant « prédire » les réactions catalytiques, il faut estimer les constantes de vitesses, qui représentent la « force motrice » des étapes élémentaires. Dans la mesure où une banque de données cinétiques existe, ou sera construite, la prévision du design d'un catalyseur peut se faire par des codes de calculs. Si l'on change une constante de vitesse, en modifiant la nature du site, alors toute la distribution en concentrations des intermédiaires de Bodenstein variera de façon à ce que les étapes élémentaires aient toutes la même vitesse dans le cycle catalytique. La connaissance ou l'estimation du « jeu de constantes de vitesse » permettra d'utiliser des codes informatiques et d'avoir accès aux concentrations de tous les intermédiaires réactionnels, sans approximations.
Cette perspective a été évoquée par Boudart [3] dans un article intitulé *From the century of the rate equation to the century of the rate constants: a revolution in cataytic kinetics and assisted catalyst design*. L'approche cinétique présentée dans le présent article permet en effet de comprendre le rôle des constantes de vitesse.
Il faut enfin mentionner que récemment se dessinait une nouvelle tendance, qui est la « recherche par la chimie combinatoire ». Il s'agit ici de mettre en batterie, grâce aussi à l'outil informatique qui les pilote, une série de microtests, en faisant varier les paramètres de base des réactions : nature des réactifs, concentrations (ou pression), température. Cette batterie d'essais devra cependant s'appuyer sur des concepts de base permettant de gérer ces essais.

Remerciements

L'auteur remercie Michel Boudart pour les nombreuses discussions qu'il a eues régulièrement ces dernières années sur la cinétique en catalyse.

Références

[1] Halpern J., *Relationship between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, B. Imelik *et al.* (éds), CNRS, Paris, **1978**, p. 20.
[2] Boudart M., Djéga-Mariadassou G., *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, Masson, **1982**.
[3] Boudart M., *Catalysis Lett.*, **2000**, *65*, p. 1.

Gérald Djéga-Mariadassou
est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire Réactivité de Surface, CNRS-UMR 7609, 4 place Jussieu, tour 54, case 178, 75230 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 36 26. Fax : 01 44 27 60 33.
E-mail : djega@ccr.jussieu.fr

Synthèses asymétriques

Francine Agbossou-Niedercorn

Summary **Asymmetric synthesis**
The production of optically pure molecules and materials is inextricably linked both with fundamental research and fine chemical industries. The several routes, e.g. resolution, stoichiometric and catalytic processes, to such compounds have been extensively investigated and have led to industrial applications. Among those methods, enantioselective catalysis can be considered as the most attractive. Indeed, the low environmental impact and high productivity of organometallic catalytic processes associated to the strict regulation of the selling of chiral drugs justify amply the energy devoted currently to the research in this area.

Mots-clés **Synthèse asymétrique, catalyse, produits optiquement purs.**
Key-words **Asymmetric synthesis, catalysis, optically pure compounds.**

Le prix Nobel de chimie 2001 a été attribué par l'Académie Royale des Sciences de Suède à William S. Knowles et Ryoji Noyori, pour leurs travaux sur les réactions d'hydrogénation catalysées par chiralité, et à K. Barry Sharpless, pour ses travaux sur les réactions d'oxydation catalysées par chiralité. La synthèse asymétrique catalytique a par conséquent été « couronnée » cette année. Grâce à ce domaine de recherche créé par les lauréats, des molécules présentant de nouvelles propriétés ont pu être synthétisées. Toutefois, dans ce contexte, nous nous devons d'associer à cette reconnaissance internationale, le professeur Henri Kagan d'Orsay, qui a été en réalité le premier à introduire de nouveaux concepts dans ce domaine. Il s'agit notamment des ligands à symétrie C_{2v} et de l'atropisomérie qui ont été ensuite largement utilisés, et avec grand succès, en catalyse asymétrique. Cet article lui est dédié.

La chiralité moléculaire joue un rôle primordial au niveau biologique puisque la vie elle-même en dépend. En particulier, l'homochiralité des molécules naturelles que sont les sucres et les acides aminés, ainsi que la reconnaissance spécifique qu'exercent certains récepteurs biologiques et enzymes vis-à-vis de substrats chiraux, l'illustrent parfaitement. Il n'est donc pas surprenant d'observer parfois des propriétés différentes pour des substances qui possèdent des configurations absolues opposées. Ainsi, l'énantiomère (*S,S*) de l'Ethambutol est un antibiotique tuberculostatique alors que son énantiomère (*R,R*) provoque la cécité (*figure 1*). Cette tendance à posséder des propriétés différentes peut exister pour de nombreuses molécules chirales. Il paraît donc évident que dès que l'on souhaite valoriser une telle molécule, qu'elle soit utilisée sous forme racémique ou non, il est nécessaire de connaître les propriétés biologiques de chacun de ses énantiomères. Pour pouvoir réaliser cela, on doit être en mesure d'avoir accès aux énantiomères sous forme optiquement pure.

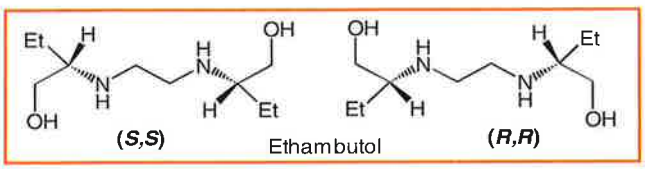


Figure 1 - Les deux énantiomères de l'Ethambutol.

Produits chiraux

L'accès aux molécules optiquement pures est d'une importance primordiale puisque ces dernières ont des domaines d'application extrêmement utiles et variés tels que la pharmacie, l'agrochimie, la parfumerie, la cosmétologie, les arômes et parfums et les cristaux liquides, pour ne citer que les plus significatifs. Une attention particulière est accordée aux principes actifs pharmaceutiques. En effet, à l'heure actuelle, les molécules chirales sont encore bien souvent commercialisées sous forme racémique ou diastéréoisomère. Dans ces mélanges, le produit actif est contaminé par une proportion équivalente de composé isomérique dont l'activité biologique peut parfois contribuer à celle du principe actif dans les meilleurs cas, ou alors posséder une autre activité, être nulle bien souvent, présenter des effets secondaires plus ou moins gênants, voire même être nettement nocive. Il faut se remémorer le triste exemple de la thalidomide administrée sous forme racémique aux femmes enceintes dans les années 70. En effet, un des énantiomères est un analgésique alors que l'autre est tératogène. Il s'avère que depuis ce drame, une étude systématique du profil de l'activité biologique et toxicologique de la totalité des divers isomères optiques de tout nouveau principe actif potentiel (énantiomères et diastéréoisomères) a été mise en place progressivement. Cette dernière est d'ailleurs maintenant requise pour l'obtention de l'autorisation de mise sur le marché de tout nouveau médicament, qu'il soit commercialisé sous forme de mélange diastéréoisomère, racémique ou sous forme optiquement pure. La tendance actuelle est, par conséquent, de considérer que les isomères qui ne présentent pas l'activité biologique désirée sont des impuretés. On aura donc tout intérêt à avoir accès sélectivement et efficacement à chacun des isomères optiques d'une molécule destinée à être exploitée industriellement. La synthèse de ces isomères est réalisée à l'échelle du gramme pour la phase initiale d'évaluation biologique de toute nouvelle molécule. Toutefois, il faut être en mesure d'en synthétiser des kilogrammes pour alimenter les essais cliniques et ensuite

jusqu'à des tonnes, dans certains cas, si le produit est commercialisé.

Synthèse asymétrique

Résolution de racémates

Avant d'aborder la synthèse asymétrique en particulier, il faut mentionner deux autres grandes méthodologies qui permettent d'avoir accès à des produits optiquement purs. La première consiste à séparer les deux énantiomères formés à l'issue d'une réaction où un centre chiral racémique est formé : c'est le dédoublement (ou résolution de racémates), méthode qui a le plus de succès à l'échelle industrielle. Ce dédoublement peut être physique. En effet, si lors d'une cristallisation on a la chance d'obtenir deux familles de cristaux qui contiennent chacune un des deux énantiomères pur, on sera en mesure de les trier. Ceci a été le cas notamment pour le dédoublement des acides tartriques réalisé par Pasteur. Il existe à présent des réacteurs particuliers pour réaliser cette opération. La seconde méthode de résolution consiste à former un couple de diastéréoisomères par réaction du mélange racémique avec un auxiliaire chiral optiquement pur. Les diastéréoisomères formés sont séparables par méthodes classiques (cristallisation, chromatographie...). La dernière variante de dédoublement fait intervenir la transformation sélective de l'un des deux énantiomères. C'est la résolution cinétique (chimique ou enzymatique). En fin de réaction, l'énantiomère n'ayant pas réagi ainsi que le produit issu de l'autre énantiomère sont aisément séparables. Dans cette catégorie, c'est la résolution enzymatique (ou tout autre processus biologique équivalent) qui est la plus appliquée industriellement. Il n'en reste pas moins que, dans des conditions biologiques, les deux énantiomères d'un produit désiré ne sont pas systématiquement accessibles en raison de la spécificité de nombreux systèmes biologiques.

« Chiral pool »

La seconde grande méthode consiste à réaliser une synthèse à partir de produits optiquement purs issus du « chiral pool » en maintenant la chiralité tout au long de la synthèse. A charge ensuite aux chimistes de trouver les réactions qui vont maintenir le niveau de pureté optique jusqu'à l'étape ultime d'obtention du produit chiral désiré,

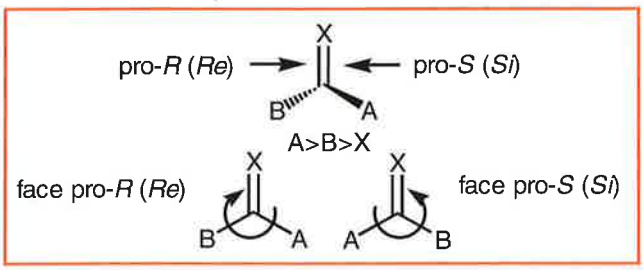


Figure 2 - Molécule à faces prochirales : la prochiralité d'une face est définie en classant d'abord les substituants selon la règle de Cahn-Ingold-Prelog (du plus volumineux au plus petit selon le numéro atomique des atomes liés au carbone central), puis en examinant le sens de rotation obtenu (*R* dans le sens des aiguilles d'une montre, *S* dans le sens contraire). La notation pro-*R* et pro-*S* est indépendante de la chiralité du produit majoritaire (*R* ou *S*) obtenu à l'issue de la transformation énantiosélective de tels substrats.

surtout si le schéma comporte la formation d'autres centres chiraux. Les précurseurs de telles synthèses sont issus de produits naturels (aminoacides, carbohydrates, terpènes, alcaloïdes...) ou de dérivés chiraux peu onéreux issus de l'industrie.

Prochiralité et auxiliaires chiraux : synthèse asymétrique

Les méthodes suivantes relèvent de la synthèse asymétrique sous différentes facettes. Pour réaliser une telle synthèse, le substrat doit être prochiral pour que l'on soit en mesure de créer un centre optiquement actif en appliquant l'une des conditions décrites ci-dessous. Le terme prochiral désigne le composé qui possède une double liaison (*figure 2*) ou un carbone tétravalent portant deux groupes géminaux chimiquement identiques (*figure 3*).

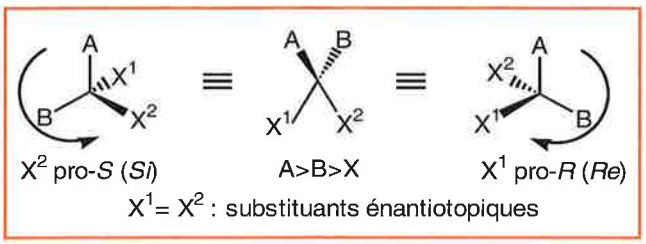


Figure 3 - Molécule à substituants énantiotopiques. En appliquant la règle des priorités mentionnée dans la *figure 2* et en examinant le carbone central dans l'axe de la liaison entre ce carbone et l'un des deux groupes énantiotopiques, on en déduit la prochiralité du second. La notation pro-*R* et pro-*S* est indépendante de la chiralité du produit (*R* ou *S*) de réaction obtenu majoritairement par transformation de tels substrats.

Dans le premier cas, on comprend aisément que si on est en mesure de contrôler une addition sur l'une ou l'autre des deux faces prochirales, on obtiendra soit l'un soit l'autre des deux énantiomères. Il en est de même avec le composé portant deux substituants identiques énantiotopiques sur un même atome de carbone. Si on transforme sélectivement un substituant par rapport à l'autre, on aura formé préférentiellement l'un des deux énantiomères. Pour faire en sorte que des dérivés optiquement purs soient formés à partir de tels substrats, l'intervention d'une entité chirale est incontournable. Cette dernière peut être utilisée en quantité stœchiométrique ou catalytique.
Pour les réactions stœchiométriques, deux stratégies sont employées [1]. Il s'agit soit d'ancrer l'auxiliaire chiral sur le substrat de telle sorte que la réaction se fasse sélectivement sur l'une ou l'autre des faces prochirales pour les premiers, ou sélectivement avec l'un des deux groupes dans le second cas. En fin de réaction, l'auxiliaire chiral est libéré et éventuellement recyclé. On aura eu alors transfert de chiralité intramoléculaire. On peut également faire intervenir un réactif chiral qui opérera la transformation souhaitée sélectivement ; le transfert de chiralité est alors intermoléculaire.

Les états de transition : la clé de la synthèse asymétrique

Lorsque l'on envisage de réaliser une synthèse asymétrique, il est très difficile, *a priori*, de prédire le degré d'énantiosélectivité de la réaction appliquée. Toutefois, une

caractéristique bien spécifique est commune à toutes ces transformations. Il s'agit, à partir du substrat prochiral et du réactif chiral par exemple, de former deux états de transition diastéréoisomères, de géométries différentes, donc d'énergies libres différentes. On peut donc anticiper qu'ils seront formés en quantité différente. La formation de ces deux états de transition est soit sous contrôle cinétique (les deux sont formés à des vitesses différentes), soit sous contrôle thermodynamique (les deux sont formés selon l'équilibre thermodynamique), soit les deux simultanément. La décomposition de ces deux états de transition aboutit inévitablement, dans les trois cas, à des quantités inégales des deux produits stéréoisomères. Plus le contrôle que l'on aura été en mesure de réaliser en sélectionnant l'auxiliaire chiral le plus adapté sera effectif, plus la quantité d'un énantiomère par rapport à l'autre sera importante au terme de la réaction (d'où des puretés optiques plus élevées). Ainsi, une différence d'énergie de ces états clé de 2,7 Kcal/mol aboutira à la formation d'un mélange d'énantiomères avec une pureté optique de 98 %. Et c'est à ce niveau que réside toute la difficulté d'élaboration d'un procédé totalement énantiosélectif. En effet, pour produire un composé optiquement pur, cette différence doit être supérieure à 4 Kcal/mol [1].

Catalyse asymétrique

La catalyse asymétrique consiste à permettre ou à accélérer une transformation de chimie organique en la rendant de surcroît asymétrique grâce à un catalyseur qui porte l'auxiliaire chiral. Ce catalyseur chiral retrouve sa structure initiale en fin de réaction et est en mesure de réaliser un nombre parfois impressionnant de transformations énantiosélectives successives et en boucle à partir d'une très faible quantité d'auxiliaire chiral (par exemple > 500 000 rotations par unité de catalyseur). Le catalyseur chiral idéal que l'on cherche à mettre au point pour une réaction chimique donnée est celui qui sera en mesure d'allier la meilleure cinétique avec l'énantiosélectivité la plus élevée, en réalisant le plus grand nombre de cycles catalytiques [1-2]. Des catalyseurs, particulièrement efficaces dans ce sens, vont présenter des propriétés proches de celles des enzymes. On peut concevoir que pour une transformation donnée, de nombreux systèmes catalytiques, plus ou moins différents de par leur structure, puissent être des candidats potentiels. C'est d'ailleurs une réalité. Parmi les méthodes synthétiques d'introduction d'un centre chiral dans une molécule organique, la catalyse énantiosélective, qu'elle soit enzymatique ou chimique, est certainement une des méthodes les plus élégantes et attractives. Parmi ces deux variantes, c'est encore la première qui rencontre le plus de succès industriellement.
Les catalyseurs qui ont été conçus par des chimistes sont des acides chiraux, des bases chirales, des métaux finement divisés modifiés par un auxiliaire chiral (catalyse hétérogène asymétrique), des complexes organométalliques chiraux (catalyse organométallique homogène asymétrique).

Catalyse organométallique énantiosélective

En catalyse organométallique, c'est sur le centre métallique que va se faire l'activation du substrat, mais aussi parfois celle d'autres réactifs prenant part à la réaction de catalyse. L'auxiliaire chiral est généralement coordonné sur le centre métallique pour être en mesure de transmettre l'information chirale le plus efficacement possible au cours de la réaction. Les règles citées précédemment concernant la différenciation d'états de transition diastéréoisomères constituent également la base de la stéréosélectivité de la réaction catalytique. La clé de l'énantiosélectivité est donc toujours de favoriser le chemin réactionnel qui procure le plus de différenciation au niveau des états de transition diastéréoisomères potentiels. Sachant que le cycle catalytique correspond à une suite de réactions élémentaires organométalliques qui possèdent chacune leur propre cinétique et sélectivité, on peut aisément appréhender le degré de complexité des systèmes que l'on se doit de maîtriser pour obtenir une induction asymétrique élevée. Malgré cette difficulté, de nombreuses synthèses catalytiques ont été réalisées avec succès en laboratoire. Certaines d'entre elles se font aussi à l'échelle industrielle. Pour mettre au point un catalyseur chiral organométallique, on se base sur un catalyseur achiral connu, en le modifiant par des ligands chiraux pour le rendre énantiosélectif, ou on crée de nouveaux systèmes. En raison de la complexité des systèmes et du nombre de facteurs à prendre en compte, l'élaboration d'un système catalytique est essentiellement empirique et basée sur le savoir-faire, la connaissance bibliographique et les nombreux « essais/erreurs » réalisés. Deux autres propriétés particulièrement attractives sont à porter au crédit de la catalyse et justifient l'engouement industriel actuel pour de tels procédés. Il s'agit du moindre facteur d'impact environnemental que possède la catalyse, associé à un potentiel important de productivité.

Auxiliaires chiraux : ligands de métaux de transition

Qu'en est-il des auxiliaires chiraux sur lesquels reposent l'aventure de la catalyse asymétrique ? Les premiers à avoir permis de rendre une réaction catalytique asymétrique sont certainement les bases de Schiff. En effet, la première réaction de catalyse énantiosélective reportée a été la cyclopropanation du styrène par le diazoacétate d'éthyle, réalisée en présence d'un complexe de cuivre modifié par une base de Schiff. Toutefois, la pureté optique en dérivé cyclopropanique était inférieure à 10 % de e.e. [2]. Peu de temps après, Kagan [3] en 1971 et Knowles en 1972, lors de leurs recherches sur l'hydrogénation asymétrique des déshydroamino acides, ont ouvert une brèche en élaborant les premières diphosphines optiquement actives. Il s'agit, respectivement, de la DIOP et de la DIPAMP [2] (*figure 4*).
Depuis ces découvertes, les diphosphines et les ligands phosphorés en général occupent une place particulière en catalyse asymétrique et ont connu un développement

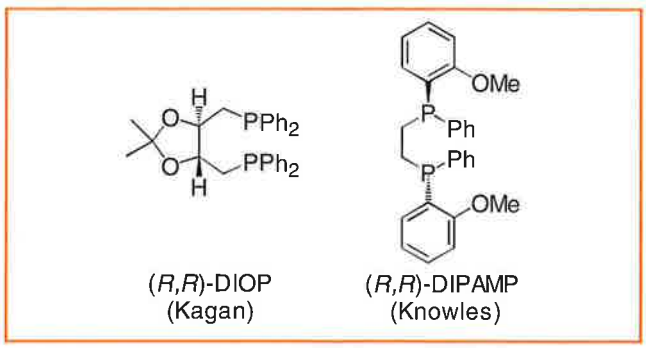


Figure 4 - Les deux premières diphosphines chirales.

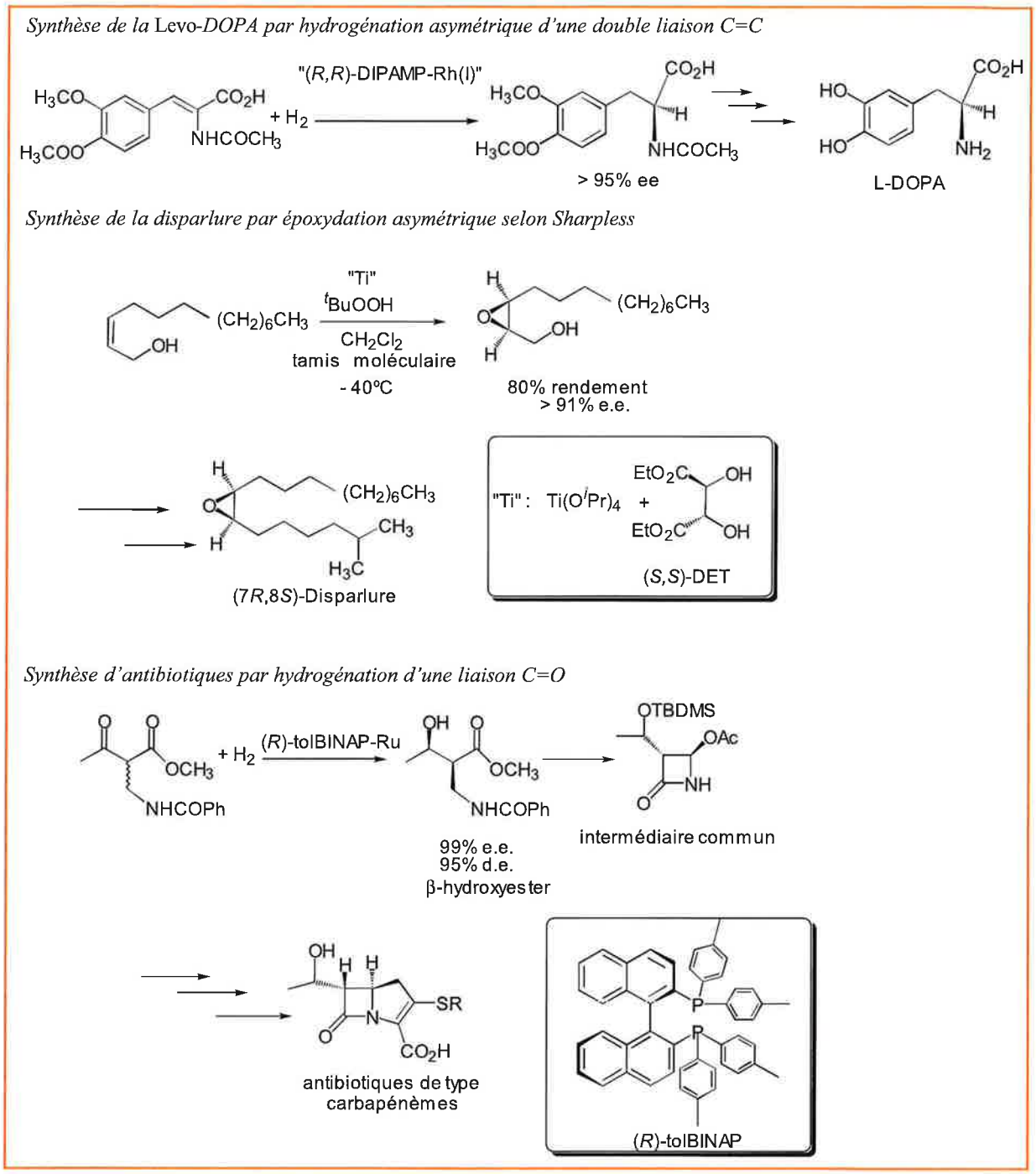


Figure 5 - Exemples d'applications de la catalyse énantiosélective [2].

exceptionnel. Dans ce contexte originel extrêmement favorable, mais aussi grâce au potentiel de la réaction d'hydrogénation asymétrique elle-même, il n'est pas surprenant de constater que la première application industrielle de la catalyse énantiosélective ait été l'hydrogénation asymétrique pour la synthèse de la *Levo*-dopa, commercialisée dès le milieu des années 70 pour le traitement de la maladie de Parkinson (*figure 5*).

Les auxiliaires chiraux phosphorés ne sont pas les seuls à avoir été appliqués avec succès dans des réactions catalytiques énantiosélectives. Une autre découverte majeure a été l'époxydation asymétrique selon Sharpless des alcools allyliques catalysée par un système constitué de titane et de tartrates [4]. Cette réaction est aussi pratiquée à l'échelle industrielle pour la synthèse d'une phéromone, la disparlure (*figure 5*).

Durant ces deux dernières décennies, les auxiliaires chiraux ont connu des développements particulièrement florissants. Ils présentent des structures moléculaires aussi diverses que les réactions catalytiques dans lesquelles ils sont appliqués (hydrogénation, isomérisation, hydroformylation, cyclopropanation, époxydation, hydroxylation, alkylation allylique, couplage C-C, réaction de Diels-Alder, réduction...). Les recherches sont menées sur deux fronts, de manière bien souvent parallèle. Le premier consiste à découvrir un système catalytique qui permette de passer

d'une transformation organique stœchiométrique que l'on peut qualifier de « classique » à une réaction catalytique. Pour le deuxième, il s'agit de trouver l'auxiliaire chiral le plus adapté à une réaction catalytique en particulier. Dès lors qu'une ébauche de piste est décelée, des efforts particuliers sont ensuite dévolus à l'optimisation du système catalytique pour le rendre le plus performant possible. Il arrive que des réactions catalytiques soient récalcitrantes dans le sens où la découverte d'un catalyseur qui permette d'atteindre des sélectivités et énantiosélectivités très élevées mais aussi de présenter des cinétiques intéressantes est particulièrement ardue. Cette situation est d'autant plus réelle lorsque l'on vise la mise au point d'un système qui soit en mesure d'être performant sur une large gamme de substrats de structures très diverses. Le professeur Noyori et ses collaborateurs ont été particulièrement créatifs dans ce sens. Un ligand de type BINAP, par exemple, est en mesure d'assister le ruthénium dans l'hydrogénation énantiosélective de très nombreux substrats cétoniques avec des énantiosélectivités très élevées (> 99 % de e.e.) (*figure 5*). C'est dans cette même équipe qu'un grand pas a été franchi grâce à la mise au point d'un système catalytique particulièrement performant pour la réaction d'hydrogénation de cétones non fonctionnalisées par transfert d'hydrure [5] (*figure 6*).

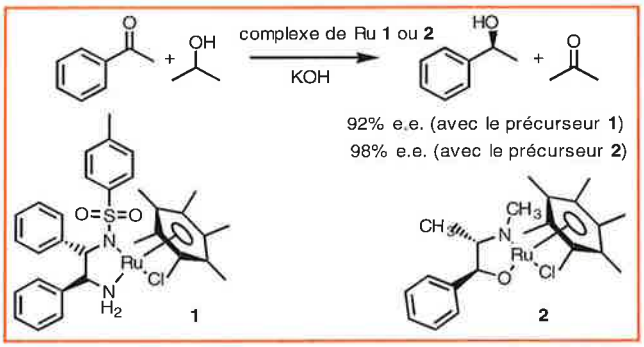


Figure 6 - Réaction d'hydrogénation de l'acétophénone par transfert d'hydrure. L'alcool isopropylique procure les atomes d'hydrogène nécessaires à la réduction. C'est une réaction apparentée à la réaction de Meervein-Pondorf. L'alcool isopropylique sert de réactif et de solvant.

Dans ce cas, c'est l'utilisation de diamines et d'amino alcools comme auxiliaires chiraux qui a conduit à la réussite. La liste des succès rencontrés par la catalyse énantiosélective est très longue et des énantiosélectivités totales ont été atteintes bien souvent. Il est des cas où la catalyse organométallique a permis de dépasser les systèmes biologiques. Un exemple est l'hydrogénation énantiosélective de la cétopantoyllactone où la sélectivité (e.e. > 97 %) dépasse celle de la levure de boulanger (e.e. = 72 %) [6] (*figure 7*).

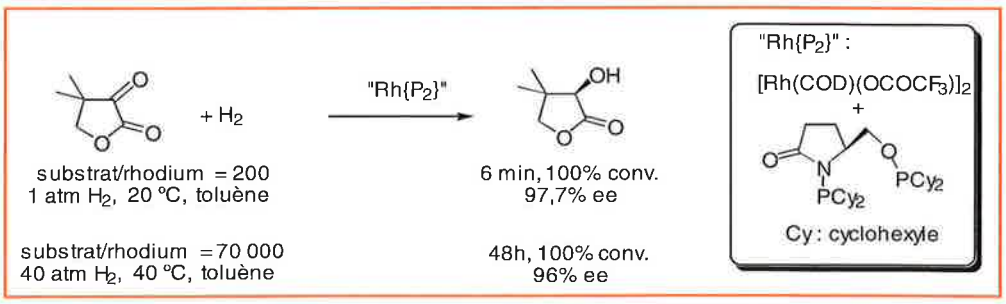


Figure 7 - Hydrogénation de la cétopantoyllactone.

Comme mentionné, les mécanismes intimes des réactions catalytiques ne sont pas toujours bien connus en raison des nombreuses étapes qui constituent souvent le cycle catalytique. La manière dont l'auxiliaire chiral transmet son information chirale au substrat au cours de l'étape catalytique décisive est aussi extrêmement difficile à cerner. Des modèles empiriques, parfois basés sur des observations spectroscopiques, servent souvent d'outils et sont exploités pour concevoir un nouveau ligand chiral ou en optimiser un autre qui a déjà permis d'atteindre un certain niveau d'énantiosélectivité. Il faut mentionner aussi que pour de nombreuses réactions catalysées asymétriques, le substrat interagit avec le centre métallique, non seulement par la fonction à transformer, mais également par un second site. Cette chélation permet de générer des effets bénéfiques aussi bien stériques qu'électroniques au niveau de la différenciation des états de transition. Actuellement, de très nombreux nouveaux systèmes catalytiques permettent de s'affranchir de cette chélation et on assiste à l'émergence de catalyseurs qui sont capables de transformer des substrats monofonctionnels, ce qui bien sûr élargit nettement leur potentiel d'application.

L'intérêt actuel suscité pour la catalyse énantiosélective est fortement lié à la floraison des auxiliaires chiraux. Mais elle n'est pas l'unique raison. En effet, des efforts particuliers sont aussi dévolus, d'une part, à des réactions bien ciblées pour lesquelles des développements sont pressentis jusqu'à un stade industriel. D'autre part, il est également essentiel de tout mettre en œuvre afin de cerner le potentiel d'un procédé particulier.

Conclusion

Depuis les débuts de la catalyse asymétrique, de très grands progrès ont été accomplis, aussi bien dans l'élaboration et la diversification des procédés que dans la compréhension des mécanismes des réactions, tout comme dans celle du mécanisme de transfert de l'information chirale. Le savoir-faire acquis permet à présent de mettre en place des stratégies pour la conception de systèmes catalytiques de plus en plus énantiosélectifs. Il y a bien sûr des découvertes essentielles qui ont marqué leur époque et sur lesquelles reposent les développements actuels, mais les recherches récurrentes et méticuleuses menées dans les laboratoires sont bien évidemment vitales pour l'avancée des connaissances dans ce domaine. Cette contribution est d'autant plus essentielle que les auxiliaires chiraux « universels » n'existent pas en tant que tels et que de nombreux espoirs reposent sur cette discipline pour ce qui est de futures exploitations. Les propriétés des catalyseurs créés en laboratoire rivalisent souvent avec celles des enzymes. Malgré cela, le porte folio industriel des réactions catalytiques asymétriques n'est pas très volumineux pour l'heure. Toutefois, de nombreuses sociétés chimiques de type PME exploitent maintenant cette approche pour la production, à façon, des molécules chirales qu'elles commercialisent. Ceci permet de présager un bel avenir pour

la catalyse énantiosélective en particulier, et pour la synthèse asymétrique en général, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Références

[1] Seyden-Penne J., Synthèse et Catalyse Asymétriques, Collection Savoirs Actuels, coédition CNRS/EDP Sciences, Paris, **1994**.
[2] Noyori R., Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis, Wiley, New York, **1994**.
[3] Kagan H., Pour la Science, **1992**, 172, p. 42.
[4] Sharpless K.B., Chemtech, **1985**, 15, p. 692.
[5] Noyori R., Hashigushi S., Acc. Chem. Res., **1997**, 30, p. 97.
[6] Roucoux A., Thieffry L., Carpentier J.-F., Devocelle M., Méliet C., Agbossou F., Mortreux A., Organometallics, **1996**, 15, p. 2440.

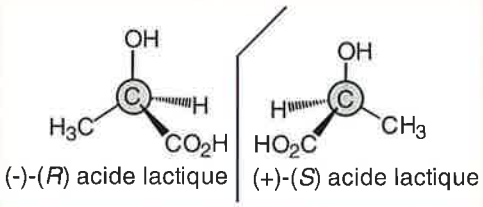
Francine Agbossou-Niedercorn
est directeur de recherche au Laboratoire de catalyse à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*.

* CNRS UMR 8010, ENSCL, C 7 BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Tél. : 03 20 43 49 27. Fax : 03 20 43 65 85.
E-mail : francine.agbossou@ensc-lille.fr

La chiralité

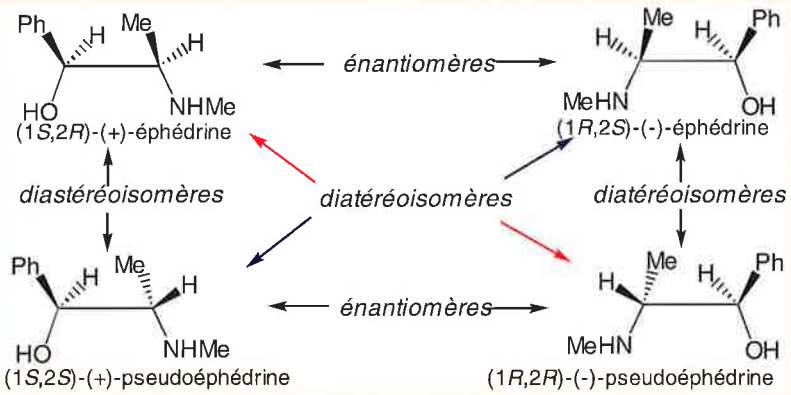
Il existe des molécules qui ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. De telles molécules dévient le plan de la lumière polarisée, d'une part dans des directions opposées (à droite pour l'isomère *dextrogyre*, *d (+)* et à gauche pour l'isomère *lévogyre*, *l (-)*) et, d'autre part, avec la même amplitude. Ce sont des composés optiquement actifs. Si un composé chimiquement pur n'est constitué que de molécules d'un seul type, il est ***optiquement pur***. Les deux édifices moléculaires, à savoir celui que l'on considère et son image, sont des énantiomères (*figure A*). Si un composé est constitué d'un mélange des deux énantiomères en proportions identiques, le composé ne déviera pas le plan de la lumière polarisée, il est ***racémique***. Entre ces deux extrêmes, on peut chiffrer la ***pureté optique*** qui correspond au pourcentage d'excès d'un énantiomère par rapport à l'autre (dans le cas où, par exemple, la proportion de composé *R* est prédominante : excès énantiomérique = e.e = [([*R*]–[*S*])/([*R*]+[*S*])]x100).

Figure A - Énantiomères de l'acide lactique basés sur la règle de Cahn-Ingold-Prelog (cf. légende *figure 2*).



La propriété de « non-superposabilité » d'un objet à son image dans un miroir est la ***chiralité***. Les mains droite et gauche en sont une illustration parfaite à l'échelle macroscopique. D'ailleurs, le mot chiral vient du grec « *kheir* », main. Lorsque des molécules sont constituées des mêmes atomes reliés entre eux selon les mêmes séquences de liaisons et que leurs structures tridimensionnelles diffèrent, on est en présence de ***stéréoisomères***. Les ***énantiomères*** ne sont que des stéréoisomères particuliers. L'étude de la structure tridimensionnelle des composés organiques, la ***stéréochimie***, permet de définir la ***configuration absolue*** des molécules. Si une molécule possède plusieurs centres asymétriques, chacun d'entre eux peut exister sous l'une ou l'autre de ses configurations *R* ou *S*. Ceci conduit à la possibilité d'avoir de très nombreux isomères qui sont des énantiomères (non superposables à leur image dans un miroir) ou des ***diastéréoisomères*** (tous les autres) (*figure B*).

Figure B - Exemples de molécules énantiomères et diastéréoisomères : les éphédrines.



Les molécules diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes. A l'opposé, les énantiomères possèdent des propriétés physiques et chimiques identiques. Toutefois, deux de leurs propriétés permettent de les différencier. Il s'agit, d'une part, de leur action opposée sur le plan de la lumière polarisée déjà mentionnée et, d'autre part, de la différence de vitesse à laquelle ils vont réagir avec une autre molécule chirale lors d'une réaction chimique. Cette deuxième propriété sera mise à profit en synthèse asymétrique qui consiste à préparer préférentiellement l'un des isomères optiques d'une molécule chirale.

La catalyse biphasique

Hélène Olivier-Bourbigou

Summary **Two-phase catalysis**
With the opportunity of quickly and easily separating the homogeneous catalyst from the reaction products, biphasic catalysis offers an improvement and a « green » approach of homogeneous catalysis. Already industrially proven for aqueous systems, the biphasic concept could be extended to other feedstocks and processes thanks to the development of alternative solvents and by means of specially designed ligands to immobilize the organometallic active complex. For this application, ionic liquids represente a unique class of solvents which can be considered as replacements of polar organic solvents. They complete, in a very attractive manner, the use of environnemently friendly, water, supercritical fluids or perfluorinated solvents.
Mots-clés **Organométalliques, solvant, fluides supercritiques, liquides ioniques, organofluorés.**
Key-words **Organometallics, solvent, supercritical fluids, ionic liquids, perflorinated solvents.**

En général, on subdivise la catalyse en trois grandes catégories : hétérogène (minérale), homogène (organométallique, de coordination ou moléculaire) et enzymatique. Dans un procédé de catalyse homogène continu, les réactifs et le catalyseur rentrent simultanément, en solution, dans un réacteur agité. Les produits, le catalyseur et éventuellement le solvant, en sortent en formant **une seule phase liquide**. Les avantages de cette technologie ne sont plus à démontrer. L'un d'entre eux, particulièrement apprécié des utilisateurs, est sa grande souplesse de fonctionnement. Par exemple, il est possible d'ajuster l'appoint de catalyseur au débit de charge afin de garder une conversion constante des réactifs. Ainsi, les désactivations accidentelles, causées par un empoisonnement dû aux impuretés contenues dans les charges industrielles, ne touchent que la partie du catalyseur présente au moment précis dans le réacteur, et sont donc rapidement surmontées.
Cependant, la catalyse organométallique pose un problème majeur : celui de la séparation du catalyseur (et éventuellement du solvant) des produits issus de la réaction. Dans la pratique, on a recours à une des trois techniques : destruction et rejet simple du catalyseur, décomposition et recyclage après réactivation, ou recyclage sous sa forme active. Les produits sont séparés soit par distillation, soit par extraction chimique ; mais même s'il est recyclé sous sa forme active, le catalyseur souffre et les coûts de traitements sont souvent élevés. C'est la raison pour laquelle on a recherché à **immobiliser** le catalyseur organométallique, soit par greffage sur un support (minéral ou organique), soit par dissolution dans un milieu, peu ou pas miscible avec les produits de la réaction. C'est cette dernière approche que l'on appelle **catalyse biphasique** liquide-liquide.

La catalyse biphasique : une optimisation de la catalyse homogène

Cette technologie combine les avantages d'une catalyse homogène (unicité des centres actifs, souplesse de fonctionnement...) avec une séparation facile des produits (par simple décantation), et un recyclage quantitatif du catalyseur sous sa forme active et ce, à moindre coût (*schéma 1*). Pour des raisons économiques et environnementales, les procédés de catalyse homogène évitent généralement l'utilisation d'un solvant, bien que celui-ci puisse jouer un rôle bénéfique sur la vitesse de réaction ou même sur les sélectivités diverses (chimio-, régio- ou énantio-). La catalyse biphasique permet de résoudre deux problèmes simultanément : celui de la séparation et du recyclage du catalyseur et celui de l'utilisation d'un solvant. Cependant, il n'y a que peu de solvants organiques qui remplissent les conditions physiques et chimiques requises pour une telle application.

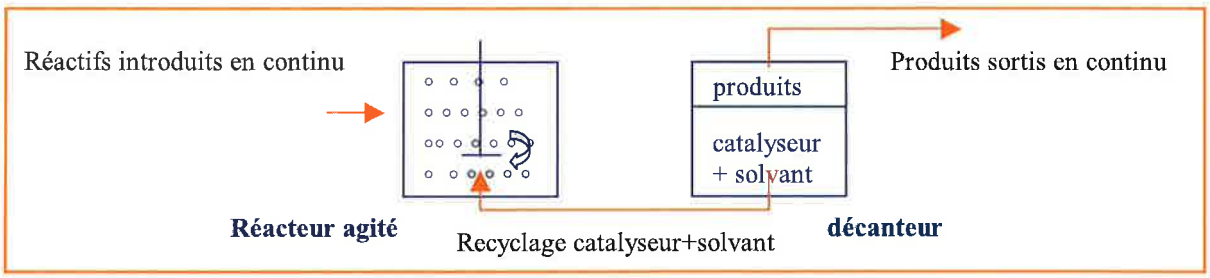


Schéma 1 - **Une représentation schématique de la catalyse biphasique.** Les réactifs rentrent en continu dans un réacteur parfaitement agité. La phase polaire dans laquelle est dissous le catalyseur est introduite au début de la réaction. Le catalyseur opère dans cette phase (ou à son interface si la solubilité des réactifs dans la phase polaire est très faible). Les produits de la réaction, très peu miscibles, sont séparés à la sortie du réacteur dans un décanteur. Le catalyseur et le solvant sont recyclés au réacteur et réutilisés.

Tableau I - Quelques exemples de réalisations industrielles en milieu biphasique aqueux.
[a]TPPTS : sel de sodium de la triphénylphosphine trisulfonée (ligand conçu par E. Kuntz, solubilité dans l'eau : 1,1 Kg/L) ; [b]TPPMS : sel de sodium de la triphénylphosphine monosulfonée.

Réaction	Catalyseur	Société	Réf.
Hydroformylation du propène en butyraldéhyde	Rh/TPPTS[a]	Ruhrchemie-RP (1984)	[4]
Télomérisation du butadiène en octadiènol	Pd/TPPMS[b]	Kuraray (1991)	[5]
Couplage C-C pour la fabrication de précurseur de la vitamine E	Ru/TPPTS	RP (1988)	[6]
Couplage C-C de Suzuki, fabrication du cyano-2-méthyl-4'-biphényl	Pd/TPPTS	Hoescht/Clariant (1994)	[7]
Hydrogénation d'aldéhydes insaturés en alcools insaturés	Ru/TPPTS	RP	[6]

métal-halogène de certains complexes. De plus, la solubilité de nombreux réactifs organiques dans l'eau est limitée, ce qui conduit à des problèmes de transfert de masse et à des vitesses de réactions souvent faibles. L'addition de co-solvants organiques ou d'agents tensio-actifs est alors nécessaire. En conséquence, le développement du concept de catalyse biphasique ne pourra se faire que par celui de solvants alternatifs.

Le choix du solvant en catalyse biphasique liquide-liquide [1]

Le choix du solvant est, en effet, particulièrement critique : il doit dissoudre les complexes, sans solvater trop énergétiquement le métal. Par ailleurs, il doit être peu miscible avec les produits de la réaction pour faciliter leur récupération.

Les solvants organiques

La catalyse biphasique a été mise en œuvre industriellement pour la première fois par Shell pour l'oligomérisation de l'éthylène en oléfines alpha linéaires (procédé Shop : Shell higher olefin process). Le solvant utilisé est le butanediol dans lequel les oléfines produites sont peu solubles et forment une deuxième phase. Le catalyseur, un complexe organométallique du nickel, est formé *in situ* par réduction d'un sel de nickel (II) en présence d'un ligand chélate du type $(C_6H_5)_2PCH_2COOH$. Ce ligand permet d'immobiliser le nickel dans le milieu polaire et de contrôler la sélectivité de la réaction [2]. Cette première application démontre la faisabilité du concept de catalyse biphasique, mais ne répond pas à la nécessité de diminuer l'usage des solvants organiques volatils.

L'eau [3]

C'est grâce à l'utilisation de l'eau comme deuxième phase que la catalyse biphasique a réellement reçu sa consécration industrielle. Une des applications les plus spectaculaires est l'hydroformylation du propène en butyraldéhyde catalysée par les complexes du rhodium (procédé industrialisé par Rurhchemie-Rhône-Poulenc [4]). Grâce à ses nombreux avantages, solvant non toxique, non inflammable, peu onéreux, l'eau a été appliquée à d'autres procédés industriels, essentiellement dans le domaine de la chimie fine. Quelques exemples sont donnés dans le *tableau I*. Dans tous ces exemples, les complexes organométalliques, qui n'ont en général aucune affinité pour l'eau, sont rendus hydrophiles grâce à la mise en œuvre de ligands tels que le sel de sodium de la tri-phénylphosphine trisulfonée (TPPTS). Cependant, malgré tous ces avantages, l'utilisation de l'eau possède des limitations et n'est pas généralisable. Par exemple, c'est un solvant protique, coordinant, qui peut réagir avec une liaison métal-carbone ou entraîner la protolyse d'une liaison

Les solvants organofluorés (alcanes, amines tertiaires ou éthers) [8]

L'idée de base était d'exploiter leur grande inertie chimique, leur faible toxicité et volatilité, pour les utiliser comme solvants des complexes organométalliques appliqués à la catalyse. A température ambiante, ces composés perfluorés, très peu polaires, de densité élevée, sont caractérisés par une très grande miscibilité avec les gaz et une très faible miscibilité avec les solvants organiques conventionnels (particulièrement les composés polaires) et avec l'eau. On se trouve alors dans les conditions d'un système biphasique si les produits, plus polaires que les réactifs, forment une deuxième phase (cette approche est souvent désignée par l'appellation « **fluorous biphasic system** » (ou **FBS**). Comme dans le cas de l'eau, le catalyseur organométallique doit être rendu soluble et immobilisé dans la phase fluorée par l'intermédiaire de ligands spécialement conçus, le plus souvent des ligands phosphorés avec des substituants alkyles perfluorés. Cependant, quand on élève la température, la phase fluorée, qui contient le catalyseur, peut ne former qu'une seule phase avec les réactifs organiques, créant ainsi des conditions « idéales » pour la catalyse (pas de problèmes diffusionnels de transfert de masse). La séparation et le recyclage du catalyseur peuvent être réalisés en refroidissant à nouveau (*schéma 2*). Ces milieux ont été utilisés, à l'échelle du laboratoire, pour de nombreuses réactions. Ils sont particulièrement adaptés pour convertir des réactifs peu polaires en produits de

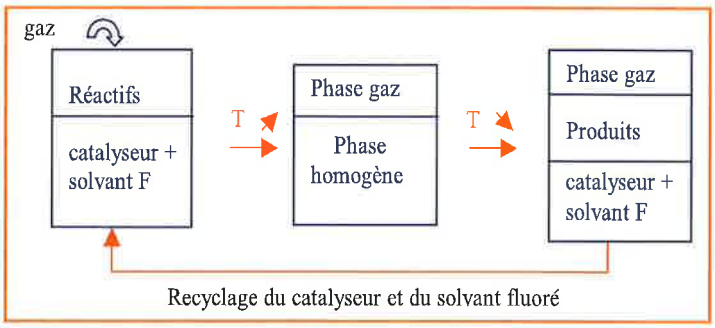
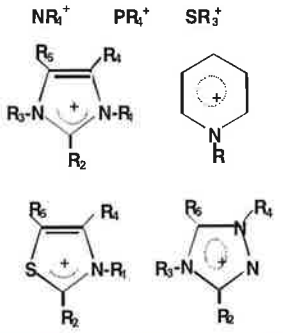


Schéma 2 - **Une représentation schématique de la catalyse dans les milieux perfluorés.** La réaction se fait en phase homogène. La séparation du catalyseur et du solvant est régulée par la température.

plus forte polarité. A titre d'exemple, on peut citer l'hydroformylation du décène-1 catalysée par un complexe précurseur du rhodium immobilisé dans une phase perfluorométhylcyclohexane grâce à un excès de phosphine $P[(CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3$ [8]. Par ailleurs, la bonne solubilité de l'oxygène dans les alcanes perfluorés et leur grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation, en font des solvants de choix pour réaliser les réactions d'oxydation d'oléfines.
Cependant, jusqu'à présent, leur application n'a pas été étendue à l'échelle industrielle, sans doute en raison de leur coût trop élevé et de la nécessité de concevoir des ligands dont la synthèse peut être sophistiquée. Une autre limitation vient de l'empoisonnement possible des produits par des traces de fluor.

Tableau II - Les principales familles de milieux ioniques.

- **Cations:**
  - **organique (exemples)**



- **Anions:**
  - **halogénures**
  - **$CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $C_7H_7SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, NO_3^-, $CuCl_2^-$**
  - **PF_6^-, SbF_6^-, BF_4^-**
  - **$Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ et mélanges non stoechiométriques**
  - **BR_4^-**

Les fluides en phase supercritique [9]

Le dioxyde de carbone en phase supercritique est de plus en plus souvent mis en œuvre pour la catalyse. Il joue le rôle non seulement de solvant du catalyseur, mais aussi de solvant d'extraction et, dans certains cas, de purification des produits formés. Parce qu'il est non toxique, non inflammable et recyclable, il peut contribuer à diminuer l'utilisation des solvants organiques. Il est d'ailleurs mis en œuvre dans l'industrie alimentaire pour l'extraction de la caféine du café commercial. Ce gaz devient supercritique quand sa température et sa pression sont supérieures respectivement à 31,1 °C et 73,8 bar. Il possède alors des propriétés intermédiaires à celles d'un gaz et d'un liquide. Comme les gaz, sa viscosité est très faible et il peut former une **phase unique** avec les gaz sur une large plage de composition, ce qui évite les problèmes de diffusion gaz/liquide souvent rencontrés. Sa densité peut varier de façon considérable en modifiant légèrement la pression et la température dans la zone supercritique. Ainsi, en ajustant sa densité, il est possible de contrôler, dans certaines limites, ses propriétés de solvants telles que sa constante diélectrique ou son « pouvoir solvant ». Par exemple, dans le cas de la métathèse de diènes fonctionnalisés catalysée par les complexes du ruthénium, la réaction peut être orientée vers les produits de fermeture de cycle pour une densité supérieure à 0,65 $g.mL^{-1}$. Le CO_2 simule alors des conditions « de forte dilution » favorables à la formation de composés macrocycliques par réaction intramoléculaire. La formation d'oligomères par réactions intermoléculaires est obtenue pour des densités inférieures. Grâce à ces propriétés extractives modulables (par variation de T et P), les produits de la réaction peuvent être séparés dans une deuxième phase, sans être contaminés par le solvant. De la même façon que les solvants précédents, le catalyseur est immobilisé dans le milieu grâce à des ligands, le plus souvent portant des chaînes hydrophobes perfluorées. Outre la métathèse, il a été utilisé comme solvant pour de nombreuses autres réactions catalysées par les métaux de transition : oxydation (par l'oxygène ou les peroxydes), couplage C-C, hydroformylation, hydrogénation et polymérisation. Cependant, sa polarité reste très faible et ce milieu est peu adapté particulièrement pour la catalyse par les complexes actifs sous une forme ionique.

Ainsi, bien que ces solvants permettent d'étendre la catalyse biphasique aqueuse à d'autres réactions et/ou substrats, leur utilisation nécessite la mise en œuvre de ligands souvent onéreux et n'est pas généralisable. C'est la raison pour laquelle les milieux ioniques non aqueux présentent un intérêt comme nouvelle classe de solvants.

Les milieux ioniques non aqueux ou sels fondus

Ces milieux ne sont pas nouveaux [10]. Composés de cations et d'anions, ils ont été développés, depuis un certain nombre d'années, par les électrochimistes américains. Ils recherchaient des électrolytes, soit pour les batteries d'accumulateurs en remplacement des solutions aqueuses (fenêtre électrochimique large, bas points de fusion et grande mobilité ionique), soit pour le dépôt de métaux et d'alliages. Par ailleurs, ce sont de bons solvants des sels de métaux de transition. Mais leur propriété sans doute la plus intéressante est leur grande versatilité. Compte tenu du grand nombre de combinaisons permises entre anions et cations, il semble possible de pouvoir construire le solvant en fonction de la réaction à étudier.

Que sont les liquides ioniques ?

Les sels minéraux (exp. NaCl) ont des températures de fusion élevées, ce qui n'est pas compatible avec les complexes organométalliques. Les principales familles de sels liquides (*tableau II*) à température ambiante actuellement connues sont formées essentiellement de cations organiques, souvent volumineux, qui sont en partie l'élément déterminant du bas point de fusion des sels. Les cations les plus classiquement utilisés sont les ammonium, imidazolium, phosphonium ou sulfonium. Le cation dialkyl-1,3-imidazolium (*figure 1*) est actuellement le plus étudié car il est très stable thermiquement et difficile à réduire. En ajustant la longueur des substituants alkyles (R_1 et R_2), il est possible de contrôler le caractère hydrophobe, le point de fusion, ainsi que la miscibilité du sel avec les composés organiques. La plupart de ces sels sont très peu miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques et partiellement miscibles avec les hydrocarbures aromatiques. Par ailleurs, ils ont une tension de vapeur très faible. L'anion est le plus souvent responsable des propriétés chimiques du liquide ionique. Une des propriétés importantes pour la catalyse est le pouvoir

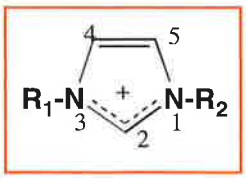


Figure 1 - Cation dialkyl-1,3-imidazolium.

coordinant du solvant vis-à-vis d'un centre métallique. Les milieux ioniques peuvent être très coordinants s'ils contiennent par exemple des anions halogénures. Mais s'ils contiennent des anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, trifluorométhanesulfonates ou bis-triflylamidures ($N(CF_3SO_2)_2^-$), ils peuvent alors être considérés comme peu coordinants pour une large gamme de métaux de transition. Certains acides de Lewis (comme $AlCl_3$) ont la propriété de s'associer avec leur anion monomère ($AlCl_4^-$) pour former des anions di- ou trinucléaires ($Al_2Cl_7^-$ ou $Al_3Cl_{10}^-$). En présence de bases (même très faibles), ces anions polynucléaires se dissocient très facilement en acide libre. Ces sels peuvent donc être considérés **comme potentiellement acides** au sens de Lewis et non coordinants. Ces liquides ioniques, qui possèdent un spectre de propriétés physiques et chimiques très large, peuvent être dissociants mais peu coordinants. Ils constituent une nouvelle catégorie de solvants sans équivalents parmi les solvants organiques classiques. Ce sont donc de bons candidats comme solvants de catalyse organique.

Leurs applications [11]

Pour la catalyse, le problème à résoudre est de rendre soluble le complexe organométallique dans ces milieux. On peut avoir recours à un complexe de caractère ionique (anionique ou cationique). A condition que le complexe reste ionique sous sa forme active, il pourra rester immobilisé dans le sel sans avoir recours à un ligand spécial. Une autre possibilité consiste à avoir recours, comme pour la catalyse dans l'eau, à un coordinat possédant un groupement polaire ou ionique. Quelques exemples illustrant ce que l'on peut faire dans ces milieux sont donnés dans le *tableau III*.

Les sels possédant des anions coordinants (Cl^-, $SnCl_3^-$, Br^-) ont été utilisés pour stabiliser des complexes ou des intermédiaires anioniques (hydrure de platine pour l'hydrogénation des oléfines [12] ou les complexes du palladium pour la réaction de Heck [13]). Les anions faiblement coordinants, tels que BF_4^-, PF_6^- ou SbF_6^-, peuvent stabiliser les espèces cationiques (telles que l'hydrure cationique du Rh actif pour l'hydrogénation des oléfines ou dioléfines), ou des espèces moléculaires (telles que les complexes du rhodium actifs pour l'hydroformylation des oléfines) [14]. Les complexes cationiques restent quantitativement dans la phase ionique alors que les complexes moléculaires sont progressivement élués. L'addition de ligands portant des fonctions ioniques, tels que la TPPMS, est alors indispensable pour les retenir dans la phase liquide ionique. Cependant, un avantage considérable par rapport à l'eau est que la solubilité des oléfines à longues chaînes (hexène-1, octène-1, décène-1), dans le sel $BMI^+BF_4^-$ par exemple, est au moins 100 fois supérieure à celle dans l'eau. Les vitesses de réaction sont en général relativement élevées et quelquefois même comparables à celles obtenues dans les solvants organiques, ce qui traduit un effet de solvant. Par ailleurs, le liquide ionique peut aussi jouer le rôle de ligand. En effet, le cation imidazolium peut être facilement déprotoné (*figure 2*), en présence d'une base, et conduire au carbène dont les propriétés σ-donneur sont comparables à celles des phosphines basiques [13]. C'est ce qui a permis de stabiliser le palladium dans la réaction de Heck par exemple.

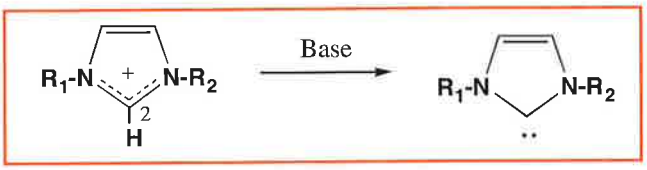


Figure 2 - Formation du carbène par déprotonation du cation dialkyl-1,3-imidazolium.

Les sels chloroaluminates

Il y a quelques années, l'IFP a développé le procédé Dimersol [15] de dimérisation des oléfines légères (propène et/ou butènes). La réaction est réalisée en phase liquide homogène, sans solvant. Elle est catalysée par un complexe organométallique cationique du nickel, formé *in situ*, du type $[HNi(oléfine)]^+AlR_nCl_{4-n}^-$. A la sortie du réacteur, le catalyseur, en solution dans les produits, est neutralisé et séparé des produits par un traitement à la soude caustique. Ceci conduit à la formation continue de rejets qu'il est nécessaire de diminuer. C'est la raison pour laquelle nous avons transposé le système catalytique dans les chloroaluminates acides qui étaient susceptibles de solubiliser les complexes cationiques sans trop les

Tableau III - Exemples de catalyse dans les milieux ioniques.
NBD : norbornadiène, BMI^+ : butyl-1 méthyl-3 imidazolium, acac : acétylacétonate.

Réaction	Complexes précurseurs	Type de milieu ionique	Réf.
• Hydrogénation	$HPt(SnCl_3)_4^{3-}$	$NBu_4^+SnCl_3^-$	[12]
- Dioléfines-oléfines	$Rh(PPh_3)_2(NBD)^+PF_6^-$	$BMI^+PF_6^-$, $BMI^+SbF_6^-$	[14]
- Hydrocarbures aromatiques	Cluster du Ru	$BMI^+BF_4^-$	[11]
• Hydroformylation	RuO_2,H_2O/ligand	$PBu_4^+Br^-$	
- Héxène-1	$Rh(CO)_2$acac/TPPMS	$BMI^+BF_4^-$	[14]
• Couplage C-C : Réaction de Heck	PdX_2	BMI^+Cl^- ; $BMI^+BF_4^-$ BMI^+Br^-	[13]
• Oligomérisation/Dimérisation - butène/propène → octènes/hexènes	$NiX_2 + Et_xAlCl_{3-x}$	$BMI^+Al_2Cl_7^-$	[16]
• Réaction de catalyse acide : - Alkylation éthylène ou butène avec isobutane	Sans métal de transition	$BMI^+Al_2Cl_7^-$	[17]

solvater [16a]. Ainsi, dissous dans un chloroaluminate de dialkylimidazolium « acide », le sel précurseur de nickel (II) forme en présence d'un agent alkylant (un chloroalkylaluminium), un complexe cationique très actif, soluble et stable. Les dimères oléfiniques produits sont très peu miscibles dans le liquide ionique et peuvent être séparés par simple décantation. Le catalyseur et le liquide ionique sont recyclés au réacteur et réutilisés. Comparée au procédé homogène, la mise en œuvre en milieu biphasique permet de diminuer de façon considérable la consommation en nickel (dû à sa meilleure utilisation : il reste dans le réacteur jusqu'à ce qu'il ne soit plus actif). Ceci contribue également à diminuer les rejets et à améliorer l'économie globale du procédé [16b]. La sélectivité en dimères est également améliorée : les dimères, moins solubles dans les sels chloroaluminates que le monomère, créent dès leur formation une deuxième phase et donnent moins de réactions consécutives génératrices d'oligomères. A la sélectivité « chimique » de la réaction vient donc s'ajouter une sélectivité « physique ». Sur un plan pratique et économique, la technologie biphasique a l'avantage de nécessiter un volume réactionnel nettement plus faible. Le procédé biphasique, appelé Difasol, est maintenant proposé à la commercialisation.

Par ailleurs, les organochloroaluminates acides sont de bons solvants des protons et des ions carbénium. En contrôlant la quantité de chlorure d'aluminium (acide) par rapport à celle du chlorure de dialkylimidazolium (base), il est possible d'ajuster l'acidité du milieu. C'est pourquoi on peut y effectuer différentes réactions de catalyse acide avec de très bonnes sélectivités et avec l'avantage de pouvoir recycler et réutiliser le solvant qui est aussi le catalyseur acide. C'est le cas de l'alkylation de l'éthylène ou du butène par l'isobutane qui conduit à des paraffines branchées utilisables comme additifs pour augmenter l'indice d'octane des carburants [17].

Conclusion

La catalyse biphasique, dont les applications ne cessent de se multiplier, est une optimisation de la catalyse homogène. Grâce à la séparation facile du catalyseur et à sa meilleure utilisation, elle peut contribuer à diminuer les rejets et donc à rendre les procédés plus propres et plus économiques. Le choix du solvant et l'immobilisation du complexe organométallique, qui nécessite souvent la conception de ligands nouveaux spécialement adaptés au solvant, restent cependant critiques. Outre les solvants perfluorés et les fluides à l'état supercritique, les liquides ioniques organiques/inorganiques apparaissent comme une nouvelle classe de solvants, complémentaires, aux propriétés très modulables. Ils peuvent exercer un « effet de solvant », en modifiant les sélectivités et les vitesses de réactions.

Références

[1] P. Knochel, Modern Solvents in Organic Synthesis, *Topics in Current Chemistry*, vol. *206*, Springer, Berlin, **1999**.

[2] a) Freitas E.R., Gum C.R., *Chem. Ing. Progress.*, **1979**, p. 79 ; b) Keim W., *Chem. Ing. Tech.*, **1984**, *56*, p. 850 ; c) Vogt D., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), VCH, Weinheim, **2000**, p. 245.

[3] a) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), Wiley-VCH, Weinheim, **1998** ; b) Papadogianakis G., Sheldon R., *New J. Chem*, **1996**, *20*, p. 175 ; c) Cornils B., *J. Mol. Catal.*, **1999**, *143*, p. 1.

[4] a) Cornils B., Kuntz E., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *502*, p. 177 ; b) Cornils B., *Organic Process Research and Development*, **1998**, *2*, p. 121.

[5] Yoshimura N., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), VCH, Weinheim, **2000**, p. 351.

[6] Mercier C., Chabardes P., *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, *7*, p. 1509.

[7] Haber S., réf. [3a], p. 440.

[8] Horvath I.T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 641 ; Betzemeier B., Knochel P., réf. [1], p. 61.

[9] Leitner W., réf. [1], p. 107.

[10] Osteryoung R.A., *Molten salts Chemistry*, G. Mamantov, R. Marassi (éds), D. Reidel Publishing Company, Boston, **1987**, p. 329.

[11] Olivier H., réf. [3a], p. 555 ; Welton T., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 2071.

[12] Parshall G.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, p. 8716.

[13] Xu L., Chen W., Xiao J., *Organometallics*, **2000**, *19*, p. 1123.

[14] Chauvin Y., Mussmann L., Olivier H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2698.

[15] Chauvin Y., Olivier H., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), VCH, Weinheim, **2000**, p. 258.

[16] a) Chauvin Y., Einloft S., Olivier H., *Ind. Eng. Chem.*, **1995**, *34*, p. 1149 ; b) Olivier-Bourbigou H., Chodorge J.A., Travers P., *Petroleum Technology Quaterly*, autumn **1999**, p. 141.

[17] Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H., *J. Mol. Catal.*, **1994**, *92*, p. 155.

Hélène Olivier-Bourbigou
est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole*.

* 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Tél. : 01 47 52 67 79. Fax : 01 47 52 60 55.
E-mail : helene.olivier-bourbigou@ifp.fr

La chimie organométallique de surface

Une vision moléculaire de la catalyse hétérogène

Frédéric Lefebvre, Jean-Pierre Candy et Jean-Marie Basset

Summary **Surface organometallic chemistry: a molecular point of view of heterogeneous catalysis**
Surface organometallic chemistry is a new field of catalysis where the design and the construction of the active « single site » is derived from a molecular understanding of the elementary steps of the catalytic reaction. Examples are given in various areas of catalysis on oxides and metals such as: Ziegler-Natta polymerisation and depolymerization, asymmetric epoxidation, epoxidation, olefins metathesis, alkanes metathesis, regioselective hydrogenation, isomerisation, demetallation of crude oil (RAM II process) etc... The control of the pore size of micro- and mesoporous solids is also considered.

Mots-clés **Organométallique, polymérisation, dépolymérisation, époxydation, métathèse, démétallation, adsorption, isomérisation, bimétallique.**

Key-words **Organometallics, polymerization, depolymerization, epoxidation, olefin metathesis, alkane metathesis, demetallation, adsorption, isomerization, bimetallic.**

La chimie organométallique de surface résulte d'une analyse comparative des catalyses homogène et hétérogène, aussi bien au niveau des connaissances fondamentales que des applications.

Le développement des connaissances fondamentales en catalyse homogène au cours des dernières décennies a progressé de façon considérable de par l'avancée conceptuelle de la chimie moléculaire organométallique. Ceci a eu pour résultat un développement en parallèle de ces deux sciences, avec une véritable explosion de nouveaux concepts amenant un degré de compréhension de la catalyse homogène assez élevé et permettant une approche relativement prédictive. A l'heure actuelle, la plupart des publications de catalyse homogène livrent non seulement les performances d'activité et de sélectivité, mais aussi le mécanisme au niveau moléculaire (pour la plupart, il s'agit d'étapes élémentaires de la chimie organométallique) et *in fine*, la relation structure-activité. Ce niveau de compréhension permet (dans certains cas) de prévoir ou de concevoir de nouvelles sphères de coordination (avec des ligands nouveaux) de plus en plus adaptées à l'acte catalytique recherché. Les procédés industriels existent et sont de plus en plus variés, mais ils se trouvent toujours confrontés aux problèmes de recyclage, de perte de métal et de difficulté de mise en place de procédé dans un monde de plus en plus soucieux de préserver la qualité de notre environnement au sens le plus large du terme.

La catalyse hétérogène, qui demeure beaucoup plus porteuse au niveau industriel, est une science qui reste beaucoup plus empirique en raison de la difficulté de caractériser les surfaces au niveau atomique (et/ou moléculaire) avant, pendant et après l'acte catalytique. Cette discipline a dû rechercher ses concepts les plus porteurs en science des surfaces, en chimie inorganique de l'état solide, en chimie théorique, en chimie physique... Toutefois, un inconvénient majeur de ce type d'approche est qu'elle ne tient pas nécessairement compte de la faible quantité de sites réellement actifs et de leur variété structurale. En effet, la structure d'une surface, cet état limite d'un solide le plus souvent hyperdivisé, reste difficile à caractériser au niveau atomique. Ces catalyseurs sont encore rendus plus difficiles à étudier de par leur hétérogénéité et leur modification structurale possible en cours de réaction. La conséquence est qu'à l'heure actuelle, le nombre d'étapes élémentaires connues au niveau atomique et/ou moléculaire demeure encore limité à quelques cas simples comme la synthèse de l'ammoniac ou l'oxydation du CO. Dans ces conditions, il est encore difficile d'envisager une approche prédictive de la synthèse de nouveaux catalyseurs hétérogènes et de réaliser une relation structure-activité si nécessaire à l'obtention de solides actifs et sélectifs sur des bases prédictives.

Cependant, le phénomène catalytique est avant tout un phénomène moléculaire. Durant l'acte catalytique s'établissent des liaisons chimiques entre la molécule et la surface, passant ainsi par des **intermédiaires organométalliques de surface**. On est en droit de penser que les progrès conceptuels de la chimie organométallique doivent pouvoir s'appliquer en catalyse hétérogène. Toute la problématique de la **chimie organométallique de surface (COMS)** va donc être de tenter de transférer à la catalyse hétérogène les concepts et les outils de la chimie moléculaire organométallique, en vue de créer sur les surfaces des sites actifs, uniformes en structure, en nombre suffisamment élevé et dont les propriétés catalytiques pourront être décrites (voire prédites ?) à l'aide des mécanismes de la chimie organométallique : *in fine*, il s'agira de concevoir le site actif pour une réaction catalytique donnée et de préparer par voie COMS des espèces dites « single site » ou « site unique ».

Dans un premier temps, il va être nécessaire d'étudier la réactivité des grandes familles de composés organométalliques avec les grandes familles de surfaces catalytiques qui,

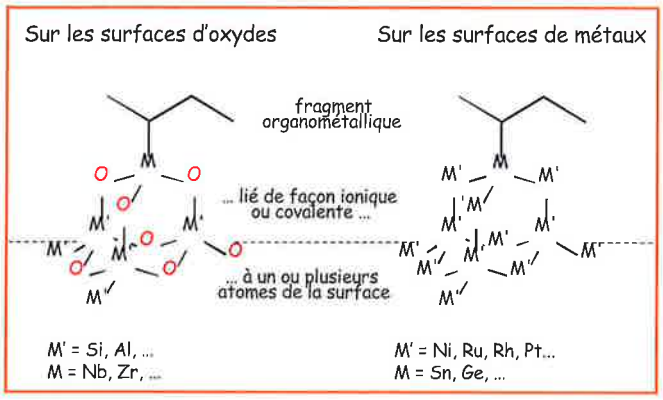


Schéma 1.

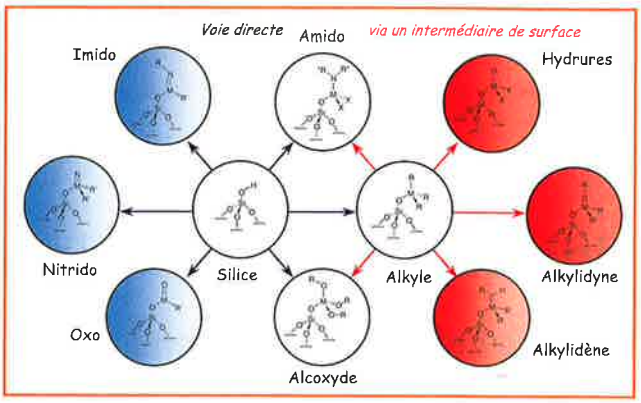


Schéma 2.

d'une façon simplifiée, seront divisées en oxydes et métaux. Il va en résulter l'identification de fragments organométalliques à la surface des oxydes et des métaux (*schéma 1*).

Une fois cette chimie élucidée, du moins partiellement, on va pouvoir construire sur une surface le site catalytique recherché. On étudiera sur ce site catalytique : i) l'acte catalytique lui-même ; ii) l'évolution *in situ* du site catalytique ; iii) son environnement en cours de catalyse (défi que ne permettent pas facilement de relever les études sur des catalyseurs traditionnels, surtout lorsque le nombre de sites actifs est trop faible) ; iv) le mécanisme réactionnel.

Le développement d'une telle chimie organométallique de surface n'a pu se faire sans l'aide d'outils adaptés, le plus souvent déduits de ceux utilisés en chimie moléculaire (voir *tableau I*), même si certains d'entre eux (exp. l'EXAFS) sont plus spécifiques aux solides. Bien entendu, il faut mentionner la spectroscopie infrarouge *in situ* et les microanalyses de surfaces. Dans le cas de techniques utilisées en chimie moléculaire (exp. la RMN *in situ*), il a fallu adapter ces techniques aux problèmes étudiés (rotation à l'angle magique et enrichissement en carbone-13 dans le cas de la RMN du solide, développement de nouvelles séquences permettant le développement de la RMN 2D à l'état solide).

Tableau I.

Chimie Moléculaire		Chimie Organométallique De Surface
Méthodes de caractérisation d'un complexe organométallique		
Spectroscopie IR	Transfert de méthodes →	Oui
RMN		Oui
RPE		Oui
microanalyse		Oui
Spectrométrie de masse		-
Rayons X	Transfert de concepts	EXAFS
points de fusion et d'ébullition		-
densité		-
couleur		Oui
Caractérisation chimique (Réactivité)		Oui
		BET, Porosimétrie Microscopie, ...
Détermination de structure Relations structure-activité		

L'étude de la réactivité des organométalliques avec les surfaces d'oxydes et de métaux réalisés ces dernières années permet de réaliser à volonté un grand nombre d'espèces de surface parfaitement définies. Le *schéma 2* représente quelques-unes des structures pouvant être obtenues sur des supports de type oxyde et plus particulièrement la silice. Selon la nature du complexe organométallique, un grand nombre de complexes peuvent être obtenus avec des liaisons M-C (complexes alkyles, alkylidènes, alkylidynes, cyclopentadiényles), M-N (complexes amido, imido ou nitrido) ou M-O (complexes alcoxy ou oxo). Nombre de ces complexes peuvent aussi être obtenus par voie directe, ou à partir d'un complexe déjà greffé sur la surface. Il faut signaler que l'hydrogénolyse des ligands alkyles donne lieu à la formation d'hydrures très réactifs, qui peuvent eux aussi servir de produits de départ pour l'obtention de nouvelles espèces de surface.

Les travaux sur métaux ont eux aussi permis le développement de structures nouvelles sur les surfaces métalliques. L'étude de la réactivité des complexes organométalliques avec les surfaces métalliques a permis ainsi de révéler une chimie riche qui accroît de façon assez spectaculaire la façon de contrôler activité, sélectivité et durée de vie des catalyseurs hétérogènes. A titre d'exemple, la réaction sous hydrogène du tétrabutylétain avec les surfaces de rhodium, ruthénium, nickel ou platine, conduit, à 50 °C, à des espèces partiellement désalkylées (espèce 1), puis à température plus élevée, à des solides totalement désalkylés mais pour lesquels les atomes d'étain restent encore localisés sur la surface des particules (espèce 2) et enfin, l'accroissement de la température conduit à des alliages (espèce 3) (*figure 1*).

Bien que l'on n'obtienne que rarement une structure unique à la surface des métaux, il est possible, en jouant sur les paramètres expérimentaux, d'accéder à des espèces très majoritaires que l'on peut alors caractériser grâce à la

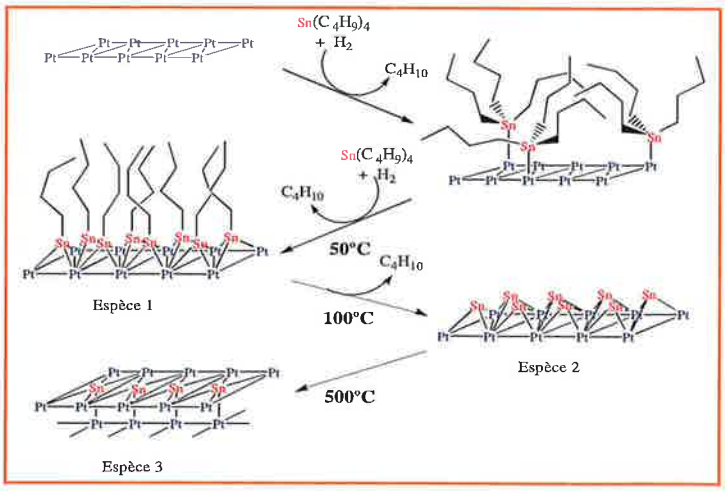


Figure 1 - Chimie organométallique de surface sur métaux.

multiplicité de méthodes physico-chimiques disponibles, en particulier l'EXAFS.

Quelques exemples d'approche prédictive en catalyse sur oxydes

L'époxydation asymétrique par des complexes supportés du tantale

Cette application de la chimie organométallique de surface illustre la démarche prédictive qui peut être effectuée en catalyse. La réaction d'époxydation asymétrique des alcools allyliques est une réaction découverte il y a déjà de nombreuses années par Sharpless et appliquée en particulier à la synthèse du glycidol à partir de l'alcool allylique (*schéma 3*).

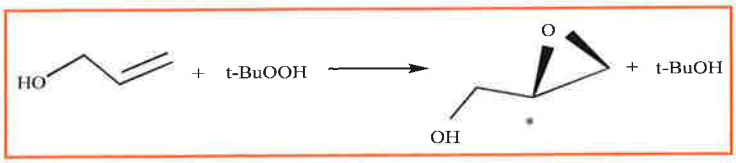


Schéma 3.

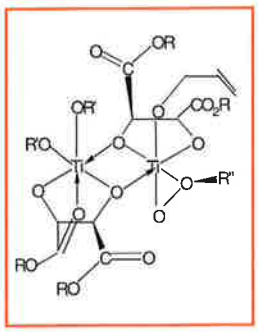


Schéma 4.

Le précurseur de l'espèce catalytique est un dérivé alcoxy du titane (IV), en présence d'un inducteur chiral, habituellement le diéthyl tartrate. La structure généralement admise pour l'espèce active est représentée *schéma 4* et correspond à un dimère. La sphère de coordination pendant l'acte catalytique est composée du tartrate, lié au titane par deux liaisons de covalence σ, l'alcoxy-allyl lié par une liaison de covalence σ, et l'alkyl peroxo, coordiné par une liaison σ et une liaison π. En résumé, en cours de catalyse, le titane (IV) à configuration d^0 voit ses 4 électrons « d^0 » impliqués dans 4 liaisons de covalence avec les réactifs et/ou les ligands. Si l'on admet le même mécanisme d'époxydation en catalyse supportée, on peut imaginer avoir d'une part un métal de type d^0 et d'autre part, que ce métal puisse avoir les 4 liaisons de covalence avec les réactifs, sans oublier la nécessité d'au moins une liaison de covalence pour une liaison forte avec la surface. Ceci signifie 5 liaisons σ, ce qui ne peut être obtenu avec le titane mais avec un métal du groupe V. L'un de ces métaux est le tantale pour lequel de nombreuses études ont déjà été réalisées et la sphère de coordination autour du métal a été créée étape par étape. La dernière étape de la réaction consiste à faire réagir un tantale tétra-alcoxy de surface parfaitement caractérisé avec un ligand chiral, par exemple le diéthyl-tartrate (*schéma 5*).

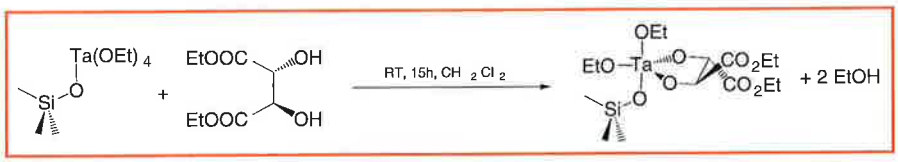


Schéma 5.

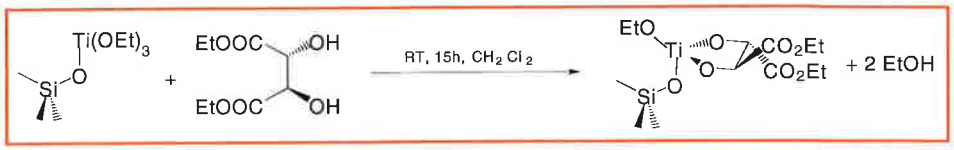


Schéma 6.

De la même façon, on peut immobiliser l'équivalent titane à la surface de la silice (*schéma 6*).

La dernière étape consiste à faire la réaction catalytique avec le complexe de tantale supporté dont la sphère de coordination a été créée de toutes pièces. Pour cela, il est intéressant de comparer le titane et le tantale, tant du point de vue de la catalyse homogène que de la catalyse hétérogène. Les résultats sont visualisés *figure 2.*

- En catalyse homogène, le titane est actif, comme cela a été reporté par Sharpless, tandis que le tantale est très peu actif. De plus, il conduit à l'énantiomère inverse de celui obtenu avec le titane.
- En catalyse hétérogène, le titane est totalement inactif, comme prévu à partir de considérations mécanistiques, tandis que le tantale est actif. Le fait qu'il donne une énantiosélectivité inverse de celle observée en catalyse homogène est en soi déjà un argument très positif en faveur d'une catalyse réellement hétérogène.

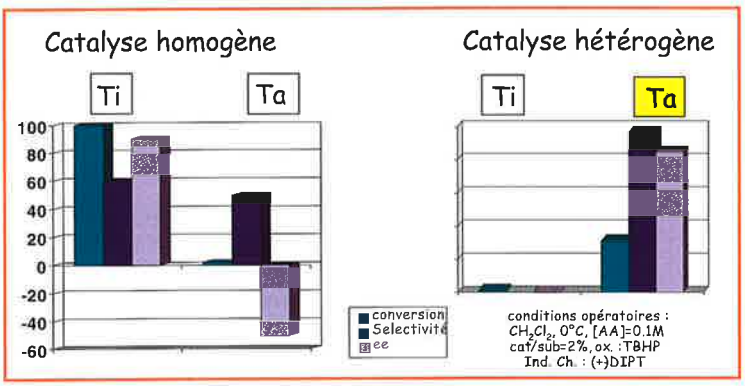


Figure 2 - Époxydation asymétrique de l'alcool allylique. Comparaison entre le titane et le tantale : complexes alcoxy en solution ou sur silice ayant réagi avec un équivalent de tartrate et comparés dans les mêmes conditions.

L'époxydation des oléfines

L'époxydation des oléfines est un domaine d'importance industrielle majeure. L'une des clés du problème associé à ce sujet est le rôle du nombre de coordination du métal pour obtenir à la fois les meilleures activités et les meilleures sélectivités. En particulier, de nombreuses questions se posent quant à l'effet du titane extra-réseau dans la silicalite au titane pour des réactions d'oxydation variées. La chimie organométallique de surface permet de créer une sphère de coordination parfaitement connue autour d'un métal et en particulier, d'obtenir des espèces avec un nombre de liaisons avec la surface uniforme sur tout le solide. Par exemple, la réaction de greffage du complexe $TiNp_4$ sur la silice déshydroxylée à 700 °C va conduire à la formation du complexe greffé ≡Si-O-$TiNp_3$ qui, par réaction d'échange de ligands avec des alcools, permettra l'obtention de O≡Si-O-$Ti(OR)_3$. En partant de l'hydrure de titane,

Tableau II - Époxydation de l'octène-1 par divers complexes de surface du titane.

Catalyst	Initial activity	1 hour of reaction Conv.	Sel.	Yield	Final Conv.	Sel.	Yield
$\equiv SiOTi(OH)_3(H_2O)_n$	65 h^{-1}	57 %	65 %	37 %	99 %	75 %	74 %
$(\equiv SiO)_3Ti(OH)(H_2O)_n$	**174**	**70**	**89**	**62**	**99**	**100**	**99**
$\equiv SiOTi(ONp)_2(OONp)$	140	62	90	55	99	100	99
$(\equiv SiO)_3Ti(OOH)$	**450**	**92**	**97**	**89**	**100**	**96**	**96**
$\equiv SiOTi(OMe)_3$	200	77	92	71	99	99	98
$(\equiv SiO)_3Ti(OMe)$	**345**	**87**	**100**	**87**	**100**	**100**	**100**
$\equiv SiOTi(O^tBu)_3$	450	91	91	83	100	98	98
$(\equiv SiO)_3Ti(O^tBu)$	**930**	**99**	**99**	**99**	**100**	**100**	**100**

$(\equiv Si\text{-}O)_3Ti\text{-}H$ qui possède trois liaisons avec la surface, et en le faisant réagir avec le même alcool, on formera une espèce $(\equiv Si\text{-}O)_3TiOR$.
En faisant varier l'alcool ou en utilisant de l'eau (qui formera des espèces hydroxy), ou de l'oxygène qui donne des hydroperoxy de surface, on peut ainsi synthétiser deux séries de complexes possédant une ou trois liaisons de covalence avec la surface, toutes choses égales par ailleurs.
Possédant tous ces complexes de surface, il était normal que nous nous intéressions au problème du titane dans les réactions d'oxydation et plus particulièrement d'époxydation, avec pour objectif la résolution des problèmes suivants :

- Quel est le rôle du nombre « n » de liaisons de $(\equiv Si\text{-}O)_n$ Ti-X avec la surface ?
- Quel est le rôle des autres ligands « X » ?

L'époxydation de l'oct-1-ène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle donne avec ces catalyseurs le 1,2-époxy-octane (au moins 70 % des produits), le diol correspondant à l'hydrolyse de l'époxyde n'étant jamais observé (*figure 3* et *tableau II*).

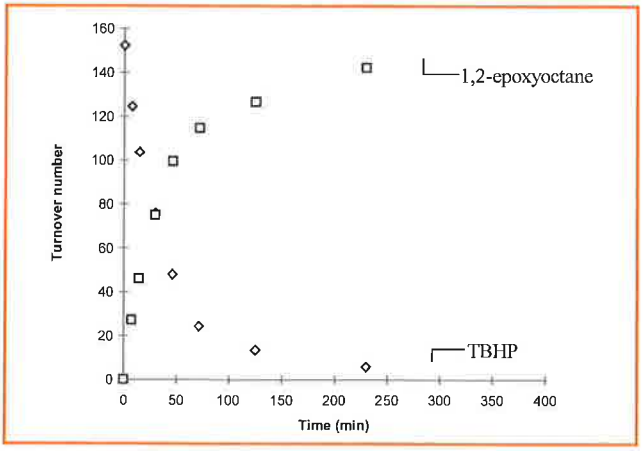


Figure 3 - Représentation de l'évolution du TBHP et de l'époxyoctane pendant l'époxydation de l'octène-1 par le TBHP. Catalyseur : $(\equiv SiO)Ti(OMe)_3$, 0,70 % Ti, 60mg ; TBHP : 150 mol/mol Ti ; 1-octène : 20 mol/mol TBHP.

De façon générale, le rendement en époxy-octane est toujours quantitatif (sélectivité de 100 % pour 100 % de conversion) et le seul effet notable concerne les activités initiales : il ressort que le complexe lié par trois liaisons au support est beaucoup plus actif que celui lié par une seule liaison. Parmi tous les complexes, celui avec le ligand tert-butoxy est de loin le plus actif. Il est significatif que ce soit le ligand le plus encombré qui conduise à l'activité initiale la plus importante, probablement parce que son encombrement stérique va inhiber la transformation du titane en complexe hexacoordiné beaucoup moins actif.

La métathèse des oléfines

Le complexe de rhénium $\equiv Si\text{-}O\text{-}Re(\equiv C\text{-}^tBu)(=CH\text{-}^tBu)(CH_2\text{-}^tBu)$ s'est avéré très actif dans la réaction de métathèse du propène à température ambiante (*schéma 7*).

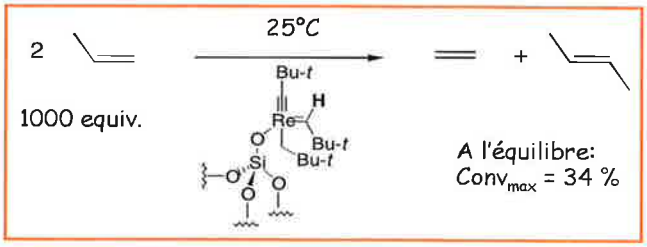


Schéma 7.

En une heure de réaction en réacteur statique, 1 000 équivalents de propylène sont équilibrés avec l'éthylène et le butène. La courbe de la *figure 4* montre l'évolution de la conversion en fonction du temps. La fréquence de rotation du catalyseur, qui est de 0,25 mol.(mol Re)$^{-1}$.s^{-1}, se situe au même niveau que celle observée à beaucoup plus haute température avec de nombreux catalyseurs traditionnels utilisés industriellement (voir valeurs mentionnées *figure 4*).
L'observation des produits primaires de métathèse, $CH_2{=}CH\text{-}^tBu$ et $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}^tBu$, résultant de la première réaction entre la fonction $Re{=}CH\text{-}^tBu$ et le propène, permet d'une part de

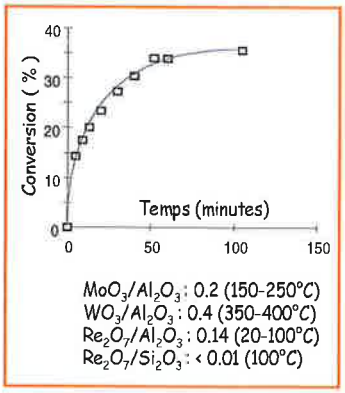


Figure 4 - Conversion du propène en fonction du temps lors de la réaction de métathèse par $\equiv Si\text{-}O\text{-}Re(\equiv C\text{-}^tBu)(=CH\text{-}^tBu)(CH_2\text{-}^tBu)$. Valeur du nombre de rotations pour quelques catalyseurs hétérogènes.

prouver que l'espèce active est bien le complexe de rhénium et d'autre part, que c'est la fonction carbénique du complexe de surface qui réalise la réaction. C'est la première fois qu'il est possible d'utiliser la silice comme support du rhénium en métathèse des oléfines. Jusqu'à présent, seule l'alumine comme support de Re_2O_7 était capable de réaliser un telle réaction. Le fait d'introduire un carbène en surface permet d'obtenir des activités bien supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs hétérogènes traditionnels.

La polymérisation des oléfines

La polymérisation de l'éthylène, très importante industriellement, est réalisée en présence d'un catalyseur qui peut être soit un complexe du chrome (catalyseur Phillips), soit un catalyseur de type Ziegler-Natta. Durant les années 80, une nouvelle famille de catalyseurs est apparue : les complexes métallocènes des métaux du groupe IV. Ces complexes présentent des activités élevées mais malheureusement ils nécessitent la présence d'un co-catalyseur (le plus souvent le MAO) pour pouvoir (ré)générer l'espèce active. Ceci, combiné à différents problèmes, notamment d'inaptabilité du système à une réaction en phase gaz, nous a conduit à étudier en catalyse de polymérisation de l'éthylène des complexes métallocènes du zirconium que nous avons synthétisés, que ce soit sur silice ou sur alumine.
Les complexes supportés sur silice sont inactifs quel que soit le métallocène. Sur ce support, le complexe est sous forme neutre (exp. ≡Si-O-ZrCp*Me_2) ; on peut en conclure que les espèces neutres sont inactives, en accord avec ce qui est maintenant communément admis en chimie moléculaire. En présence d'un co-catalyseur, par exemple $B(C_6F_5)_3$, il y a formation d'une espèce cationique par transfert d'un groupe méthyle vers $B(C_6F_5)_3$ (*schéma 8*), ce qui explique l'augmentation de l'activité catalytique.

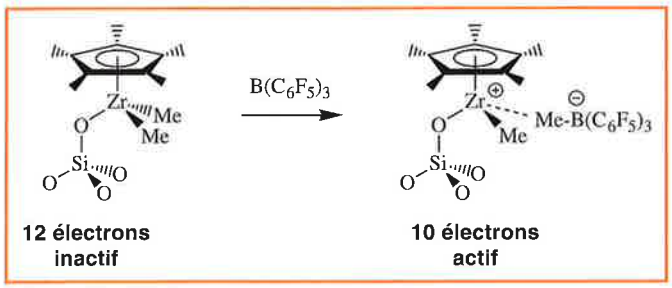


Schéma 8.

Sur alumine, le transfert de groupe méthyle se produit de façon « intramoléculaire » sur la surface par simple transfert du méthyle sur un site de Lewis « Al^{3+} » de l'alumine. De ce fait, l'alumine se comporte à la fois comme support de greffage covalent mais également comme acide de Lewis permettant de créer une charge cationique sur le zirconium de surface.

La dépolymérisation Ziegler-Natta : une réaction catalytique nouvelle

Les hydrures des métaux du groupe IV supportés sur silice réalisent l'hydrogénolyse des alcanes à basse température. L'étape clef de cette hydrogénolyse concerne le transfert d'un groupe méthyle en β position sur une chaîne alkyle (*figure 5*). Cette étape élémentaire constitue l'étape inverse

Figure 5 - Relation entre les étapes élémentaires de β-alkyle élimination et de polymérisation des oléfines.

(au niveau microscopique) de l'insertion d'une oléfine dans une liaison métal-méthyl (mécanisme de Cossee).
Si ces deux étapes sont microscopiquement réversibles, la polymérisation et la dépolymérisation Ziegler-Natta devraient être facilement réalisables avec le même type de catalyseur. Seule la thermodynamique constitue le facteur défavorable. Il était alors évident de tenter par une simple hydrogénation de la double liaison ainsi produite de renverser la thermodynamique. C'est ainsi que $(\equiv Si\text{-}O)_3Zr\text{-}H$ polymérise l'éthylène à température ambiante et l'introduction d'hydrogène à 150 °C dépolymérise le polyéthylène ainsi formé en hydrocarbures inférieurs notamment en coupes diesels (*figure 6*). La question a été de savoir si ce phénomène était exclusivement dû à l'hydrogénolyse du polyéthylène produit *in situ* ou bien, au contraire, s'appliquait au polyéthylène *ex situ*.

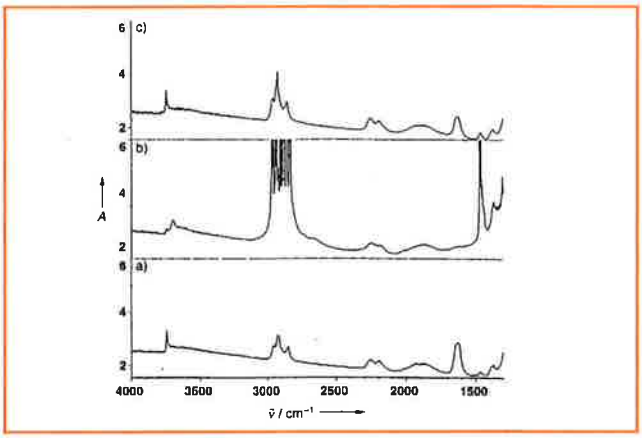


Figure 6 - Polymérisation et dépolymérisation de l'éthylène sur l'hydrure de zirconium : a) hydrure de zirconium ; b) après réaction 12 h à 20 °C avec l'éthylène ; c) après chauffage à 150 °C sous hydrogène.

Avec le PE_{500} (polyéthylène dont la masse molaire moyenne est de 500) (*figure 7*), il est possible avec l'hydrure de zirconium sous hydrogène de transformer ce polymère en

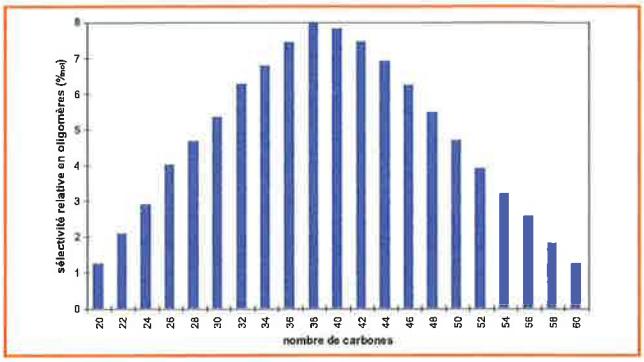


Figure 7 - Répartition des diverses chaînes alkyles dans le PE_{500}.

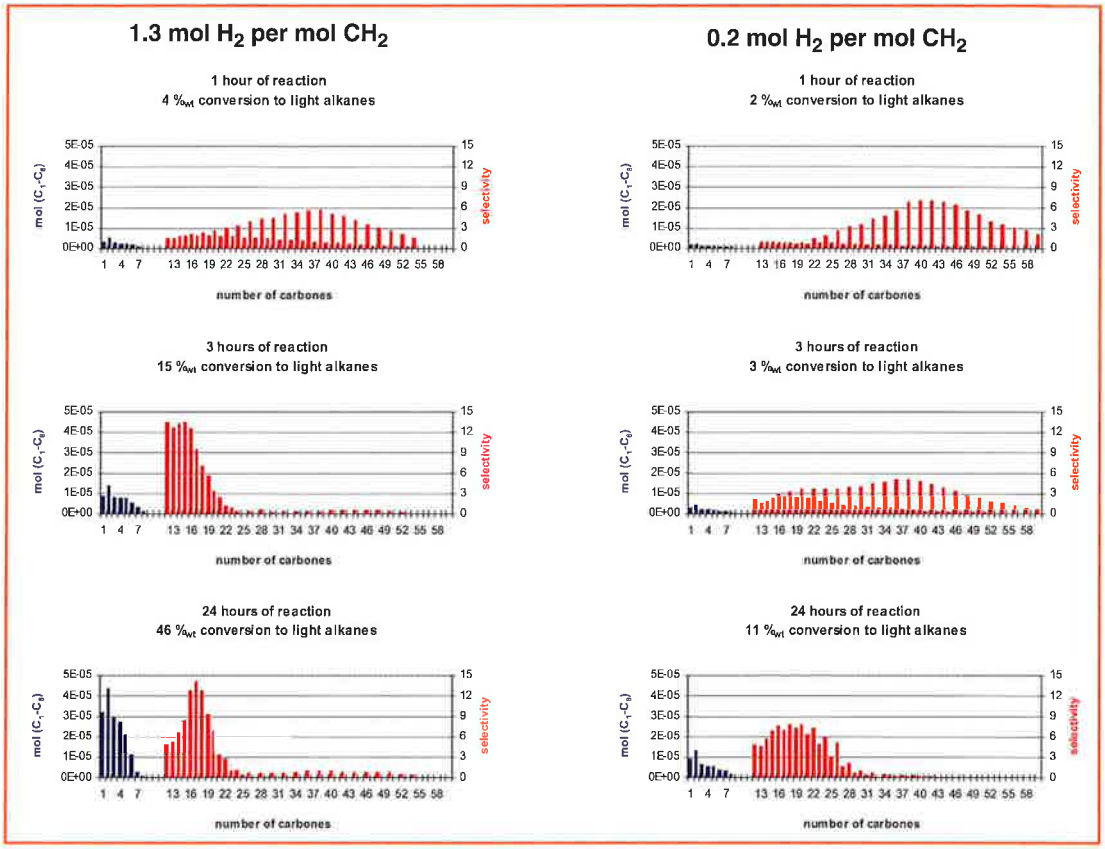


Figure 8 - Produits d'hydrogénolyse du PE_{500}.

oligomères de masses de plus en plus faibles, en coupe diesel et *in fine* en alcanes légers (*figure 8*).
Les implications environnementales de ce type de découverte sont en cours d'évaluation.

La métathèse des alcanes : une réaction catalytique nouvelle

La métathèse des alcanes est une réaction catalytique nouvelle de la chimie qui ne se produit que sur des catalyseurs préparés par voie organométallique de surface. Elle a été découverte lors de l'hydrogénolyse de $(\equiv Si\text{-}O)Ta(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)_2$ sur silice qui conduit à une espèce hydrure $(\equiv Si\text{-}O)_2Ta\text{-}H$. Cette espèce du Ta(III) à configuration d^2 est formellement à 8 électrons, ce qui la rend à la fois très électrophile mais également susceptible d'addition oxydante. Ce catalyseur transforme les alcanes acycliques en homologues supérieurs et inférieurs (*figure 9*).
La métathèse des alcanes, qui jusqu'à présent semblait impossible vu la difficulté d'activer les liaisons C-H et C-C, se produit à des pressions et des températures modérées (typiquement 1 atm, 150 °C).
L'hydrure de tantale peut transformer un hydrocarbure en un mélange de ses homologues supérieurs et inférieurs. Ceci peut se traduire par l'équation suivante :

$$2\ C_nH_{2n+2} \xrightarrow{[Ta\text{-}H]} C_{n-i}H_{2(n-i)+2} + C_{n+i}H_{2(n+i)+2}$$

$$i = 1, 2, 3, \ldots n-1$$

Le mécanisme qui peut être proposé pour rendre compte de ces résultats expérimentaux est le suivant où l'étape clé fait intervenir des intermédiaires à 4 centres avec métathèse de

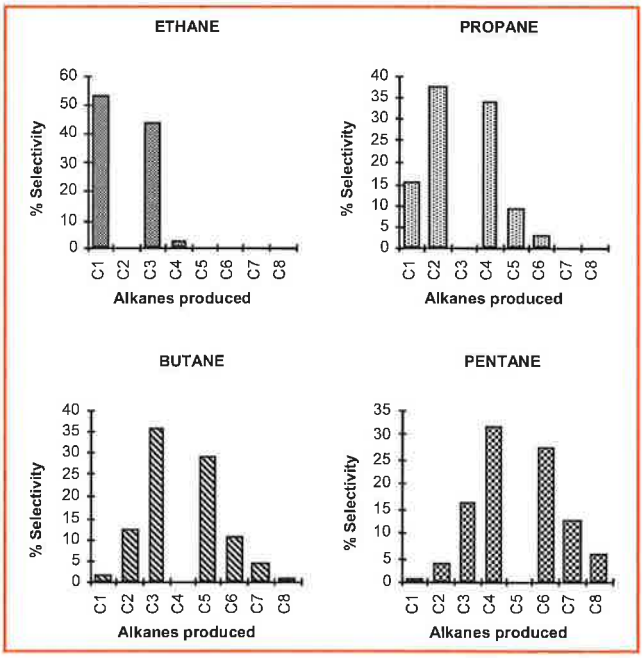


Figure 9.

liaisons sigma. Ce mécanisme peut être critiqué car il ne fait pas appel à des étapes élémentaires connues de la chimie organométallique et il est possible d'en envisager nombre d'autres, l'un des plus attractifs étant l'addition oxydante d'une liaison C-C observée récemment par Milstein sur des métaux du groupe VIII. Cependant, pour l'instant, le mécanisme indiqué *schéma 9* permet de décrire la majorité des résultats expérimentaux.

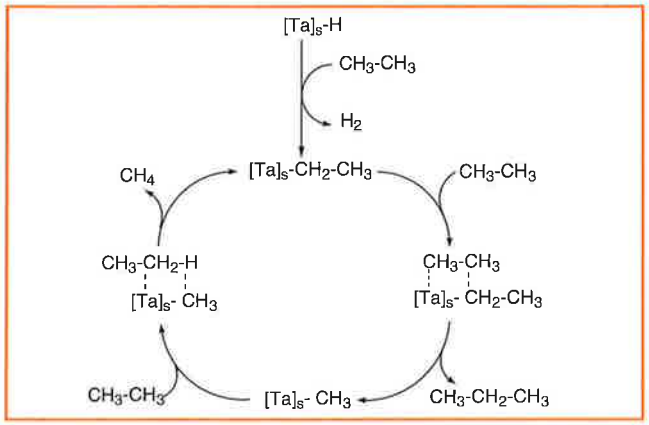


Schéma 9.

L'examen du mécanisme proposé suggère la possibilité de métathèse dégénérée. Cette réaction est effectivement observée et se produit environ 5 fois plus rapidement que la métathèse formelle décrite *schéma 10*.

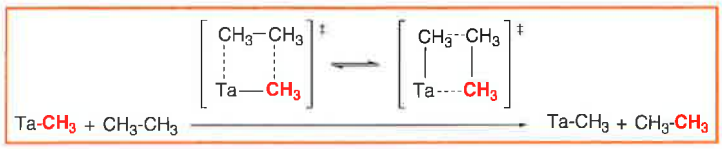


Schéma 10.

Il faut donc adjoindre à ce mécanisme un autre cycle correspondant à la métathèse dégénérée (voir *schéma 11*). La découverte de cette réaction ouvre la voie à la synthèse d'hydrocarbures supérieurs à partir d'alcanes légers qui ne sont pour l'instant que peu valorisés.

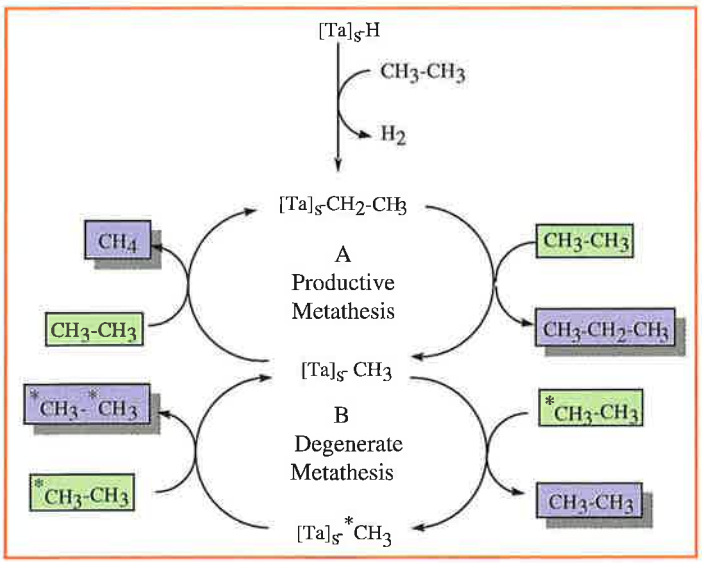


Schéma 11.

La chimie organométallique de surface sur métaux et les applications qui en découlent

La *figure 10* résume les différents espèces que l'on va retrouver en chimie organométallique sur métaux.
A chacune de ces espèces, on peut associer des sélectivités particulières en catalyse. Lorsque des fragments

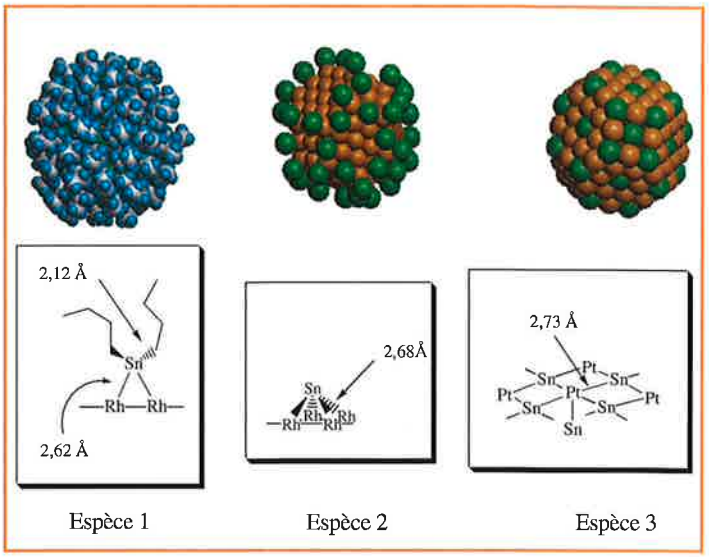


Figure 10.

organométalliques subsistent à la surface du métal, on va pouvoir modifier, voire contrôler, la chimio-, la régio-, la stéréo- ou l'énantiosélectivité de la réaction catalytique. La présence d'adatomes (*atome métallique, dépouillé de ses ligands, adsorbé sur la surface d'une particule métallique et non encore incorporé dans le réseau du métal*) d'étain sur des sites cristallographiques particuliers de la particule correspond de fait à un empoisonnement sélectif de la surface permettant également de régler les régio-, chimio- et stéréosélectivités de nombreuses réactions catalytiques. Lorsque des structures de surface telles que les alliages sont obtenues, il peut en résulter un phénomène d'isolation de site, évitant de ce fait les réactions secondaires sur les surfaces métalliques.

Quelques exemples d'approche prédictive en catalyse sur métaux

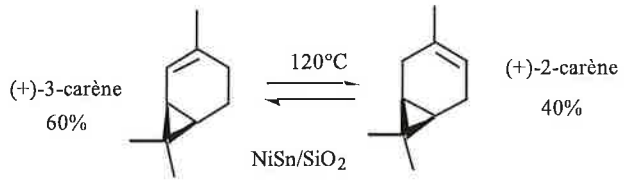
Effet physico-chimique de ligands hydrophobes

En jouant sur les propriétés hydrophobes des fragments organométalliques greffés sur la surface du rhodium (espèce 1), le rapport des vitesses de réaction en phase liquide des deux alcools insaturés hex-2-én-1-ol et hex-5-én-1-ol (qui ne diffèrent que par la position de la double liaison, terminale ou interne) est fortement modifié par la présence de fragments $-SnBu_x$ sur la surface de Rh/SiO_2. Ce rapport passe en effet de 0,7 avec Rh/SiO_2 à 0,2 avec $RhSnBu_x/SiO_2$, c'est-à-dire que l'hydrogénation de la double liaison interne est fortement inhibée par la présence des fragments organométalliques. La surface du catalyseur modifié par le tétrabutylétain est couverte d'une couche hydrophobe, la fonction alcool des substrats restant en phase aqueuse, donc loin de la surface active (les atomes de rhodium), c'est la double liaison terminale qui s'approche le plus près de la surface et qui donc s'hydrogène le plus vite.

Effet d'empoisonnement sélectif par les adatomes

L'isomérisation du 3-carène en 2-carène a été réalisée à 120 °C en présence de nickel supporté sur silice, modifié par

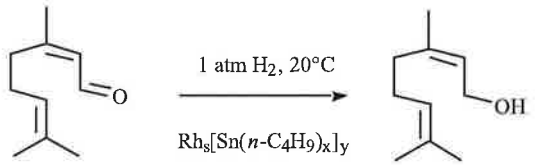
suite de l'hydrogénolyse de très faibles quantités de tétrabutylétain.



Pour de très faibles taux de recouvrement (Sn/Ni = 0,04), l'étain se trouve totalement désalkylé (espèce 2). L'objectif de la recherche au niveau de la catalyse a été de s'approcher de l'équilibre thermodynamique (D-3-carène/D-2-carène = 3/2). Avec le nickel non modifié, l'isomérisation s'accompagne des réactions d'hydrogénation (carane), de déshydrogénation (cymènes) et d'hydrogénolyse, ce qui diminue fortement les sélectivités en carènes ($S_{(D-2+D-3)}$) et en D-2-carène ($S_{(D-2)}$). L'apport de faibles quantités d'étain (Sn/Ni = 0,04) permet d'approcher l'équilibre thermodynamique (D-3-carène/D-2-carène = 2,8/2), tout en conservant une sélectivité en carènes élevée (0,91 au lieu de 0,70 sans étain).

Effet ligand et adatomes

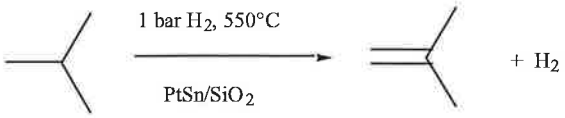
L'hydrogénation du citral, oléfine α-β insaturée, peut conduire à la saturation des doubles liaisons oléfiniques ou de la double liaison aldéhydique. Avec le rhodium non modifié, cette hydrogénation conduit à l'hydrogénation non sélective de toutes les insaturations. Lorsque le rhodium supporté sur silice est modifié par le tétrabutylétain ou le tétrabutylgermane, de très fortes modifications de sélectivité sont observées.



En jouant sur la quantité de tétrabutylétain introduite et sur la température de la réaction de greffage, il est possible de faire varier x et y. A fort taux de recouvrement (y = 1), il reste environ 2 groupements butyle par étain (espèce 1). Le catalyseur est alors très sélectif et très actif dans l'hydrogénation du citral en géraniol (+ nérol). A très faible taux de recouvrement (y = 0,02), le complexe de l'étain est totalement désalkylé ; l'étain se trouve sous la forme d'adatomes (espèce 2) qui jouent alors le rôle de poison sélectif vis-à-vis du rhodium. Ce dernier devient alors sélectif vis-à-vis de l'hydrogénation sélective de la double liaison C=C conjuguée. Il s'agit ici d'un cas remarquable où l'on peut régler la chimiosélectivité d'une réaction catalytique, soit en empoisonnant le catalyseur de façon sélective par des adatomes, soit en recouvrant le catalyseur de fragments organométalliques qui jouent alors le rôle de ligand. La nature de l'effet ligand n'est pas réellement élucidée, mais il paraît raisonnable de penser que l'encombrement stérique autour de la particule métallique va favoriser la coordination de la fonction carbonyle qui, pour être hydrogénée, ne nécessite pas une forme η-2, à l'inverse de la fonction oléfinique.

Effet d'alliage ou d'isolation de site

La réaction de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène sur des catalyseurs Pt/SiO_2 et $Pt\text{-}Sn/SiO_2$ se produit à haute température sous faible pression d'hydrogène. La présence d'étain introduit par voie chimie organométallique à haute température (espèce 3) a pour effet d'augmenter la sélectivité en isobutène jusqu'à des valeurs proches de 100 %.



Par exemple, à 550 °C, en présence de $PtSn/SiO_2$ (Sn/Pt_s = 0,9), sous pression atmosphérique et avec un rapport H_2/isobutane de 2, la sélectivité en isobutène après 6 heures de réaction est de 99 % (au lieu de 93 % avec Pt/SiO_2), tandis que l'activité catalytique (ramenée au gramme de platine) a augmenté. Ce résultat peut être expliqué par le phénomène d'isolation de site. Sur le platine, la présence de voisins Pt-Pt va favoriser les réactions d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de cokage, tandis que sur les catalyseurs Pt-Sn, l'effet d'isolation de site ne va permettre que l'étape élémentaire de β-H élimination, à partir d'une espèce Pt-isobutyl, qui conduit à l'isobutène recherché.

Démétallation des coupes pétrolières par chimie organométallique de surface sur métaux

L'élimination de l'arsenic, présent sous forme de composés organométalliques dans les coupes pétrolières, est devenu une nécessité, notamment pour le maintien de l'activité des catalyseurs de reformage et pour la protection de l'environnement. La méthode actuellement utilisée est le piégeage sur une charge solide. Dans le procédé RAM II de l'IFP, cette charge est constituée de nickel supporté sur alumine (*figure 11*). L'élimination de l'arsenic passe donc par une réaction de surface faisant appel à la chimie organométallique de surface sur métaux.

A 170 °C, sous 12 bar d'hydrogène, la réaction de $AsPh_3$ en solution dans un alcane avec Ni/Al_2O_3 se décompose en deux étapes. La première, rapide, conduit à la formation de l'espèce mal cristallisée $NiAs_{0,45}$: sa vitesse est limitée par la

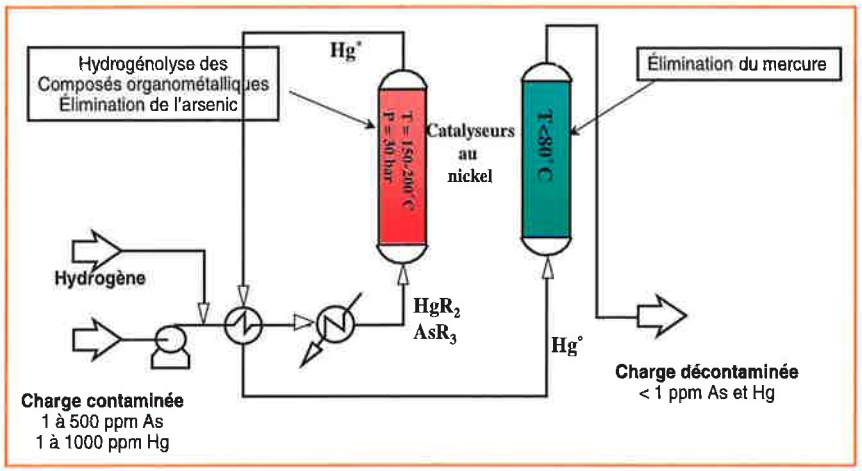


Figure 11 - Démercurisation et déarsenification des charges pétrolières : la solution proposée par l'IFP, le procédé RAM II.

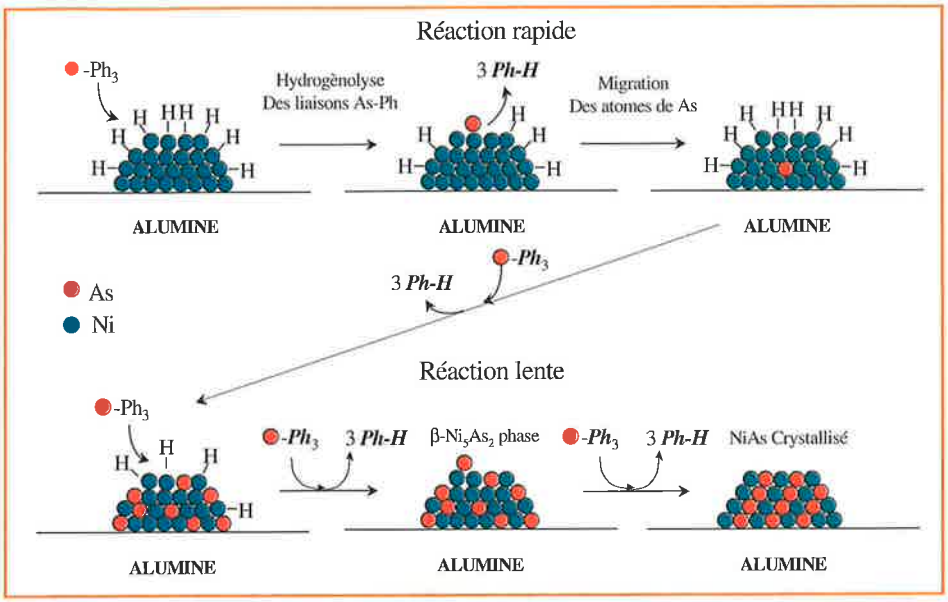


Figure 12.

diffusion des atomes d'arsenic au sein des particules métalliques. La seconde, beaucoup plus lente, conduit à la formation de l'espèce NiAs bien cristallisée, mise en évidence par diffraction des rayons X. Sa vitesse est limitée par l'hydrogénolyse des liaisons As-Ph sur la surface des particules de $NiAs_x$. Le schéma réactionnel est représenté *figure 12*.
L'élimination de l'arsenic se fait donc par une succession d'étapes bien identifiées de chimie organométallique de surface. A l'heure actuelle, un procédé industriel de 100 000 t/an utilise ce concept simple.

Modification des caractéristiques d'adsorption et de séparation de matériaux micro- et mésoporeux par réaction avec des complexes organométalliques

Les zéolithes et les solides mésoporeux sont des composés qui peuvent posséder des propriétés les rendant très utiles en catalyse du fait de la faible différence de taille entre les molécules à transformer et les cavités de ces solides. L'une de ces propriétés est de pouvoir adsorber sélectivement certaines molécules par rapport à d'autres, d'où leur utilisation comme tamis moléculaires. Cependant, il n'est pas possible de modifier « à la demande » les caractéristiques de porosité responsables de ces propriétés et dans tous les cas, la chaleur d'adsorption de la molécule correspondra à son énergie d'interaction avec le réseau zéolithique. Nous allons montrer ici que par réaction avec des complexes organométalliques, il est possible de jouer sur ces deux caractéristiques.
Pratiquement, deux cas de figure peuvent se produire, selon que le complexe organométallique va pouvoir pénétrer ou non dans les canaux du matériau à modifier. S'il ne peut pas y pénétrer, il va réagir avec les groupes hydroxyles de la surface externe. Ce type de réaction peut par exemple être modélisé en étudiant l'action de ce complexe organométallique avec la silice. Certains de ces groupes hydroxyles se trouvent près des entrées des canaux et la réaction avec un complexe organométallique va conduire un blocage partiel comme le montre la *figure 13*.

La présence de ce complexe organométallique va dès lors induire une modification des propriétés d'adsorption des molécules, par exemple des hydrocarbures. Deux possibilités peuvent exister :
- La molécule d'hydrocarbure, qui pouvait pénétrer dans la zéolithe non modifiée, ne peut plus rentrer dans la zéolithe modifiée en raison des contraintes stériques à l'entrée des pores. La capacité d'adsorption de la zéolithe pour cette molécule devient nulle, c'est par exemple ce qui se produit pour l'iso-octane avec une zéolithe de type mordénite modifiée par réaction avec le tétrabutyl étain.
- La molécule d'hydrocarbure peut encore pénétrer dans la zéolithe mais, au moment de son passage à l'entrée du pore, elle va interagir plus ou moins fortement avec le fragment organométallique, ce qui va ralentir sa vitesse d'adsorption et permettre ainsi, par l'utilisation de systèmes dynamiques, la séparation de molécules que la zéolithe non modifiée ne pouvait discriminer.
La réaction avec un complexe organométallique permet aussi de jouer sur la thermodynamique elle-même de l'adsorption dans la zéolithe ou le matériau mésoporeux. Il suffit pour cela que le complexe organométallique réagisse cette fois avec des groupes hydroxyles, ou d'autres sites actifs, situés à l'intérieur même du système poreux du matériau utilisé. Ce sera par exemple la réaction du tétraméthyl étain avec les protons d'une zéolithe de type faujasite, ou celle du tétrabutyl étain avec les silanols d'une MCM-41. Dans les deux cas, en plus d'une éventuelle modification des propriétés d'adsorption due à la présence de fragments organométalliques dans les canaux, il va y avoir une modification de

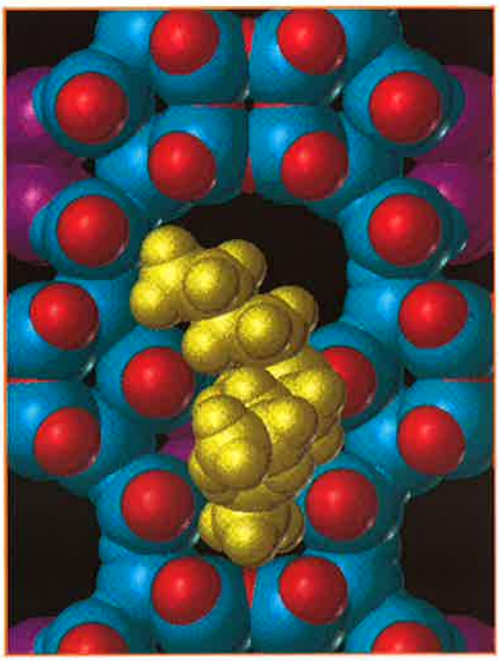


Figure 13 - Pore de mordénite modifié par greffage d'un fragment tributyl étain.

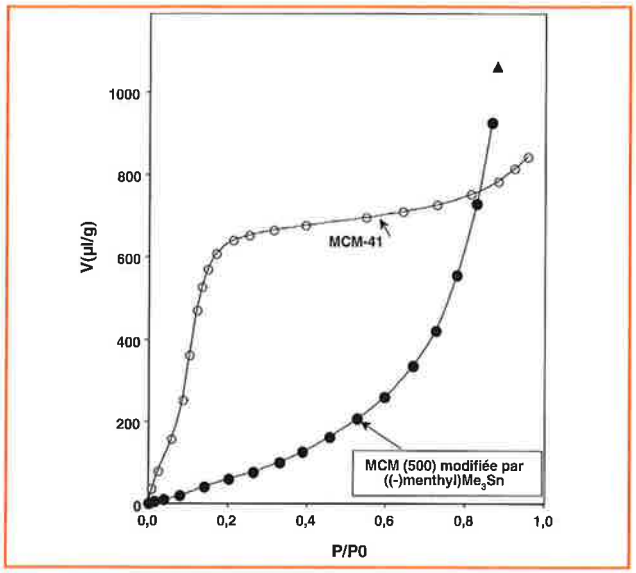


Figure 14 - Adsorption à 0 °C du n-hexane sur MCM-41 modifiée ou non par réaction avec un complexe organométallique.

l'interaction adsorbat/adsorbant puisque les molécules d'hydrocarbures, qui interagissent normalement avec les cations ou les groupes hydroxyles, ne vont plus pouvoir interagir (si le greffage a été fait de manière quantitative) qu'avec les ligands alkyles des fragments organométalliques. Ceci va complètement changer les chaleurs d'adsorption et par voie de conséquence les isothermes d'adsorption et les températures d'adsorption/désorption. A titre d'exemple, la *figure 14* montre la modification de l'isotherme d'adsorption d'alcanes linéaires sur une MCM-41 modifiée ou non par réaction avec un complexe organométallique.

Ces résultats sont à rapprocher des travaux réalisés sur des silices chromatographiques où il est nécessaire d'éliminer tous les groupes hydroxyles de surface (exp. par des groupes triméthylsilyles) afin que les hydrocarbures à séparer ne puissent interagir qu'avec les chaînes qui ont été greffées sur la surface.

Conclusion et perspectives

La chimie organométallique de surface est encore une discipline balbutiante si l'on considère la panoplie des réactions

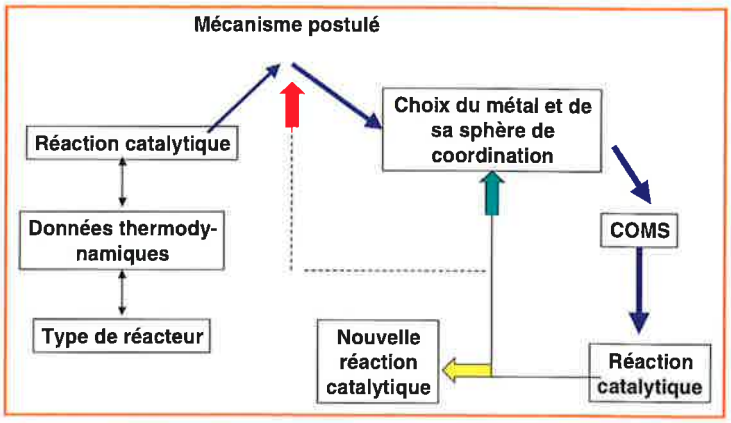


Schéma 12.

catalytiques qu'elle est à même de pouvoir réaliser sur une base prédictive. Dans cette courte revue, nous avons voulu démontrer qu'en utilisant les concepts et outils de la chimie moléculaire, il est possible de construire sur une surface des sites actifs capables de réaliser une variété de réactions connues, ainsi qu'une variété de réactions qu'il était impensable d'imaginer sans cette approche moléculaire.

Les défis de la catalyse dans les années futures se situent dans des domaines où les solutions catalytiques n'existent pas encore et il faudra puiser dans toutes les approches possibles pour trouver des solutions efficaces. Devant l'approche non conceptuelle de la catalyse combinatoire, le chimiste moléculaire peut disposer *via* la chimie organométallique de surface d'un outil basé sur des concepts chimiques.

Le *schéma 12* résume la stratégie qui peut être suivie pour résoudre un défi catalytique.

Références

- Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C., Dufaud V., Quignard F., Choplin A., Evans J., Basset J.-M., *Science*, **1996**, *271(5251)*, p. 966.
- Lefebvre F., Candy J.-P., Santini C.C., Basset J.-M., *Topics in Catalysis*, **1997**, *4*, p. 211.
- Dufaud V., Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, p. 806.
- Basset J.-M., Lefebvre F., Santini C.C., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *180*, p. 1701.
- Lefebvre F., de Mallman A., Basset J.-M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, *361*.
- Chabanas M., Vidal V., Copéret C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, p. 1962.

F. Lefebvre

Frédéric Lefebvre
est directeur de recherche, responsable du COMS sur zéolithes et solides mésoporeux et de la RMN du solide au Laboratoire de chimie organométallique de surface de Villeurbanne*.

J.-M. Basset

Jean-Pierre Candy
est directeur de recherche, responsable du COMS sur métaux dans ce même laboratoire*.

J.-P. Candy

Jean-Marie Basset
est directeur de recherche et directeur du laboratoire*, membre de l'Académie des Technologies et membre correspondant de l'Académie des Sciences.

* LCOMS, UMR CNRS-CPE 9986, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04 72 43 17 94. Fax : 04 72 43 17 95.
E-mail : basset@cpe.fr

Contrôle de la porosité : des micro- aux mésoporeux

François Fajula et Francesco Di Renzo

Summary **Control of porosity: from micro to mesopores**
At the beginning of the nineties, the field of materials with pores of uniform size was limited to the microporous molecular sieves of the zeolite family. In the synthesis of zeolites, silicate ions polymerize and form a framework around a template, typically a cluster of hydrated cations or an organic molecule. The porosity available after removal of the template is defined by the structural type which is imposed by the synthesis conditions. The discovery and application of the templating properties of micelles of surfactants has allowed to prepare solids with pores of constant tunable size in the range 2 to 20 nm with an unprecedented level of precision. The field of micelle templating for the preparation of inorganic oxides is continuously expanding, at the frontier of several disciplines.

Mots-clés **Tamis moléculaires, micropores, mésopores, tensioactifs, structurants.**
Key-words **Molecular sieves, micropores, mesopores, surfactants, templates.**

Zéolithes à très grands pores

Parmi les solides poreux utilisés en catalyse et en adsorption, les zéolithes se différencient par leur porosité très régulière et la dimension de leurs canaux et cavités (0,5-1 nm) correspondant à celles des molécules d'intérêt les plus usuelles. Des progrès dans le génie de ces tamis moléculaires sont régulièrement enregistrés, avec l'incorporation de nombreux éléments dans les charpentes tridimensionnelles, la synthèse de nouveaux types, ou la modification de la polarité des surfaces, de l'hydrophilie jusqu'à l'hydrophobie. A ce jour – et en dépit du domaine restreint d'ouvertures de pores offert – il n'est de champ d'application, du raffinage pétrolier à la chimie fine, qui ne fasse appel aux catalyseurs zéolithiques.
Parmi les efforts déployés au cours des vingt dernières années, de nombreux travaux ont été orientés vers la synthèse de solides présentant des caractéristiques structurales, texturales et physico-chimiques similaires à celles des zéolithes traditionnelles, mais couvrant une gamme d'ouvertures de pores plus large. Sur le plan de la cristallographie, rien ne s'oppose à l'existence de telles structures et plusieurs réseaux hypothétiques, ayant des pores délimités par des cycles à 18, 20 ou 24 tétraèdres, ont été proposés par Barrer en 1969 [1]. La synthèse hydrothermale de structures cristallines tridimensionnelles ayant des ouvertures de pores délimitées par des cycles à plus de 12 tétraèdres, communément définies comme des zéolithes à très grands pores, constitue toutefois un réel défi, et seuls quelques exemples limités de synthèses de zéolithes à très grands pores ont été rapportés jusqu'ici.
La stratégie suivie par les chercheurs a été essentiellement basée sur l'emploi de structurants spécifiques encombrés et/ou de conditions de synthèse particulières, comme l'utilisation de milieux fluorures à la place de milieux alcalins ou de solvants non aqueux. Les caractéristiques principales et les conditions typiques de synthèse des six types de réseaux (sur plus de 135 connus à ce jour ! [2]) répondant au critère énoncé ci-avant (pores à plus de 12 tétraèdres) sont rassemblées dans le *tableau I*. Notons que seuls les types CFI et DON, obtenus très récemment, correspondent à des zéolithes traditionnelles, c'est-à-dire de type aluminosilicate. Leur synthèse met en jeu des structurants encombrés de type alkylammonium tétracyclique (CFI) ou un complexe organométallique (DON) dont la taille peut justifier la cristallisation de structures très ouvertes. Par contre, dans tous les

Tableau I - **Zéolithes à très grands pores** [2] (le terme « très grands » pores définit les réseaux dont l'ouverture des pores est délimité par des cycles à plus de 12 tétraèdres).

Dénomination	Code réseau	Nbre de tétraèdres des pores	Taille des pores min. × max. $(nm)^2$	Éléments de charpente	Structurant	Année
Clovérite	CLO	20	0,4 × 1,32	Ga, P	Quinuclidine/F^-	1991
VPI-5	VFI	18	1,27 × 1,27	Al, P	Tétrabutylammonium, n-dipropylamine	1988
AlPO-8	AET	14	0,79 × 0,87	Al, P	Dipropylamine	1982
CIT-5	CFI	14	0,72 × 0,75	Si	Ammonium quaternaire (N(16)-méthylsparteinium)	1998
UTD-1	DON	14	0,81 × 0,82	Si	$[(Cp^*)_2Co]OH$/Glycol	1996
OBS-1	OSO	14	0,53 × 0,73	Be, Si	K (?)	2000

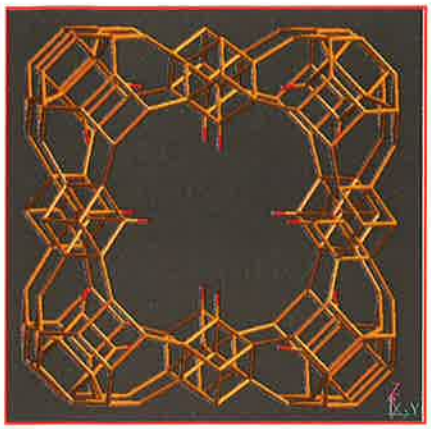


Figure 1 - Représentation du réseau de la clovérite [3]. Seules les positions des atomes T (T = Ga ou P) sont représentées. Les ponts T-O-T sont schématisés par des traits. La clovérite doit son nom à la forme particulière des ouvertures des pores (clover = trèfle en anglais).

autres cas, la texture des solides obtenus ne peut pas s'expliquer par un remplissage des pores et un effet d'empreinte induit par l'agent structurant dans la mesure où le volume occupé par celui-ci est très inférieur à celui des cavités finales. Le cas extrême est rencontré avec l'aluminophosphate VPI-5 qui ne contient aucun agent organique occlus dans la structure à l'issue de la synthèse. En fait, le matériau cristallise autour d'agrégats de molécules d'eau organisées en une triple hélice qui remplit totalement la porosité.

En ce qui concerne les ouvertures de pores, le réseau de type VFI délimite des pores cylindriques d'un diamètre de 1,27 nm. Hélas, cette ouverture de pore se limite à 0,8 nm après déshydratation, en raison d'une recristallisation du VPI-5 en AlPO-8. Le gallophosphate clovérite représente le réseau le plus ouvert connu à ce jour. Toutefois, l'accès et la diffusion des molécules au sein des grandes cavités de la porosité sont sévèrement limités par la forme particulière des pores (*figure 1*). Le réseau de ce zéotype est discontinu et les groupements hydroxyles pointant vers l'ouverture des pores en réduisent le diamètre libre.

En dépit d'avancées indéniables nées de l'exploration de nouveaux milieux de synthèse et qui se sont traduites par la découverte de nombreuses structures et compositions originales, la moisson de zéolithes à très grands pores s'avère, à ce jour, relativement modeste. Les ouvertures de pores, utiles en adsorption, couvertes par les nouveaux matériaux, correspondent en fait à celles des zéolithes à grands pores usuelles, comme la faujasite. De plus, la nature des agents structurants utilisés pour produire les aluminosilicates à très grands pores et la faible stabilité des zéotypes font peser de sérieux doutes quant aux possibilités d'application de ces solides en catalyse, du moins dans un futur proche.

Matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants

Au début des années 90, simultanément à la publication des premiers travaux sur la clovérite, trois équipes révélaient des voies d'accès originales à des silicates mésoporeux, caractérisés par des distributions très étroites de tailles de pores. Chacune de ces approches est basée sur l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de molécules polaires autour desquels la phase inorganique est condensée. L'élimination de la phase organique du matériau hybride libère une porosité dont l'architecture correspond à celle de l'empreinte structurante.

Dans un brevet publié en 1991 [4], les chercheurs de Enitecnologie revendiquent un aluminosilicate particulier, apparaissant transitoirement lors de synthèses de ZSM-5 réalisées en présence d'hydoxyde de tétrapropylammomium (TPA), possédant une répartition unique de pores de 4 nm de diamètre. La caratérisation de ce solide suggère une encapsulation de clusters de TPA lors de la gélification du milieu de synthèse. Ce solide ne présente aucun ordre à longue et courte distance et s'avère actif en oligomérisation du propène et alkylation du benzène. Un premier rapport sur la préparation de matériaux présentant des répartitions ordonnées de mésopores a été publié par un groupe de chercheurs japonais de Toyota et de l'université de Waseda en 1990 [5]. Ces chercheurs décrivent l'intercalation d'alkylammoniums quaternaires à longues chaînes (typiquement en C_{16}) dans de la kanemite, un silicate lamellaire, suivie d'une calcination à 700 °C pour décomposer l'organique. A l'issue de ce traitement, les feuillets de kanémite se condensent pour donner une structure tridimensionnelle avec une distribution étroite et uniforme de mésopores centrée à 3 nm. Un traitement post-synthèse en présence d'une source d'aluminium conduit à la génération de sites acides, de nature et de force comparables à celles des silices alumines amorphes traditionnelles.

En dépit des potentialités offertes par ces deux types de matériaux, ces travaux n'ont suscité que peu d'intérêt de la part de la communauté scientifique. On peut avancer plusieurs raisons à cet état de fait, la plus probable étant que ces résultats ont été perçus comme des cas particuliers, sans généralisation directe et immédiate en termes de méthodologie pour l'élaboration de matériaux mésostructurés.

Tel ne fut pas le cas, bien au contraire, lors de l'annonce par les chercheurs de Mobil d'une technique de préparation de matériaux mésoporeux ordonnés, avec des tailles de pores ajustables entre 2 et 10 nm et des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de m^2, basée sur l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et d'une phase organique constituée de micelles de tensioactifs [6-7]. Ces travaux ont immédiatement connu un retentissement extraordinaire et ont suscité un formidable engouement de la part de nombreuses communautés scientifiques. Le transfert de paradigmes de la physico-chimie des milieux micellaires à l'élaboration de matériaux poreux a en effet permis, en moins de dix ans, d'accéder à une étonnante variété de matériaux et à un degré de précision sans précédent dans la maîtrise de leurs propriétés texturales.

Quelques définitions

- Le terme **tamis moléculaire** est utilisé pour décrire des solides capables de séparer des molécules sur la seule base de leur taille.
- Selon l'IUPAC, les matériaux **microporeux** se définissent par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm, alors que les solides poreux dont les ouvertures de pores sont comprises entre 2 et 50 nm sont classés comme **mésoporeux**.
- La commission structure de l'International Zeolite Association définit les **zéolithes** comme des solides cristallins formés par un réseau de tétraèdres dont la densité est inférieure à 21 tétraèdres par nm^3. Le terme zéolithe identifiait initialement les seuls aluminosilicates. Il est désormais étendu aux matériaux présentant les mêmes caractéristiques structurales, soit composés uniquement de silice (zéosils), soit appartenant aux familles des aluminophosphates, des gallophosphates, des oxydes et sulfures de germanium... (zéotypes).

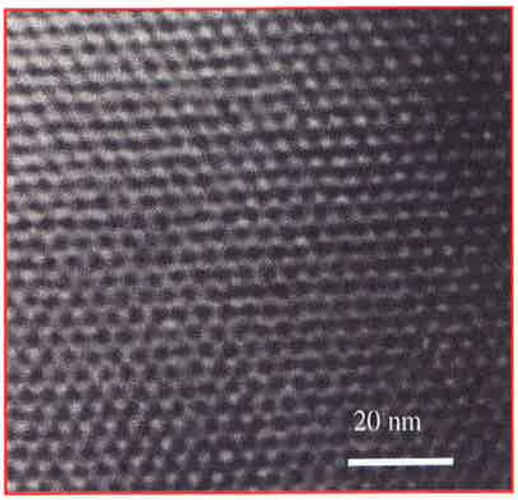


Figure 2 - Image caractéristique en microscopie électronique à transmission d'un matériau mésoporeux de symétrie hexagonale, de type MCM-41, avec un diamètre de pores de 4 nm.

Principe et diversité des synthèses en présence de tensioactifs

Les premiers solides poreux mésostructurés, tels que décrits par le groupe de Mobil, ont été préparés en utilisant des solutions alcalines d'alkyammoniums quaternaires et d'aluminosilicates. Les nanomatériaux hybrides résultants s'apparentent aux phases lyotropiques (cristaux liquides, macro assemblages de micelles) correspondantes. Après élimination du tensioactif, la phase inorganique possède le diagramme de diffraction des rayons-X de la phase lyotropique et sa porosité correspond, en quelque sorte, au négatif de celle-ci (*figure 2*). Cette voie de synthèse a produit plusieurs familles de structures comprenant des phases hexagonales (MCM-41, MCM pour Mobil Composition of Matter), cubiques (MCM-48) ou lamellaires.

Parmi celles-ci, la famille des MCM-41 (M41S) a été la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre des synthèses, de la variété et de la stabilité des solides correspondants. La formation de la phase hybride organique/inorganique est basée sur l'existence d'interactions électrostatiques entre les têtes hydrophiles chargées positivement du tensioactif et les anions silicates. Les MCM-41 sont obtenus dans un vaste domaine de concentration en tensioactif (de 10^{-3} mol.L^{-1} jusqu'aux concentrations permettant la formation de cristaux liquides) rendant peu probable, dans la majorité des cas, l'intervention d'objets préformés en solution. Plusieurs mécanismes de réaction ont été avancés, mais le débat demeure cependant très ouvert [8]. L'un de ces mécanismes est schématisé *figure 3* [9] pour une synthèse réalisée à 50 °C dans une solution diluée (ca 0,25 mol.L^{-1}) de bromure de céthyltriméthylammonium. A cette concentration en tensioactif, en l'absence de silicates, seules des micelles sphériques coexistent avec le monomère. L'évolution du système est cohérente avec le modèle proposé par Israelachvili *et al.* pour les systèmes binaires eau/tensioactif [10]. La forme d'une micelle est imposée par le facteur géométrique défini par $g = V/a_0l_c$, où V est le volume occupé par la chaîne hydrophobe, a_0 la surface moyenne de la tête polaire et l_c la longueur maximale de la chaîne hydrocarbonée. Les micelles sphériques sont stables pour des valeurs de $g < 0,33$. Au-delà de cette valeur, des micelles cylindriques se forment. La transition dans la forme des mésophases peut ainsi être attribuée à une diminution de a_0 due à une augmentation de densité de charge à l'interface. La forme hexagonale des pores dans le solide final correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.

Comme la taille des micelles de tensioactifs cationiques dépend peu de la température, les M41S sont préparés dans des conditions hydrothermiques assez larges, entre l'ambiante et 150 °C. L'ajustement de la taille des pores entre 2 et 4 nm s'effectue en utilisant des tensioactifs de longueur de chaîne variable comme indiqué dans la *figure 4*. Les tensioactifs à chaîne hydrocarbonée plus courte ne permettent

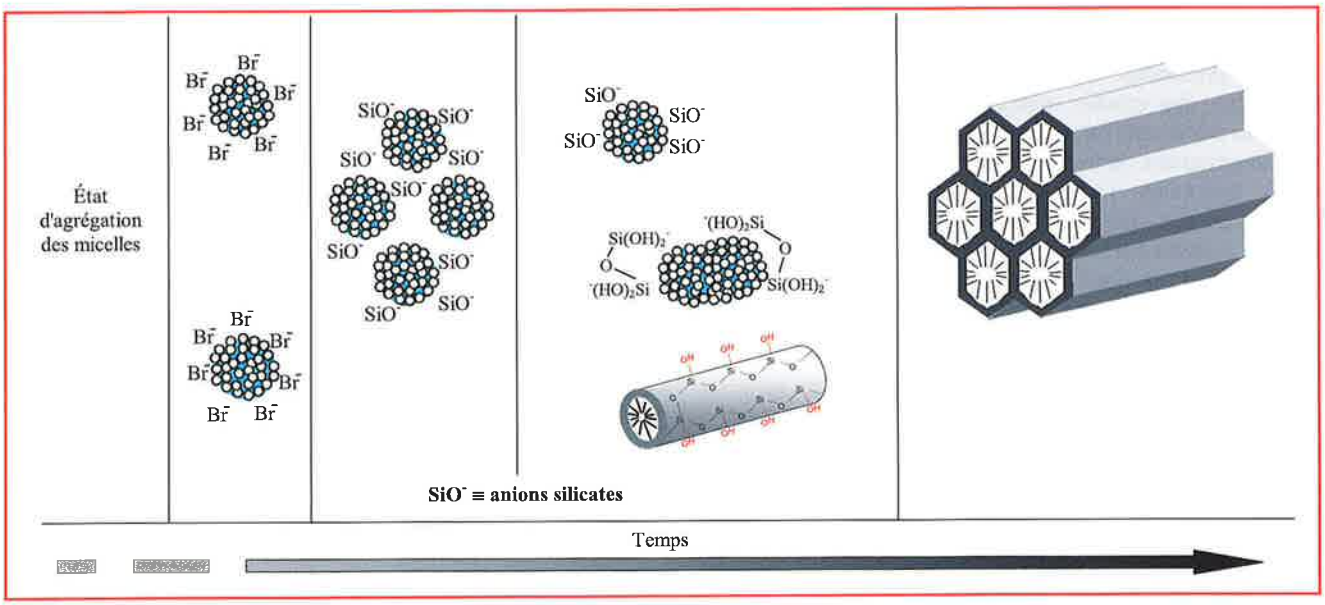


Figure 3 - Proposition de mécanisme d'autoassemblage de tensioactifs (de type alkylammonium quaternaire à longue chaîne) et d'ions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41. L'échange des contre-ions du tensioactif par des silicates en solution induit une meilleure compensation de charge qui est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. L'association des micelles et leur organisation en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates [9].

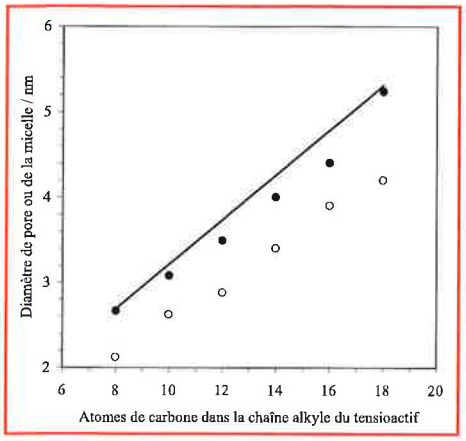


Figure 4 - Taille des micelles et des pores de silices mésoporeuses en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du cation alkyammonium utilisé dans la préparation. Diamètre calculé de la micelle libre (trait plein), diamètre de la micelle déterminé expérimentalement dans le matériau hybride (•) et diamètre final du pore après décomposition thermique du structurant (O).

pas des interactions hydrophobes suffisantes pour former des micelles alors que les chaînes supérieures aux C_{18} sont difficilement solubles. Pour accéder à des tailles de pores supérieures, on emploie un agent auxiliaire, généralement un hydrocrabure, qui provoque un gonflement de la micelle. Parmi ces auxiliaires, le triméthylbenzène s'avère particulièrement efficace pour étendre la taille des pores jusqu'à 8 nm.

Le principe de la structuration de phases inorganiques par des micelles de tensioactifs a été rapidement étendu à toute une série de systèmes dont la nature et la chronologie sont résumées dans la *figure 5* et le *tableau II*. L'utilisation de tensioactifs neutres ou non ioniques présente un certain nombre d'avantages, comme une élimination plus aisée du structurant par simple extraction, l'accès à des tailles de pores élevées (jusqu'à 30 nm), la possibilité d'opérer à des pH neutres voire acides et, dans le cas des HMS (hexagonal mesoporous silica) et du SBA-15 (SBA pour Santa BArbara), des épaisseurs de parois supérieures à celles des solides produits à plus haute alcalinité en présence de tensioactifs cationiques. Toutefois, la déshydratation progressive des têtes hydrophiles des tensioactifs non ioniques avec l'élévation de température rend les synthèses – et les caractéristiques des produits obtenus – très sensibles aux conditions opératoires.

Stabilité et mise en œuvre

Les performances en catalyse et adsorption des solides mésoporeux préparés par la voie micellaire dépendent directement de leurs caractéristiques texturales, taille des pores, volume poreux, surface spécifique, qui sont définies par les conditions de synthèse comme nous venons de le voir. Leur mise en œuvre (formulation en grains, films, extrudés...), voire un simple pastillage pour des études de caractérisation, impliquent généralement l'application de traitements thermiques, hydrothermiques et mécaniques dont l'impact sur les propriétés d'usage peut être dramatique. Bien que réunis sous une appellation unique, les MCM-41 par exemple, regroupent des familles de matériaux très différents selon les conditions de synthèse employées. L'épaisseur des parois et le degré de condensation des silicates constituent des paramètres déterminants pour la stabilité thermique [18]. Les synthèses à haute alcalinité produisent des matériaux dont l'épaisseur des parois peut être aussi faible que 0,5 nm, ce qui correspond à une bicouche de silice. Après élimination du structurant, le matériau expose une surface très réactive qui aura tendance à se réarranger vers une configuration plus stable par migration et re-condensation de silicates. Ce réarrangement, qui entraîne une diminution de surface spécifique et un élargissement de la distribution des tailles de pores, est exalté par l'augmentation de la température et la présence de vapeur d'eau. Une configuration raisonnablement stable est atteinte lorsqu'environ la moitié seulement des tétraèdres sont exposés à la surface, ce qui correspond à une épaisseur de parois voisine de 1 nm.

L'épaisseur des parois peut-être contrôlée en agissant sur les cinétiques relatives de condensation des silicates et d'agrégation des micelles hybrides au travers du pH du milieu et des quantités relatives de silice et de tensioactif engagées dans la synthèse [19]. Dans les cas où la formation des mésostructures intervient dans un domaine de synthèse restreint, des procédures post-synthèse de stabilisation ont été appliquées. Ainsi, la stabilité thermique d'un MCM-48 peut être améliorée par des traitements hydrothermiques post-synthèse [20] : après précipitation de la mésophase hybride (à pH = 11,5), le solide est autoclavé à 130 °C deux fois en solution aqueuse à pH = 10,1 puis 8,4, ce qui entraîne une meilleure réticulation de la silice.

En ce qui concerne la résistance mécanique, le mécanisme d'écrasement des MCM-41 soumis à une pression uniaxiale est en tous points similaire à celui des structures macroscopiques en nid d'abeilles [18]. Dans le cas de solides bien structurés, avec des épaisseurs de parois supérieures à 1 nm, la limite d'élasticité des MCM-41 – qui varie avec le carré du rapport entre l'épaisseur des parois et la taille des pores – correspond à celle des alliages usuels. Une telle stabilité mécanique est remarquable, surtout pour des matériaux dont la densité est équivalente à celle du bois.

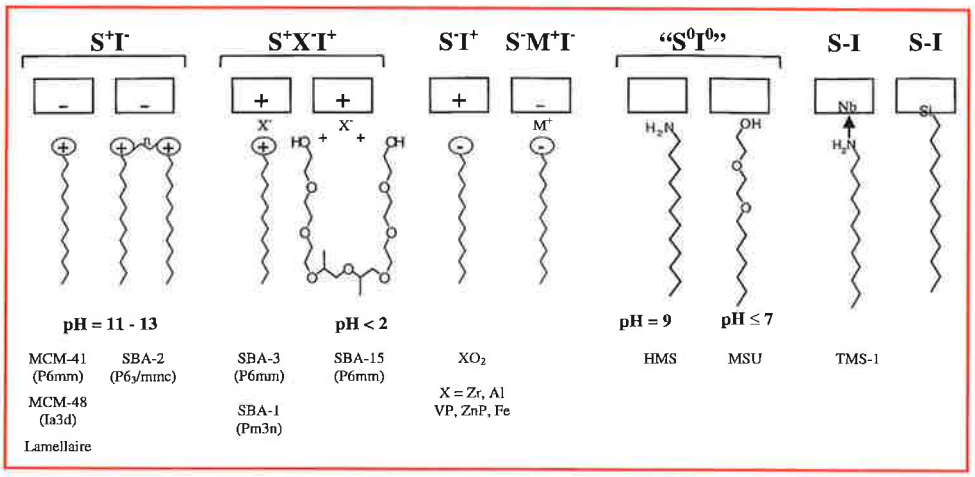


Figure 5 - Différents types d'interactions à l'interface tensioactif (S) phase oxyde (I) et conditions de pH mises en jeu dans l'élaboration de matériaux hybrides mésostructurés. *Électrostatique* : tensioactif et phase inorganique sous forme ionique de charge opposée (S^+I^-, S^-I^+), ou de même charge avec intercalation du contre-ion du tensioactif ($S^+X^-I^+$) ou de l'oxyde ($S^-M^+I^-$) dans le solide final. *Liaison hydrogène* : amine à longue chaîne neutre ou tensioactif non ionique et précurseur inorganique sous forme alkoxyde (S^0I^0). *Liaison covalente ou dative* : chaîne organique hydrophobe associée au précurseur inorganique avant polymérisation (S-I).

Tableau II - Chronologie des solides poreux mésostructurés.

1971 Une silice de faible densité est préparée par réaction de tétraéthylortosilicate en présence de tensioactifs de type alkylammonium quaternaires [11]. Le solide n'est pas caractérisé en termes de porosité et diffraction des rayons-X. La portée de ce travail est totalement ignorée. Le brevet est exhumé en 1997 [12] révélant un précurseur oublié des MCM-41.

1990 Un solide mésoporeux ordonné est obtenu par l'action de solutions d'alkylammoniums sur la kanémite, un silicate lamellaire [5]. L'importance de la découverte n'est pas réellement perçue en raison en fait du caractère particulier du matériau de départ.

1991 La synthèse d'aluminosilicates mésostructurés de symétrie hexagonale et cubique en présence de tensioactifs cationiques est décrite par les chercheurs de Mobil [6]. Les solides sont bien caractérisés et la portée de l'approche est pleinement perçue par la communauté scientifique. Ces travaux constituent le vrai point de départ des études sur l'effet structurant des micelles.

1994 Synthèse de silices mésostructurées en milieu acide [13] et préparation de silices mésoporeuses en présence d'amines grasses [14].

1995 Syntèse de silices mésoporeuses en présence de tensioactifs non ioniques [15-16].

1999 Répliques carbone de silices mésoporeuses conduisant à des distributions de pores étroites, jamais atteintes jusqu'ici pour des charbons actifs [17].

Conclusions

Dix ans après les premières publications sur le sujet, l'intérêt des chercheurs et des techniciens pour les matériaux mésostructurés ne cesse de croître comme en attestent les 400 articles scientifiques parus au cours de la seule année 2000 ! Les mécanismes de formation semblent bien établis dans leur principe, du moins pour les silicates et les aluminosilicates. Des avancées significatives sont attendues avec la généralisation à d'autres familles de molécules structurantes et à d'autres phases inorganiques des concepts développés jusqu'ici. Cependant, la principale force motrice de la recherche dans le domaine demeure la quête d'applications. A notre connaissance, il n'y a pas à ce jour d'application commerciale de matériaux mésostructurés en catalyse et en adsorption. Les caractéristiques uniques de ces solides ouvrent toutefois des perspectives qui dépassent le seul cadre des applications traditionnelles des matériaux poreux. De nombreuses équipes appartenant à des domaines variés se sont rapprochées des chimistes, faisant émerger des thématiques nouvelles comme la séparation et l'encapsulation de molécules biologiquement actives, la conception de capteurs et d'objets pour l'électronique ou l'optique. Il est certain que la nature hybride des solides, la composition de leurs milieux de synthèse et les applications envisagées contribueront à abaisser encore les frontières entre disciplines, tout en laissant aux chimistes la mission primordiale de produire des matériaux dont les caractéristiques structurales et texturales sont parfaitement maîtrisées.

Références

[1] Barrer R.M., Villiger H., *Z. Kristallogr.*, **1969**, *128*, p. 352.
[2] *Atlas of Zeolite Framework Types*, C. Barlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (éds), 5e édition, Elsevier, **2001**.
[3] Estermann M., McKusker L.B., Baerlocher C., Merrouche A., Kessler H., *Nature*, **1991**, *352*, p. 320.
[4] Bellussi G., Clerici M.G., Carati A., Cavani F., brevet US 5 049 526, **1991**.
[5] Yanagisawa Y., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, p. 680.
[6] Beck J.S., Chu C.T., Johnson I.D., Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., brevet PCT, WO 91/11390, **1991**.
[7] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, *359*, p. 603.
[8] Ciesla U., Schüth F., *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *27*, p. 131.
[9] Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Mollo L., Fubini B., Ottaviani M.F., *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *201*, p. 105.
[10] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1976**, *72*, p. 1525.
[11] Chiola V., Ritsko J.E., Vanderpool C.D., brevet US 3 556 725, **1971**.
[12] Di Renzo F., Cambon H., Dutartre R., *Microporous Mater.*, **1997**, *10*, p. 283.
[13] Huo Q., Margolese D., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P., Schüth F., Stucky G.D., *Nature*, **1994**, *368*, p. 317.
[14] Tanev P.T., Pinnavaia T.J., *Science*, **1995**, *267*, p. 865.
[15] Bagshaw S.A., Prozet E., Pinnavaia T.J., *Science*, **1995**, *269*, p. 1242.
[16] Attard G.S., Glyde J.C., Göltner C.G., *Nature*, **1995**, *378*, p. 366.
[17] Ryoo R., Jee S.H., Jun S., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 7743.
[18] Galarneau A., Desplantier-Giscard D., Di Renzo F., Fajula F., *Catalysis Today*, **2001**, *68*, p. 191.
[19] Coustel N., Di Renzo F., Fajula F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 967.
[20] Chen L., Horiuchi T., Mori T., Maeda K., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 1216.

F. Fajula

François Fajula et **Francesco Di Renzo** sont directeurs de recherche CNRS à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*.

F. Di Renzo

* Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique, UMR CNRS 5618, École Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04 67 14 43 91. Fax : 04 67 14 43 49.
E-mail : fajula@cit.enscm.fr
http://www.enscm.fr

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 précédera 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 Ho (dans laquelle l'acide HA précédent est remplacé par la notation BH^+) : Ho = - log ho, où $ho = a_H.f_B/f_{BH+}$ (f_B et f_{BH+} : coefficients d'activité des espèces B et BH^+).
Lorsque la fonction d'acidité Ho 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 Ho.

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 Ho 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 fort que $AlCl_3$. En présence d'$AlCl_3$, l'acide HCl donne le superacide de Bronsted conjugué $H^+AlCl_4^-$ dont la valeur de Ho 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 Ho 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 3e 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 isooctanes 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 (Ho ~ - 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 du

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 SO_4^{2-}/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 $(NH_4)_2SO_4$) 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 Ho 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'épendage 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 :

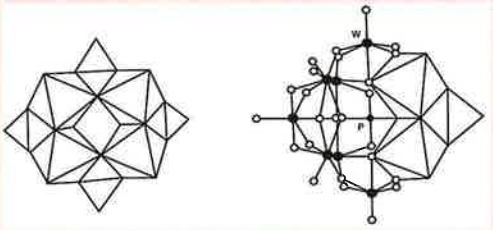
$$[PO_4]^{3-} + 12\,[WO_4]^{2-} + 24\,H^+ \rightarrow [PW_{12}O_{40}]^{3-} + 12\,H_2O$$

Le polyanion $[MW_{12}O_{40}]^{3-}$, 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 $(H_2O)_2H^+$ 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 tantale.



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 Ho est généralement inférieure à - 8 et $H_3[PW_{12}O_{40}]$, le plus acide d'entre eux, posséderait des sites superacides (Ho < - 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 ≥ 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 $m^2.g^{-1}$. 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 Ho 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 $Pt\text{-}SO_4^{2-}/ZrO_2$, l'hydrogène activé par le platine participe à la formation des sites protoniques sur la surface de $Pt\text{-}WO_3/ZrO_2$ selon une réaction d'oxydo-réduction du type :

$$2\,H\bullet + (W^{6+}O_3)_n \Leftrightarrow (H^+)_2(W^{5+})_2(W^{6+})_{n-2}O_{3n}$$

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 (Ho < - 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., Rychtman 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] Weissermel 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] Pârvulescu V., Coman S., Grange P., Pârvulescu 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., Miseo 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

Nouveaux matériaux à caractère basique pour la catalyse hétérogène

Jean-Pierre Besse, Daniel Brunel, Pascale Massiani et Didier Tichit

Summary **New materials with basic character for heterogeneous catalysis**
Basic porous solids able to perform a wide range of catalytic reactions are now available. The three main types of compounds (zeolites, layered double hydroxides and mesoporous solids) give rise to a large range of basicities and textural properties (micro- and mesoporosities) which can be tailored through synthesis, composition, and activation treatments. These aspects are developed and illustrated by several examples of catalytic applications.

Mots-clés **Catalyse, basicité, zéolithes, hydroxydes doubles lamellaires, hydrotalcites, solides hybrides mésoporeux.**
Key-words **Catalysis, basicity, zeolites, layered double hydroxides, hydrotalcites, mesoporous hybrid solids.**

De nombreux procédés industriels de synthèse organique font appel à une catalyse basique en phase homogène. Les normes environnementales toujours plus drastiques poussent au développement de nouvelles technologies dans lesquelles les catalyseurs liquides (problèmes d'effluents et de séparation) seraient substitués par des catalyseurs solides. La mise au point de procédés « propres » constitue ainsi un réel enjeu pour la catalyse basique hétérogène. Dans ce contexte, les solides poreux inorganiques tels que les zéolithes, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les oxydes mésoporeux sont des matériaux prometteurs. Ils présentent une gamme étendue de force et de nature de sites basiques, une porosité contrôlable, des surfaces spécifiques élevées, une dualité acide-base, une régénération aisée par traitement thermique et enfin une grande résistance à l'empoisonnement par CO_2 et H_2O. Ces spécificités constituent des avantages indéniables comparativement aux solides basiques plus classiques que sont les oxydes alcalino-terreux et de terres rares (plus faibles surfaces spécifiques) ou les résines échangeuses d'anions (peu stables thermiquement). Nous donnons ci-dessous un aperçu des développements les plus récents de ces matériaux en catalyse basique.

Les zéolithes basiques

Aspects structuraux et sites actifs

Les zéolithes sont des oxydes microporeux cristallins caractérisés par une charpente tridimensionnelle d'atomes (le plus souvent Si et Al) en environnement tétraédrique, reliés par des ponts oxygène. L'agencement des atomes détermine le type de zéolithe (plus de 135 structures connues à ce jour) auquel est associé un système microporeux spécifique constitué de canaux et cavités de tailles et orientations parfaitement définies (ouvertures de pores comprises entre l'angström et le nanomètre). La structure bien connue de la faujasite (zéolithes X et Y) est présentée pour exemple sur la *figure 1a*.

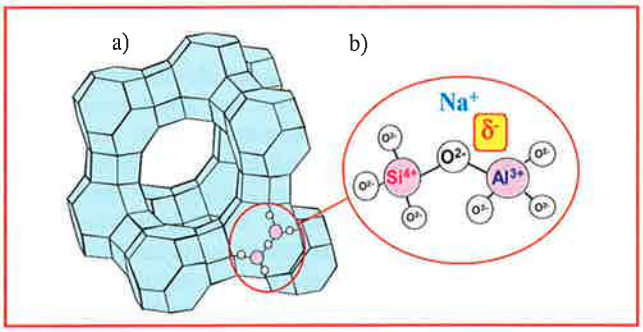


Figure 1 - a) Structure de la zéolithe faujasite ; b) Représentation schématique d'un site basique.

Les propriétés des zéolithes dépendent d'une part de leur porosité (capacité d'absorption, accessibilité et mobilité des molécules réactives), d'autre part de leur composition chimique, chaque substitution d'atome Si^{4+} par un Al^{3+} dans la charpente oxygénée (O^{2-}) générant une charge négative δ^- compensée par un cation localisé à proximité (*figure 1b*). Ce cation est à l'origine des propriétés d'échangeurs d'ions, d'adsorbants et de tamis moléculaires ; c'est lui qui conduit aux multiples applications en catalyse acide hétérogène (zéolithes protonées des procédés industriels de raffinage et de pétrochimie). Les sites actifs impliquent alors avant tout les cations compensateurs de charge. Une nouvelle approche se fonde plutôt sur l'activité des atomes de charpente, en particulier des O^{2-} qui sont des sites basiques de type Lewis. Les recherches menées depuis une dizaine d'années pour caractériser ces sites et en comprendre la réactivité ont été détaillées dans une revue récente [1].

Caractéristiques des sites et force basique

Le comportement basique d'une zéolithe dépend du nombre, de l'accessibilité et de la force des sites. Les deux premiers facteurs sont fonction de la teneur et de la localisation des Al dans le réseau. La force des sites (charge δ^-),

évaluée par des études théoriques (calculs *ab initio*), semi-empiriques (calculs d'électronégativités de Sanderson, méthodes d'égalisation) ou expérimentales (spectroscopies, calorimétrie, thermodésorption de molécules sonde), dépend en priorité de la composition chimique. Ainsi, une augmentation de la teneur en Al augmente non seulement le nombre de sites basiques, mais aussi leur force (charges négatives plus nombreuses, donc plus « concentrées »). A titre d'exemple, la zéolithe X (Si/Al = 1,4) est plus basique que son équivalent structural Y (Si/Al = 2,5). Lorsque la teneur en Al diminue notablement (Si/Al > 10), la basicité est généralement négligeable. La force basique diminue aussi lorsque le cation compensateur de charge est plus électronégatif, les électrons étant alors moins localisés sur la charpente : une même structure est donc plus basique échangée par Cs^+ plutôt que par Na^+. Enfin, des facteurs structuraux peuvent intervenir, la charge négative disponible sur l'oxygène étant modifiée lorsque l'angle T-O-T (T = Si ou Al) ou la longueur de liaison T-O varient. De tels facteurs pourraient expliquer le caractère basique de la zéolithe Na-BEA pourtant peu riche en Al (Si/Al > 13). Par ailleurs, une zéolithe peut constituer un solide basique, non plus du seul fait des oxygènes de charpente, mais aussi grâce à la dispersion dans la porosité de nanoagrégats fortement basiques de type oxydes ou métaux alcalins (MgO, CaO ou Cs_2O, Na_y...).

Zéolithes basiques et catalyse hétérogène

Trois principaux types de réactions ont été développés :

1. L'alkylation des chaînes latérales des alkylbenzènes, de l'anisole et du phénol : l'exemple le plus connu est l'alkylation du toluène par le méthanol, le formaldéhyde ou le diméthylcarbonate (procédés industriels de production d'éthylbenzène et de styrène). Comparativement, les zéolithes acides catalysent l'alkylation du noyau aromatique.

2. La déshydrogénation des alcools : les exemples souvent cités sont la transformation du méthanol en formaldhéhyde ou la conversion du 2-propanol en acétone. Les zéolithes acides donnent pour leur part des produits de déshydratation. La conversion du méthylbutynol a aussi été proposée comme réaction test de l'acido-basicité : formation d'acétone et d'acétylène (solide basique) ou de méthylbutydine et prénal (solide acide).

3. Les réactions de condensation, par exemple de type Knoevenagel (aldéhyde + acétate) ou Michaël (nucléophile + composé α,β-insaturé) : dans ce cas, la basicité intrinsèque des zéolithes est souvent insuffisante et il est nécessaire de recourir à la dispersion de nanoagrégats fortement basiques dans la porosité [2]. Le support microporeux offre alors un double intérêt : la dispersion de la phase active et la création d'une sélectivité de forme. Ce dernier aspect, encore peu abordé sur zéolithes basiques, constitue une voie d'investigation intéressante pour la chimie fine.

Un autre champ prometteur découle du comportement original des métaux supportés sur zéolithes basiques, permettant d'envisager la mise au point de catalyseurs aux propriétés nouvelles. Le catalyseur industriel d'aromatisation Pt/KL en est un bon exemple.

Notons enfin que les sites basiques sont toujours associés aux sites acides de Lewis voisins (généralement le cation alcalin) qui peuvent interagir avec les réactifs ou produits. Il s'agit donc de paires acide-base qui doivent être prises en compte dans leur ensemble pour la compréhension de la réactivité.

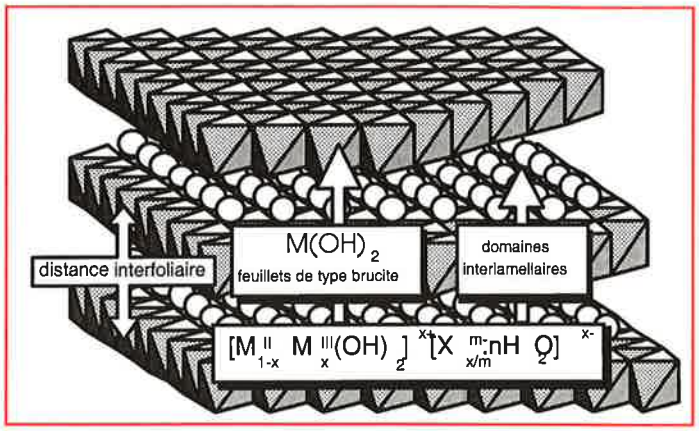


Figure 2 - Représentation de la structure des hydroxydes doubles lamellaires.

Les hydroxydes doubles lamellaires

Aspects structuraux

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de formule générale $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2].[A_{x/n}{}^{n-}]$, mH_2O, ont une structure formée d'un empilement de feuillets analogues à la brucite $Mg(OH)_2$. Alors que ces derniers sont électriquement neutres, la présence dans les HDL d'une partie du métal sous forme trivalente (M^{3+}) conduit à des feuillets chargés positivement. La neutralité de la structure est assurée par des anions (oxoanions, iso- et hétéropolyanions, halogénures, anions organiques, complexes organométalliques...) situés dans l'espace inter-feuillets et solvatés par des molécules d'eau (*figure 2*). Les composés de cette famille les plus étudiés en catalyse sont les hydrotalcites qui possèdent des feuillets désordonnés et sont obtenues pour des M^{2+} et M^{3+} de tailles relativement proches ($r_M{}^{2+} - r_M{}^{3+}$) < 0,18 Å [3-5]. La composition type est $[Mg_6Al_2(OH)_{16}].[CO_3, 4\ H_2O]$. Dans ces structures, un contraste existe entre les fortes interactions iono-covalentes au sein des feuillets brucitiques et celles, beaucoup plus faibles, entre les feuillets et les espèces interlamellaires. Il en résulte notamment des propriétés d'échange anionique étendues. La formulation générale sous-tend la grande variété de composés synthétisables en faisant varier la nature et la proportion des cations et des anions. Il en découle un vaste potentiel en catalyse, domaine dans lequel les HDL sont utilisés soit sous leur forme lamellaire en tant que structure hôte, soit comme précurseurs d'oxydes mixtes après des traitements thermiques adaptés.

Les catalyseurs sous forme lamellaire

Dans ces solides, l'activité catalytique est principalement gouvernée par la nature des anions dont l'intercalation dans l'espace interfoliaire permet de tirer bénéfice de leurs propriétés spécifiques, d'introduire des éléments exogènes aux feuillets et/ou de créer des textures particulières (pontage). On peut citer comme exemples :

1. Les $Mg/Al/CO_3$ qui, après déshydratation à T ≤ 250 °C, convertissent le 2-méthyl-3-butyne-2-ol en acétone et acétylène ;

2. Les Mg/Al/OH, dont les sites basiques de type Bronsted sont actifs dans les additions de Michaël et dans les réactions de condensation aldolique et de Knoevenagel, sans déshydratation des produits ;

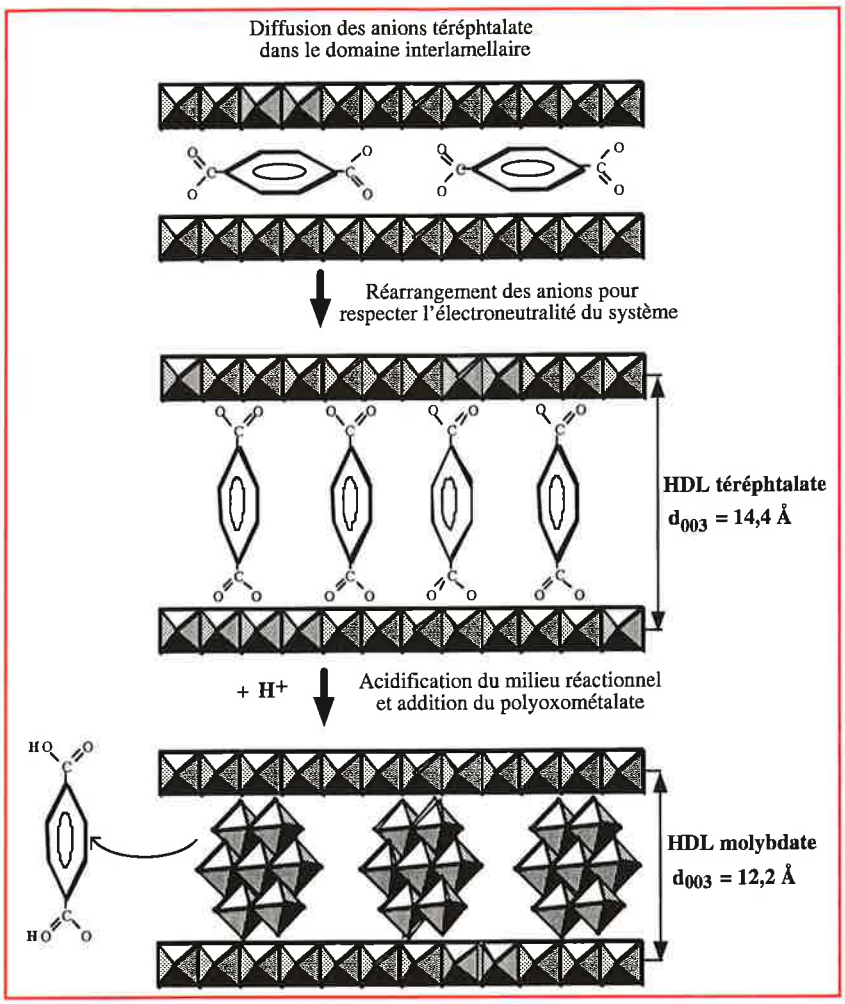


Figure 3 - Procédure d'intercalation d'HDL par des anions polyoxométallates.

3. Les Mg/Al/O-t-Bu (anions ter-butoxyde), performants pour les réactions d'aldolisation et de transesterification ;
4. Les Mg/Al/halogénures, qui catalysent les réactions d'échanges d'halogénures (par exemple entre le chlorure de benzyle et des iodures ou bromures organiques) ;
5. Les HDL intercalés par des anions polyoxométallates, qui constituent des « structures à piliers » aux propriétés chimiques et structurales originales [5]. Ces solides catalysent l'oxydation de thiols, l'oxydation sélective du o-xylène en o-tolualdéhyde et la photo-oxydation de l'isopropanol en acétone. Dans cette dernière réaction, l'anion décavanadate intercalé est beaucoup plus actif qu'en milieu homogène, produisant 6 moles d'acétone par mole de décavanadate ; le HDL [Zn-Al] intercalé par des anions de Keggin $[BVW_{12}O_{40}]^{7-}$, $[SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$ et $[H_2W_{11}O_{40}]^{6-}$ a une activité photocatalytique analogue.
Un atout supplémentaire des structures à piliers est d'induire une sélectivité de forme, comme dans le cas des zéolithes. Des HDL, intercalés par des polyoxométallates de tailles différentes ($[Mo_7O_{24}]^{6-}$ < $[W_{12}O_{40}]^{10-}$) selon une méthode comportant une pré-intercalation d'anions téréphtalate (*figure 3*), conduisent ainsi, dans l'époxydation des alcènes, à une réactivité plus importante des molécules cycliques dans le HDL-tungstate (grande hauteur de galerie interfoliaire) que dans le HDL-molybdate, où l'accessibilité du substrat vers les sites actifs est réduite. Dans cette réaction, la nature basique des feuillets brucitiques favorise la formation d'époxydes plutôt que de diols. De surcroît, on observe dans l'oxydation du 2-hexène, une production plus importante de la forme cis qu'en milieu homogène, traduisant à nouveau des contraintes stériques dans le domaine interfeuillet ;
6. Les HDL intercalés par des molécules telles que les métalloporphyrines ou métallophtalocyanines (*figure 4*). Dans l'oxydation du 1-décanethiol, l'activité catalytique de la métallophtalocyanine CoPcTs supportée sur HDL est deux fois supérieure à celle observée en milieu homogène. De plus, aucune perte d'activité n'intervient après cinq cycles de réaction alors qu'en solution, le catalyseur se désactive en un seul cycle catalytique. Ces macrocycles intercalés sont capables de reproduire la plupart des réactions catalysées par les cytochromes P-450 (époxydation, hydroxylation...), tout en étant plus faciles à récupérer et à réutiliser. Ils sont également plus stables.

Les catalyseurs oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont avant tout des catalyseurs de basicité modulable (variation de la teneur et de la nature des cations des feuillets). Les plus connus, obtenus à partir des HDL, sont les oxydes mixtes Mg(Al)O résultant de la calcination (300-800 °C) des précurseurs Mg/Al/A^{n-} [3-4]. Ils conservent la morphologie des particules des précurseurs, avec une bonne dispersion de l'aluminium, et leurs surfaces spécifiques atteignent 300 $m^2.g^{-1}$. Ils sont essentiellement mésoporeux, mais une microporosité importante résulte de la cratérisation produite par la diffusion de CO_2 lors de la décomposition des anions CO_3^{2-}. La majorité des sites basiques sont caractérisés par des pK compris entre 10,7 et

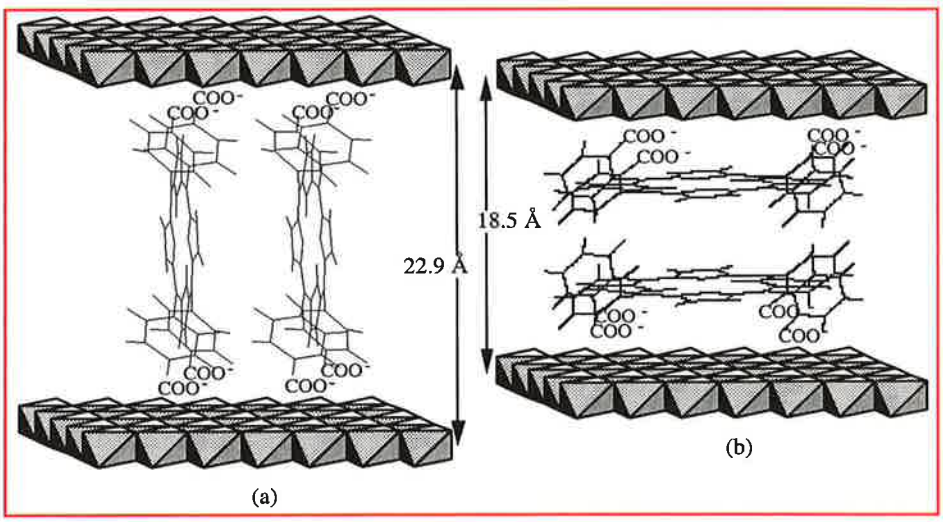


Figure 4 - Structure d'un HDL intercalé par des métalloporphyrines.

13,3, mais des sites basiques forts (pK = 16,5) sont aussi identifiés. Les sites sont de trois types : O^{2-} isolés de force élevée ; paires acide-base Mg^{2+}-O^{2-} et Al^{3+}-O^{2-} de force moyenne à faible ; OH^- faibles. Leur distribution est contrôlée par la température de calcination du HDL précurseur et à un moindre degré par le rapport Mg/Al. La présence majoritaire des paires acide-base Al^{3+}-O^{2-} et les grandes surfaces spécifiques sont les marques distinctives des oxydes mixtes Mg(Al)O. Ces solides sont très actifs et sélectifs dans des réactions mettant en jeu à la fois des sites acides et basiques. Ils catalysent entre autres les condensations aldoliques d'aldéhydes et de cétones qui permettent la synthèse de molécules d'intérêt industriel dans les domaines de la pharmacie, des parfums et des détergents (synthèse de citronitrile, de chalcones, de flavanoïdes). Ils sont aussi utilisés par exemple pour la polymérisation de la β-propiolactone et l'oxydation de thiols.

Les oxydes mixtes constituent en outre des précurseurs de choix pour l'obtention par une voie originale de catalyseurs métalliques supportés. Pour cela, des cations de métaux de transition ou de métaux nobles sont introduits directement dans le feuillet lors de la co-précipitation, ou dans l'espace inter-feuillet sous forme d'anions complexes ($[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[RuCl_5H_2O]^{2-}$, oxalate, tartrate, etc.), d'oxo-anions ou d'hétéropolyanions. Le point commun à tous les HDL employés dans ce cas est leur teneur relativement élevée en métaux de transition (66-77 % en masse), leur plus grande stabilité thermique et leur durée de vie accrue, comparativement aux catalyseurs préparés par des méthodes traditionnelles (imprégnation ou précipitation). Ils présentent aussi souvent une activité supérieure. Dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs redox, de nouvelles stratégies sont développées, consistant à modifier les HDL par dopage avec des éléments qui normalement n'adoptent pas la structure de type hydrotalcite (terres rares ou métaux nobles). Ces éléments influent sur le comportement catalytique global (stabilité, activité, sélectivité), soit en apportant des propriétés nouvelles, soit en exaltant les propriétés existantes.

Matériaux hybrides minéraux-organiques mésoporeux

Aspects structuraux et fonctionnalisation

Les nouveaux matériaux aux tensioactifs structurants (voir article de F. Fajula et F. Di Renzo) constituent des supports particulièrement bien adaptés à l'élaboration de matériaux hybrides originaux, obtenus par greffage de molécules organiques sur la surface minérale. Sous forme silicique, et après élimination des tensioactifs structurants, ces supports nanostructurés développent des surfaces spécifiques élevées (~ 1 000 $m^2.g^{-1}$), des volumes mésoporeux importants (0,6-0,8 $mL.g^{-1}$) et des canaux de taille monodisperse (diamètres entre 2 et 10 nm). Ils s'apparentent aux zéolithes sur le plan structural, mais avec des parois amorphes et de plus grandes tailles de pores, autorisant l'accès à des molécules plus encombrantes. Ils présentent aussi une répartition uniforme des silanols de surface et peu de défauts. Ceci permet, par rapport aux supports oxydes traditionnels (silice, alumine, MgO...), un meilleur contrôle des différentes étapes de modification de surface, conduisant à une meilleure définition et une plus grande homogénéité des catalyseurs après ancrage de molécules actives.

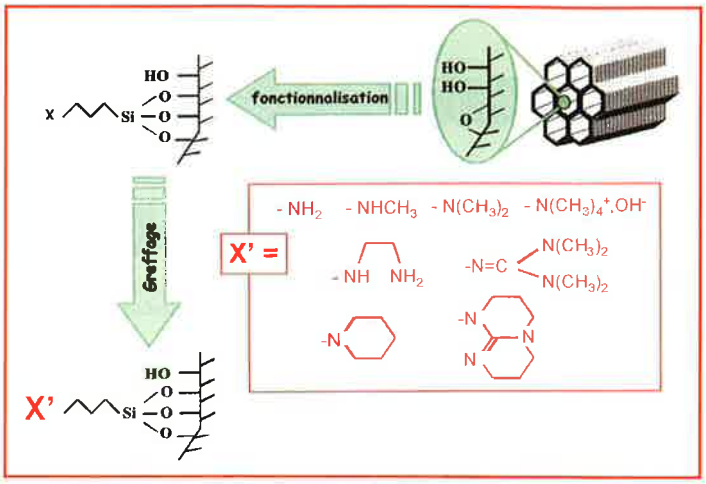


Figure 5 - Principe de fonctionnalisation d'une silice nanostructurée de type MCM-41 et exemples de molécules basiques greffées.

Ces matériaux ont été appliqués à différents types de catalyse basique supportée par ancrage de molécules organiques basiques de type amines (primaires, secondaires et tertiaires), diamines, hydroxydes d'ammonium quaternaires et guanidines (TMG, TBD) [6]. Les catalyseurs greffés sont préparés soit par silylation directe de la surface silicique mésoporeuse avec un trialkoxyalkylsilane possédant la fonction active sur la chaîne alkyle, soit par ancrage de la molécule active par substitution ou couplage au niveau d'une chaîne fonctionnelle prégreffée (*figure 5*).

Réactivité catalytique

Les fonctions amines greffées catalysent la réaction d'addition d'acide gras sur le glycidol, fournissant ainsi une nouvelle méthode de préparation de monoglycérides par catalyse supportée. Du fait de leur force basique relativement faible, ces fonctions amines ne sont actives que dans des réactions de Knoevenagel ou de nitroaldolisation. La réactivité est par ailleurs plus élevée avec l'amine primaire qu'avec l'amine tertiaire car le cycle catalytique comporte la formation d'une imine très réactive qui est exclue avec l'amine tertiaire. La réactivité est aussi accrue dans le cas des diamines greffées qui catalysent la réaction de condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle et ce, quelle que soit la nature du dérivé carbonylé (benzaldéhyde, cétones cycliques ou aliphatiques). Les diamines catalysent aussi l'aldolisation de l'acétone avec un aldéhyde aromatique. L'hydroxyde d'ammonium quaternaire greffé est, quant à lui, beaucoup plus basique que ses homologues amines car il catalyse les réactions de Michaël. Les guanidines, bases organiques considérées comme les plus fortes, ont été initialement greffées sur polymères. Leur ancrage récent sur silices mésoporeuses de type MCM-41 conduit à des catalyseurs basiques supportés très efficaces pour des réactions exigeantes de transestérification ou de condensation de Michaël. Ainsi, dans le cas de la réaction entre la cyclopenténone et le cyanoacétate d'éthyle, les sites basiques forts favorisent la réaction désirée d'addition 1-4 par rapport aux réactions secondaires de condensations (dimérisations) ou de réarrangement. L'activité des guanidines greffées pour la réaction de condensation de l'heptanal et de l'acide malonique en acide 3-nonénoïque, précurseur de la lactone 3-nonanoïque (arôme de la noix de coco) en est un autre exemple.

Tableau I - Comparaison des caractéristiques des différents systèmes oxydes basiques.

Matériaux	Structure	Pores principaux			Volume poreux/ surfaces spécifiques	Force basique	Stabilité thermique (sous air)
		forme	taille	type			
Zéolithes	cristalline	canaux, cages	ϕ = 3-15 Å	micropores	≤ 0,28 mL/g (≤ 450 m^2/g)	faible à modérée	500-800 °C
HDL	empilement de feuillets	espace interfoliaire	Pas de limitation théorique	mésopores	40-200 m^2/g	faible	≈ 150 °C
Oxydes mixtes	peu cristallin, type périclase	-	-	mésopores (+ micropores)	< 300 m^2/g	modérée à forte	300-600 °C
Mésoporeux fonctionnalisés	assemblage ordonné de murs amorphes	tubulaires	ϕ = 20-100 Å	mésopores	0,6-0,8 mL/g (jusqu'à 1000 m^2/g)	modérée à forte	150-200 °C

Les propriétés particulières liées à la fois à la basicité de la fonction greffée et au caractère hydrophobe du matériau hybride sont illustrées par la réaction d'époxydation d'alcène-2-one [7-8]. L'aptitude à déprotoner H_2O_2 pour donner une paire d'ions (HOO^-, MTS-TBDH$^+$), alliée au caractère lipophile dû à la présence de chaînes organiques qui favorisent l'adsorption du substrat oléfinique, conduit à une addition 1-4 du groupement hydroperoxo qui se réarrange ensuite en oxyde en γ de la fonction carbonyle.
Ces exemples démontrent le grand potentiel des matériaux hybrides basiques en dépit de leur stabilité réduite dans les conditions d'utilisation courantes. En effet, le support silicique peut être hydrolysé en milieu basique aqueux ou lorsque l'eau est un produit de la réaction. Dès lors, le développement de ces catalyseurs hybrides supportés suppose des efforts de recherche en vue de stabiliser les supports existants par passivation de surface ou de découvrir de nouveaux supports oxydes minéraux plus stables.

Conclusion

Une large gamme de matériaux oxydes aux basicités et porosités ajustables est maintenant disponible (voir *tableau I*). L'activité de ces solides dans de nombreuses réactions catalytiques permet d'envisager le remplacement d'anciens procédés polluants par des procédés de catalyse hétérogène. Ce champ de recherche émergeant est très prometteur si l'on tient compte d'une part des besoins actuels, particulièrement en chimie fine et, d'autre part, des perspectives qu'offre un meilleur contrôle des caractéristiques des solides, du greffage de fonctions adaptées ou de l'utilisation de nouveaux supports. Les travaux s'orientent dans ces directions. A terme, une connaissance précise des différents systèmes et une maîtrise de leurs spécificités (natures des sites actifs, réactivité, contraintes diffusionnelles, stabilité) permettraient de répondre à une grande variété de besoins et d'élaborer des oxydes basiques poreux « à façon » selon la réaction visée.

Références

[1] Barthomeuf D., *Catal. Rev.*, **1996**, *38*, p. 521.
[2] Rodriguez I., Cambon H., Brunel D., Lasperas M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1998**, *130*, p. 195.
[3] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today.*, **1991**, *11*, p. 2.
[4] Trifiro F., Vaccari A., Comp. *Supramolec. Chem.*, **1996**, *7*, p. 251.
[5] De Roy A., Forano C., El-Malki K., Besse J.-P., *Synthesis of microporous materials*, M.L. Occeli, H. Robson Van Nostrand (éds), Reinhold, New York, **1992**, vol. *2*, p. 108.
[6] Brunel D., Blanc A.C., Galarneau A., Fajula F., *Catal. Today* (sous presse).
[7] Subba Rao Y.V., De Vos D.E., Jacobs P.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, Engl., **1997**, *36*, p. 2661.
[8] Blanc A.C., Macquarrie D.J., Valle S., Renard G., Quinn C.R., Brunel D., *Green Chem.*, **2000**, *2*, p. 383.

J.-P. Besse

D. Brunel

P. Massiani

D. Tichit

Jean-Pierre Besse
est directeur de recherche CNRS au Laboratoire des matériaux inorganiques de l'université Blaise Pascal[1].

Daniel Brunel
est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier[2].

Pascale Massiani
est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de réactivité de surface de l'université Paris VI[3].

Didier Tichit
est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier[4].

[1] UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 73 36. Fax : 04 73 40 77 07.
E-mail : jpbesse@chimtp.univ-bpclermont.fr
[2] UMR 5618 CNRS/ENSCM, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04 67 14 43 29. Fax : 04 67 14 43 49.
E-mail : brunel@cit.enscm.fr
[3] Laboratoire de Réactivite de Surface, Université Paris VI, case 178, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 49 14. Fax : 01 44 27 60 33.
E-mail : massiani@ccr.jussieu.fr
[4] UMR 5618 CNRS/ENSCM, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04 67 14 43 90. Fax : 04 67 14 43 49.
E-mail : tichit@cit.enscm.fr

Chimie interfaciale et préparation des catalyseurs supportés

Jean-François Lambert et Michel Che

Summary **Interfacial chemistry and supported catalysts preparation**
The synthesis of heterogeneous catalysts, exemplified by supported transition metals, is a field of investigation where a constant dialogue is taking place between the macroscopic level (industrial preparation procedures) and the molecular level (illustrated here by a discussion of adsorption mechanisms during the metal deposition step). Interesting problems arising from the molecular view of catalyst preparation are, e.g., the possibility of interfacial molecular recognition on metal deposition, or the control of interfacial kinetics. Studies of the initial steps of supported catalysts preparation has practical significance because of memory effects: the final state of the working catalyst is still influenced by the conditions of initial deposition, as illustrated by the example of Pt-WO_x/Al_2O_3.

Mots-clés **Catalyseurs métalliques supportés, mécanismes d'adsorption, reconnaissance moléculaire, effets mémoire.**
Key-words **Supported metal catalysts, adsorption mechanisms, molecular recognition, memory effects.**

La synthèse de catalyseurs métalliques supportés : du savoir-faire au design moléculaire

Le présent article discute la problématique de la synthèse des catalyseurs dans le cas d'une catégorie particulière de systèmes : les métaux de transition supportés sur oxydes réfractaires. Des remarques assez parallèles, notamment sur le dialogue macroscopique/moléculaire, pourraient être faites sur la synthèse des micro- et mésoporeux (voir les articles de F. Fajula et J.-P. Besse *et al.*).
La synthèse des catalyseurs hétérogènes est un domaine où l'approche empirique a longtemps prévalu. Les efforts de compréhension fondamentale étaient réservés à l'acte catalytique proprement dit, le matériau catalytique étant préparé selon l'une ou l'autre méthode de préparation éprouvée au niveau industriel.
Néanmoins, les praticiens ont toujours été conscients de la nécessité d'un réglage fin des paramètres de préparation pour obtenir des propriétés catalytiques optimales. Depuis une quinzaine d'années, la nécessité d'une approche moléculaire des procédures de synthèse a fini par être reconnue. Plusieurs articles du présent numéro (ex. M. Breysse *et al.*) citent des exemples où l'approche moléculaire de la préparation des catalyseurs a permis de rationaliser un savoir-faire préexistant et d'aboutir, parfois assez rapidement, à des améliorations des procédés industriels. Il s'agit en général de comprendre les processus élémentaires impliqués dans les opérations unitaires de la préparation afin de mieux maîtriser celles-ci [1]. Bien sûr, ce programme de justification moléculaire des procédures de synthèse est celui de nombreuses branches de la chimie ; le problème est ici que la validation définitive d'une nouvelle approche synthétique n'interviendra que lors de l'utilisation effective du catalyseur dans une réaction test, c'est-à-dire au terme d'une « histoire » assez longue.
Dans la littérature scientifique sur la synthèse des catalyseurs hétérogènes, de nombreuses controverses viennent de la confusion terminologique entre les niveaux macroscopique et moléculaire de description de la synthèse. Nous allons donc tenter de clarifier cette distinction.

La dialectique macroscopique/moléculaire

Au niveau macroscopique : les procédures

Par « procédures », il faut entendre, dans la pratique industrielle, une série d'opérations unitaires (*figure 1*) résultant en un produit fini commercialisable et, au laboratoire, une série de manipulations clairement définies, aboutissant à l'obtention d'un catalyseur utilisable, souvent inspirée d'une pratique industrielle déjà établie. Dans les deux cas, la définition de la procédure doit inclure la valeur précise de tous les paramètres expérimentaux pertinents : c'est ainsi que si l'on dépose du nickel sur un support alumine, il faudra spécifier la nature chimique exacte du sel précurseur, sa concentration en solution, le rapport solution/alumine, le temps de contact, la température, les prétraitements éventuels du support... Paradoxalement, alors que tous les industriels peuvent citer des exemples montrant l'importance de ce contrôle rigoureux des paramètres, il est fréquent que les articles scientifiques manquent de précision à ce sujet, voire passent complètement sous silence certains paramètres. Les raisons en seront discutées plus loin.

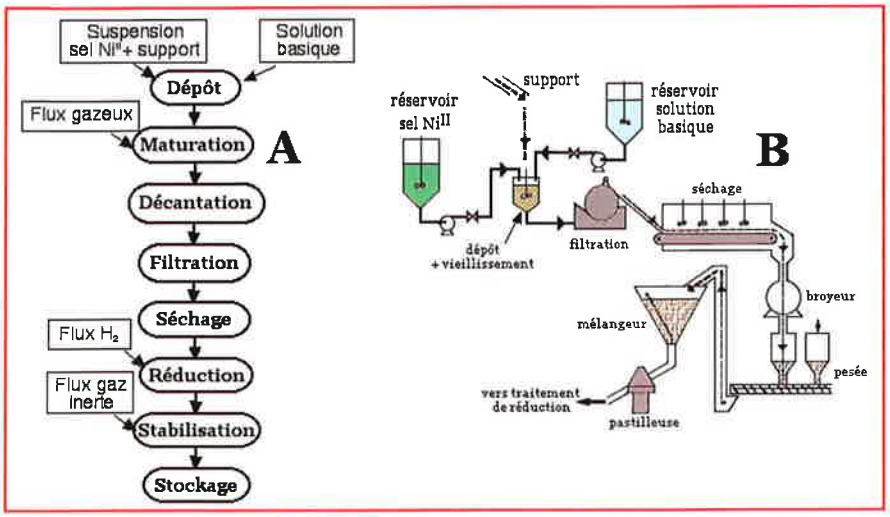


Figure 1 - A) Diagramme de blocs indiquant les opérations unitaires impliquées dans une procédure de synthèse d'un catalyseur industriel métal de transition/support oxyde ; B) Schéma illustrant la réalisation pratique de cette procédure dans une chaîne de production industrielle (noter l'insertion d'étapes de mise en forme du matériau catalytique).

La *figure 1* présente la succession d'opérations unitaires intervenant dans la préparation d'un catalyseur supporté typique (métal de transition/support oxyde). Des opérations supplémentaires peuvent être nécessaires pour certaines applications (ex. sulfuration pour les catalyseurs d'HDS). A titre d'illustration, nous pouvons considérer les principales procédures permettant de réaliser l'opération de *dépôt* du précurseur métallique sur la surface de l'oxyde.

Dans les procédures d'**imprégnation**, la totalité du précurseur mis en jeu est effectivement déposée sur le support – et cela inclut, non seulement l'ion métallique lui-même, mais aussi ses ligands et ses contre-ions. L'imprégnation peut être « à humidité naissante », c'est-à-dire utilisant une quantité de solution de précurseur juste suffisante pour remplir la porosité du support ; cette technique est particulièrement appropriée pour des supports industriels, fournis sous forme de billes ou d'extrudés. Elle peut être « humide », avec excès de solution, mais en tout état de cause, le système est séché après le contact précurseur/support, sans autre étape intermédiaire. L'imprégnation constitue la procédure de dépôt la plus commune et la plus facile à mettre en œuvre, mais sa simplicité est trompeuse.

Dans les procédures d'**adsorption sélective**, la solution de précurseur et le support sont laissés en contact pendant un certain temps, puis les phases liquide et solide sont séparées (généralement par filtration ou centrifugation) ; alors seulement, le solide est séché et calciné. En général, seule une partie du précurseur introduit en solution est retenue par le solide, le complément étant évacué dans l'étape de séparation. Les catalyseurs résultants peuvent avoir des propriétés très différentes de ceux qui sont préparés par imprégnation : de telles observations ont amené les spécialistes de catalyse hétérogène à étudier au niveau moléculaire les mécanismes d'adsorption des complexes de métaux de transition sur les surfaces d'oxydes.

Les mécanismes moléculaires

On peut proposer sans trop d'exagération la maxime suivante : « plus simple est la procédure de préparation, plus complexes et variés sont les phénomènes qui se déroulent au niveau moléculaire ». Comme le montre la *figure 1*, les procédures de préparation des catalyseurs hétérogènes impliquent successivement des réactions à l'interface solide/liquide (étape de dépôt) et à l'interface solide/gaz (étapes de traitement thermique). Souvent, la chimie des solutions de précurseurs utilisées industriellement révèle déjà des surprises lorsqu'on se donne la peine de l'étudier en détail. Ainsi, les catalyseurs platine/alumine qui interviennent dans le raffinage des essences sont souvent obtenus par dépôt de solutions d'acide hexachloroplatinique. Une étude par RMN de ^{195}Pt a montré que ces solutions contiennent en fait plusieurs espèces résultant de réactions d'aquation et de réactions acido-basiques : $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_5(H_2O)]^-$, $[PtCl_5(OH)]^{2-}$..., chacune étant susceptible d'interagir avec la surface de l'alumine suivant des modalités spécifiques.

Quant à l'autre partenaire impliqué dans l'étape de dépôt, à savoir la surface d'oxyde servant de support, son étude moléculaire est beaucoup plus complexe. En effet, les supports typiques sont des matériaux réfractaires de haute surface spécifique, peu cristallins (alumine γ) ou amorphes (silices) ; les méthodes de diffraction sont inopérantes pour la caractérisation de la surface exposée, cette dernière dépendant donc de l'intégration de nombreuses données spectroscopiques disparates. A l'heure actuelle, il est difficile de présenter un modèle détaillé incontestable d'une surface de support, et surtout de son état en présence d'une phase liquide (puisque celle-ci est effectivement présente lors du dépôt).

La typologie des réactions à l'interface solide/liquide a été présentée dans un article précédent [2]. On peut distinguer quatre degrés dans l'interaction métal/support lors du dépôt :

- L'adsorption purement **électrostatique** du complexe métallique chargé sur un support portant une charge électrique de signe opposé. La charge de surface du support vient des réactions amphotériques des groupes OH exposés à l'interface avec la solution : elle est donc négative à pH élevé, positive à bas pH et l'on peut, en choisissant comme précurseur un complexe anionique ou cationique, imposer une répulsion ou au contraire une attraction complexe métallique/surface [3].
- L'adsorption par formation de liaisons non covalentes (liaisons hydrogène, interactions de van der Waals...). Cette adsorption est dite **spécifique** car elle est sensible à la nature chimique du complexe adsorbé, tandis que l'adsorption électrostatique ne dépend que de sa charge. On parle aussi « d'adsorption sur sites », puisque le caractère spécifique de l'adsorption implique l'existence sur la surface de sites complémentaires de l'espèce adsorbée.
- Le greffage : formation d'une liaison covalente entre l'ion métallique et certains groupes de surface. Cette adsorption est également spécifique, et se décrit bien dans le formalisme de la chimie de coordination.
- La néoformation : apparition d'une nouvelle phase mixte contenant le métal déposé, mais aussi des atomes venant du support. Ainsi, de nombreux métaux divalents

(Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}...), mis en présence d'un support silice (SiO_2), finissent par former des phyllosilicates, de structure semblable aux argiles, interagissant plus ou moins avec la surface du support (cf. paragraphe « Contrôle des cinétiques interfaciales »).

Toute systématisation est forcément simplificatrice. Dans la réalité, une adsorption sur site, impliquant donc des liaisons spécifiques, peut faire intervenir aussi une composante électrostatique. Plus intéressant, il est possible que l'adsorption sur site nécessite l'action coopérative de plusieurs types de liaisons distincts (ex. une liaison covalente + 2 liaisons hydrogène...). Il y aurait alors complémentarité interactionnelle entre la surface et le précurseur métallique adsorbé, c'est-à-dire un véritable phénomène de reconnaissance moléculaire comparable à ceux qui sont familiers aux biochimistes.

Retour au macroscopique

Une fois compris les mécanismes moléculaires impliqués, il est possible de suggérer de nouvelles procédures de préparation, ou d'améliorer celles qui existent, notamment de façon à contrôler la *spéciation* des métaux supportés – à savoir, leur répartition entre différentes formes chimiquement distinctes, chacune possédant une réactivité caractéristique. Nous citerons deux exemples de ce contrôle de spéciation :

Densité limite de greffage, le mythe de la monocouche

Il semble intéressant de pouvoir isoler l'un des phénomènes moléculaires interfaciaux décrits ci-dessus : peut-on, par exemple, préparer un catalyseur au nickel supporté où tous les ions Ni^{2+} seraient greffés lors de l'étape de dépôt, présentant ainsi une réactivité uniforme ? C'est effectivement possible, mais, conformément au principe énoncé plus haut, ce sera au prix d'une plus grande sophistication de la procédure de dépôt. On choisira comme précurseur un cation complexe possédant des ligands inertes (peu susceptibles de réaction) ainsi qu'un nombre limité de ligands labiles, les « cibles » du greffage. $[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ (où (en) est le ligand éthanediamine, $NH_2(CH_2)_2NH_2$) répond à ces spécifications, et on observe que son dépôt sur un support silice par une procédure d'adsorption sélective est décrit par une isotherme de Langmuir : en d'autres termes, il existe un **recouvrement de saturation,** une densité maximale d'ions Ni^{2+} adsorbés, qui correspond à l'occupation de chaque site de greffage de la surface par un cation complexe de Ni^{2+} (en l'occurrence, 0,3 Ni^{2+} par nm^2).

Cette densité maximale constitue un paramètre important au-delà de l'étape de dépôt : en effet, si l'on force le dépôt d'une plus grande quantité de nickel par une procédure d'imprégnation (*cf.* supra), les ions introduits en excès par rapport à la saturation subiront, lors des traitements thermiques ultérieurs, des transformations nettement différentes. On s'approche donc de l'objectif d'un contrôle de la réactivité des espèces de surface, ce qui explique l'intérêt pour les catalyseurs à faible teneur en métal supporté (inférieure à la saturation).

Un problème terminologique est toutefois manifeste : dans la littérature, les catalyseurs à faible teneur sont souvent appelés « sub-monocouche », suite à l'utilisation plus ou moins consciente d'un modèle de dépôt transposé de la technologie des couches minces. Or, les densités de saturation sont régies par les interactions entre le précurseur adsorbé et la surface, et n'ont rien à voir avec une monocouche physique c'est-à-dire avec un empilement compact des espèces adsorbées : dans l'exemple étudié, elles sont environ 20 fois plus faibles que ce que l'on pourrait prévoir pour une telle monocouche. La *figure 2* illustre la différence entre ces deux notions. Malheureusement, la confusion linguistique perdure et contribue à alimenter de faux débats : comme souvent dans le domaine de la préparation des catalyseurs, le langage gagnerait ici à être clarifié [4].

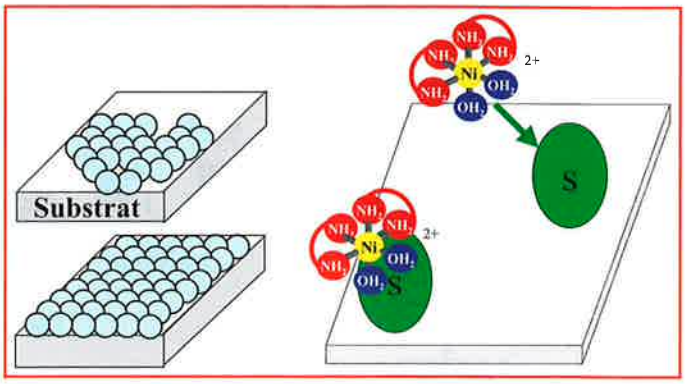


Figure 2 - A gauche : dépôt en monocouche (par exemple d'un métal sur un semi-conducteur par évaporation ; Schéma supérieur : sub-monocouche ; A droite : dépôt par adsorption sur sites (désignés par S) avec recouvrement de saturation.

Contrôle des cinétiques interfaciales

Alors que la catalyse est essentiellement un phénomène cinétique (voir article de G. Djéga), il est paradoxal que l'aspect cinétique soit généralement négligé dans les études de préparation des catalyseurs. Pourtant, les différents phénomènes moléculaires aux interfaces se caractérisent par des cinétiques extrêmement variables. Ils peuvent être quasi instantanés à l'échelle de temps des manipulations en laboratoire (les réactions de transfert de protons sont complètes en moins d'une seconde en conditions normales), ou nécessiter de nombreuses semaines, comme certaines réactions de néoformation des phyllosilicates.

La *figure 3 A* permet de visualiser, en échelle logarithmique, les ordres de grandeurs des cinétiques réactionnelles

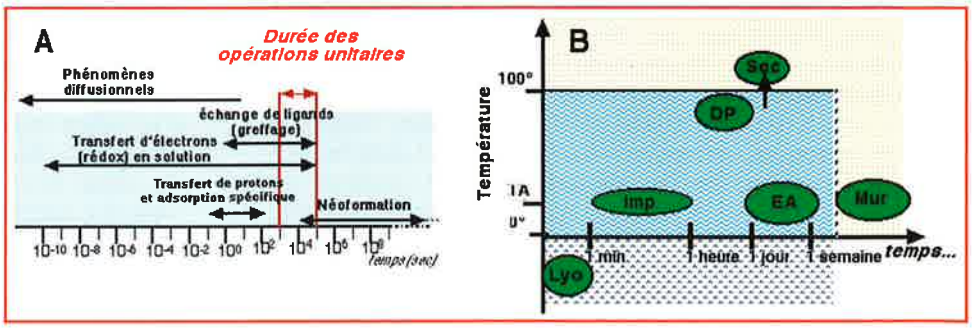


Figure 3 - A) Échelles de temps caractéristiques des principaux phénomènes interfaciaux intervenant lors du dépôt d'un précurseur métallique à la surface d'un support ; B) Échelles de temps et domaines de température caractéristiques des principales opérations unitaires à l'échelle macroscopique (Lyo : lyophilisation, EA : adsorption à l'équilibre, Imp : imprégnation, DP : dépôt-précipitation, Sec : séchage ; Mur : mûrissement).

aux interfaces [5]. En regard (*figure 3 B*), on trouvera une représentation bidimensionnelle des paramètres temps et température de plusieurs opérations unitaires appliquées dans les synthèses industrielles de catalyseurs [1] (il est bien connu qu'une augmentation de la température permet, toutes choses égales par ailleurs, d'accélérer les réactions). Comme on le voit, le chimiste dispose des outils nécessaires pour supprimer (ou exalter) tel ou tel type de réaction interfaciale : ainsi, une procédure de synthèse « rapide », la lyophilisation (faibles temps de contact lors du dépôt et séchage à basse température), a permis de bloquer complètement la néoformation dans le cas de catalyseurs MoO_x/Al_2O_3 [6].

Les catalyseurs ont-ils une mémoire ?

L'étude au niveau moléculaire des procédures de synthèse des catalyseurs débouche donc sur des connaissances opératoires, puisqu'elle permet de piloter plus efficacement ces procédures. Mais une question de taille reste en suspens : les différences de spéciation qu'on peut induire à l'issue de l'étape de dépôt sont-elles déterminantes pour la suite de l'histoire des catalyseurs ? Ou au contraire, ceux-ci vont-ils converger vers un état d'équilibre identique lorsqu'on les soumettra aux différents traitements thermiques nécessaires pour obtenir un système stable et actif catalytiquement ? Dans ce dernier cas, l'élucidation des mécanismes de dépôt du précurseur ne présenterait guère qu'un intérêt académique...

Il n'existe pas de réponse générale à cette question ; chaque cas d'espèce devra être soumis à une étude rigoureuse et ce, à chaque étape successive de la préparation. A contrario, on peut dire que l'objection soulevée n'a pas de valeur générale. On peut prendre comme analogie le domaine de la biochimie : on sait, bien sûr, que les molécules de base de la vie sont thermodynamiquement instables en présence d'une atmosphère riche en oxygène, mais personne n'en tire argument pour nier l'intérêt de la biochimie. On évitera seulement de l'étudier dans des conditions de température où les êtres vivants entreraient spontanément en combustion...

De la même façon, les structures différenciées créées par le contrôle de spéciation lors de l'étape de dépôt du métal peuvent rester stables dans des domaines de conditions suffisamment vastes pour présenter un intérêt effectif en catalyse. Les exemples sont nombreux où la spéciation initiale contrôle la réactivité lors des traitements thermiques ultérieurs.

Un cas récemment étudié de façon assez complète est fourni par les catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}WO_x/Al_2O_3$. La procédure de préparation est ici encore plus complexe que pour un monométallique : dépôt de tungstates, séchage et/ou calcination, dépôt d'acide hexachloroplatinique, séchage, calcination, puis réduction sous H_2. Pourtant, les choix effectués lors du dépôt se répercutent jusqu'au catalyseur final, en particulier :

- Si l'on dépose initialement le tungstène à partir d'une solution de *monotungstate* $(WO_4)^{2-}$, le dépôt se fait par greffage sur les groupes (AlOH). Les ions $[PtCl_6]^{2-}$ peuvent ultérieurement se greffer sur ces mêmes groupes, comme ils le font sur une surface d'alumine nue ; mais le nombre de sites de greffage est diminué par la compétition avec les tungstates. Lors de la réduction finale du Pt^{IV} par le dihydrogène, les sites de greffage induisent la germination de petites particules de Pt métallique. Il en résulte que la raréfaction de ces sites oblige le platine à se répartir en un nombre plus faible de particules qui seront donc en moyenne plus grosses que dans le monométallique Pt/Al_2O_3.
- Si l'on dépose le tungstène à partir d'une solution de *métatungstate* $(H_2W_{12}O_{40})^{6-}$, l'adsorption est électrostatique. L'accumulation de polyanions dans la région de surface empêche le greffage des $[PtCl_6]^{2-}$; lors du traitement thermique, ces ions non greffés seront transformés en Pt^0 par une nouvelle réaction : l'*autoréduction* par les ligands chlorures. Celle-ci résulte en la formation de très grosses particules de platine mal dispersées. Mais d'autre part, les polyanions tungstiques sont facilement réductibles par H_2, et les sous-oxydes de W ainsi formés viennent « décorer » la surface du platine, aboutissant à la formation de nouveaux sites dits bifonctionnels (activité acide + activité hydrogénante) par coopération entre les deux composantes métalliques.
- Enfin, si l'on dépose du *paratungstate* $(H_2W_{12}O_{42})^{10-}$, ce polyanion se dépose en grande quantité par adsorption spécifique. Pour assurer son électroneutralité, le catalyseur doit aussi retenir une certaine quantité du contre-ion, en l'occurrence NH_4^+. Celui-ci réagira avec les $[PtCl_6]^{2-}$ pour donner de gros cristaux de $(NH_4)_2PtCl_6$ (*figure 4*). L'autoréduction, et la formation de sites bifonctionnels, sont encore plus manifestes que dans le cas précédent.

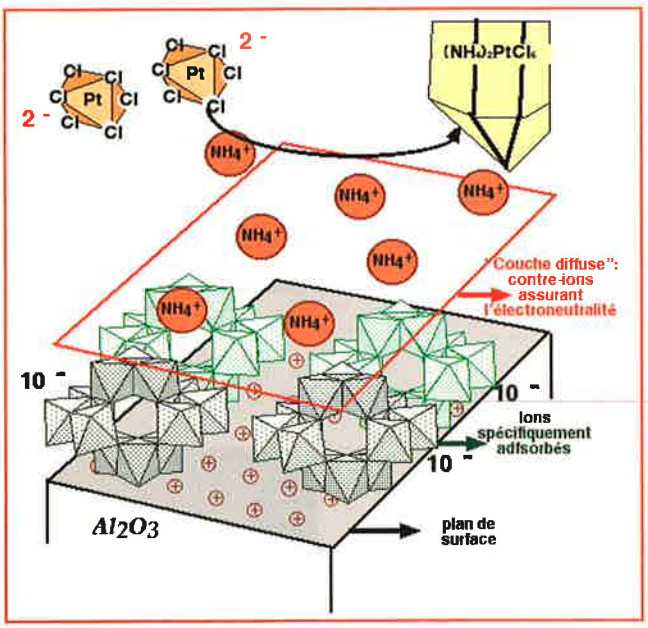


Figure 4 - Préparation de catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}WOx/Al_2O_3$. Un modèle moléculaire de l'adsorption des ions paratungstates sur une surface d'alumine. Remarquer l'effet de la structuration de l'interface sur la réactivité ultérieure lors du dépôt du précurseur de platine.

Cet exemple montre la complexité des phénomènes qui se déroulent au niveau moléculaire lors des étapes successives de la préparation. Malgré cette complexité, il a été possible de relier de façon univoque le mécanisme de l'étape initiale (dépôt des tungstates) avec des propriétés technologiquement importantes du catalyseur final (dispersion du platine, présence de sites bifonctionnels) au travers de la longue histoire du catalyseur.

Perspectives

Nous l'avons dit, les surfaces d'oxydes sont encore mal comprises au niveau moléculaire. On peut tenter d'approcher leur réactivité en sélectionnant de petites molécules bien définies qui exposent des groupes fonctionnels semblables à ceux qui sont attendus à la surface ; les éventuels composés définis formés par ces molécules avec un complexe de métal de transition (CMT) devraient alors ressembler au même CMT adsorbé sur une surface d'oxyde, mais présenteraient l'avantage de pouvoir être étudiés par des méthodes de diffraction. Une fois clairement identifiés, ils fourniraient « l'empreinte digitale » spectroscopique du CMT engagé dans certaines interactions bien définies, lesquelles pourraient alors être mises en évidence sur la surface d'oxyde. Il ne s'agit pas d'une vue de l'esprit : les silsesquioxanes, qui possèdent des clusters de 2 ou 3 groupes Si-OH, ont ainsi été largement étudiés comme analogues de surfaces de silice [7].

La spéciation des métaux lors des étapes de traitement thermique est nettement moins bien connue que lors de l'étape de dépôt. Les rares informations disponibles laissent pressentir l'existence au moins transitoire d'un « zoo » d'espèces de surface caractérisées notamment par des mobilités différentes – on peut citer l'espèce $[Pt(NH_3)_2H_2]$ qui se formerait lors de la réduction de systèmes $[Pt(NH_3)_4]^{2+}/SiO_2$ [8]. L'identification des espèces mobiles devrait permettre d'exercer un contrôle sur les phénomènes de germination-croissance qui sont cruciaux pour déterminer la dispersion des espèces catalytiquement actives dans le catalyseur final. Mais alternativement, au lieu de petites particules de métal réduit, on peut vouloir orienter la synthèse vers l'obtention d'ions métalliques isolés constituant des sites coordinativement insaturés (« cus » en anglais), qui présenteront une réactivité d'acides de Lewis.

Ces deux exemples montrent que l'identification moléculaire des réactions interfaciales lors de la synthèse de matériaux catalytiques constitue un domaine largement ouvert, dont l'étude systématique a à peine commencé. On peut s'attendre à de nouvelles avancées technologiquement importantes dans les prochaines années.

Références

Il est impossible de fournir ici une bibliographie de la synthèse des catalyseurs, même limitée aux articles de revue. Pour une vision globale de « l'état de l'art », le lecteur pourra se reporter à :

- *Preparation of solid catalysts*, G. Ertl, H. Knözinger et J. Weitkamp (éds), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

Les références qui suivent ne concernent que les travaux directement cités dans le texte.

[1] Che M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, *130*, p. 115.
[2] Lepetit C., Lambert J.-F., Che M., *L'Act. Chim.*, **1998**, *2*, p. 4.
[3] Brunelle J.-P., *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, *50*, p. 1211.
[4] Lambert J.-F., Che M., *NATO A.R.W. Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices. From Science to Application*, vol. *109*, Kluwer, Dordrecht, **2001**, p. 1.
[5] Lambert J.-F., Che M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *109*, p. 91.
[6] Carrier X., Lambert J.-F., Che M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *121*, p. 311.
[7] Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 1741.
[8] Zou W.Q., Gonzales R.D., *Chem. Lett.*, **1992**, *12*, p. 73.

J.-F. Lambert

Jean-François Lambert et **Michel Che** sont professeurs au Laboratoire de réactivité de surface de l'Université Paris VI*.

M. Che

* UMR 7609 CNRS, case 178, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 55 19. Fax : 01 44 27 60 33.
E-mail : lambert@ccr.jussieu.fr

L'enseignement de la catalyse en France

Gérald Djéga-Mariadassou et Christine Travers

Summary **Catalysis teaching in France**
Catalysis is not only a matter of barren mathematical equations; at its best, it introduces to the very life of molecules, both at the microscopic and at the macroscopic level. As such, it calls on many different and complementary domains of the chemical sciences. This article briefly presents the main study programs giving access to a specialization in the field of catalysis in France.
Mots-clés **Catalyse, cinétique, enseignement, formation doctorale.**
Key-words **Catalysis, kinetics, teaching, graduate studies.**

L'enseignement de la catalyse

L'enseignement de la catalyse ? C'est exposer les concepts de ces 40 dernières années, assurer la mémoire et la transmission de nos acquis, ne pas laisser les jeunes tout redécouvrir, donner un sens aux équations, regarder « vivre » les molécules et les intermédiaires réactionnels, aller de la réaction à la construction du site catalytique.
Depuis les années 60, les « écoles internationales de catalyse » se sont développées et ont permis de dresser le tableau des nombreux concepts souvent introduits par le biais du développement et des interactions entre de nombreuses disciplines.
On enseigne souvent la catalyse en présentant des matériaux à caractère métallique, acido-basique, redox..., puis en recherchant leur réactivité. Actuellement, l'enseignement de la catalyse doit conduire, par la définition d'une stratégie raisonnée, à l'élaboration du catalyseur optimal. Les défis environnementaux actuels, les grandes réactions industrielles... et même la synthèse organique, offrent de beaux exemples sur la démarche conceptuelle à suivre.
La cinétique a parfois une réputation d'aridité, mais son enseignement sera très attractif si, pour une réaction globale donnée, on présente d'abord à l'échelle moléculaire (c'est-à-dire pour une ou plusieurs séquences d'étapes élémentaires), les différentes fonctions catalytiques requises pour réaliser la réaction globale. Cet exercice fait appel aux « mécanismes » et règles de la chimie organique ou inorganique, à la chimie physique, à la chimie théorique...
Les fonctions nécessaires du catalyseur étant définies, on se retourne vers la synthèse du site catalytique, puis vers le design du matériau qui associera les fonctions nécessaires à la réaction. Le dialogue constant entre les niveaux macroscopique et moléculaire, caractéristique de la chimie moderne, est ici particulièrement systématique, ce qui confère à l'enseignement de la catalyse une valeur didactique allant au-delà de la formation spécialisée.
Quelles sont les perspectives ? Il faut continuer à développer une modélisation intelligente des séquences d'étapes élémentaires, ce qui permet à partir de quelques données expérimentales de déterminer le jeu de constantes de vitesse et les concentrations d'intermédiaires réactionnels. Il faut montrer que cette modélisation n'est pas une « boîte noire », mais qu'elle repose sur des concepts bien définis en catalyse. Elle permet souvent de suppléer à l'expérimentation, ou de lever l'indétermination à laquelle aboutit parfois l'étude cinétique. Il faut montrer que la détermination des constantes de vitesse des étapes élémentaires – force motrice des cycles catalytiques – permet de comprendre comment on peut modifier l'architecture du site actif, tout en régulant la concentration des espèces intermédiaires, donc la vitesse de réaction.
La catalyse est donc une science pluridisciplinaire : traitant d'interfaces, elle est elle-même à l'interface de nombreuses disciplines, génie chimique, cinétique, chimie de coordination, chimie organique et organométallique, etc. Le lecteur a pu trouver dans ce numéro l'illustration de nombreuses facettes de la recherche en catalyse. Et pour ceux qui, étudiants en chimie, voudraient se spécialiser dans cette discipline, le paragraphe qui suit fait le point sur les principales formations dispensées en France.

Les DEA à « orientation catalyse »

Au niveau de l'enseignement de 3e cycle, on retrouve la catalyse sous forme de modules plus ou moins importants dans de nombreux DEA, nouvelle preuve de son interdisciplinarité. A titre d'exemple, à l'université de Strasbourg, l'enseignement de la catalyse intervient de façon significative dans plusieurs DEA :
- le DEA de chimie-physique, option « physique des matériaux », où 15 heures sont consacrées à la catalyse,
- le DEA de « chimie analytique et chimie des matériaux » (ECPM), qui propose une option matériaux traitant du matériau catalytique à hauteur de 48 heures,
- le DEA « chimie des métaux de transition et supramoléculaire » qui consacre 24 heures à l'enseignement de la cinétique en catalyse ainsi qu'aux techniques de caractérisation des surfaces.

A l'université de Lille, la catalyse est abordée dans deux DEA. Le DEA « chimie organique et macromoléculaire » consacre 18 heures à la synthèse organo-métallique et 18 heures à la catalyse par les métaux de transition. Le DEA « structure et dynamique des systèmes réactifs » propose

30 heures de tronc commun (cinétiques homogène et hétérogène, méthodes spectroscopiques, etc.) et 5 modules optionnels (15 h chaque) ayant trait plus ou moins à la catalyse hétérogène (catalyse hétérogène, spectroscopie de surface, réactivité des solides divisés, combustion et environnement, de la solution au solide). Par ailleurs, il y a 25 heures de catalyse homogène et 25 heures de catalyse hétérogène en 2e année à l'ENS Chimie Lille.

A Montpellier, les étudiants se voient proposer trois modules de 20 heures communs aux DEA de « matière condensée » et au DEA de « chimie moléculaire et élaboration du solide ».

Trois DEA sont résolument tournés vers la catalyse et y consacrent plus de 75 % de leurs enseignements :

- le DEA de « catalyse et chimie-physique des interfaces » de l'université Claude Bernard de Lyon qui, aussi bien dans son tronc commun que dans ses options, ne propose que des modules directement liés à la catalyse,
- le DEA de « chimie appliquée » de l'université de Poitiers qui comprend, outre un tronc commun, deux options dont une traite de catalyse et environnement,
- le DEA de « cinétique chimique » de l'université Pierre et Marie Curie à Paris qui comprend un tronc commun et 3 options, dont une complètement dédiée à la catalyse et à ses applications (raffinage, dépollution, chimie).

Ces DEA comptent suivant les années de 15 à 30 étudiants. C'est donc plus d'une cinquantaine de futurs chercheurs spécialisés en catalyse qui est formée par les universités françaises, et cinq à dix étudiants de chacune de ces différentes filières poursuivent leurs études par une thèse dans un des laboratoires français spécialisés en catalyse. Une liste mise à jour de ces laboratoires est disponible sur le site Internet de la Société Française de Chimie (http://www.sfc.fr/, disciplines scientifiques : catalyse, annuaire des laboratoires de catalyse).

Le *tableau I* présente le placement des docteurs issus des laboratoires de catalyse des universités précitées et rattachés aux précédents DEA.

On constate que sur l'ensemble des doctorants, pratiquement la moitié se place dans l'industrie (chimie : Rhodia, Degussa… ; raffinage : TotalfinaElf, IFP, Exxon-Mobil… ; automobile : Renault, PSA ; pharmacie), et un petit tiers s'oriente vers la recherche académique à l'université ou au CNRS, ou dans les universités étrangères. La plupart de ces derniers étudiants ont effectué un post-doctorat.

Souhaitons que la conjoncture reste favorable, car dans le domaine de la catalyse, un pourcentage relativement faible de docteurs est en recherche d'emploi.

Tableau I - Placement des docteurs issus des laboratoires de catalyse.
(*) Recherche d'emploi, retour au pays, situation inconnue.
(**) Situation un an après la thèse.

Université	Industrie (%)	Enseignement + CNRS (%)	Post-doc (%)	Divers (%) (*)
Strasbourg	46	31	11,5	11,5
Poitiers	57	29,5	4,5	9
Lyon (**)	35,5	21,5	25	18
Paris	50	36	5,5	8,5
Moyenne	47	29,5	11,5	12

Cet article a été élaboré grâce aux informations fournies par MM. Bigot, Fajula, Guisnet, Kiennemann, Mortreux, que nous remercions vivement.

G. Djéga-Mariadassou

Gérald Djéga-Mariadassou est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

Christine Travers est professeur à l'École du Pétrole et des Moteurs de l'Institut français du Pétrole**.

C. Travers

* Laboratoire Réactivité de Surface, CNRS-UMR 7609, 4 place Jussieu, tour 54, case 178, 75230 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 36 26. Fax : 01 44 27 60 33.
E-mail : djega@ccr.jussieu.fr

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

« Qu'est-ce que la catalyse ? C'est la synthèse par laquelle deux corps n'ayant pas spontanément l'un pour l'autre une très grande affinité consentent à s'unir lorsqu'un métal préside à leur mariage. Que certains métaux exercent cette curieuse magistrature, on le savait avant M. Sabatier. Mais on n'avait guère assisté à la cérémonie que dans le cas où l'un des époux était de l'oxygène. Puisque le nickel, par exemple, est indispensable à la combinaison de l'acétylène et de l'hydrogène, il faut supposer que le nickel commence par attirer l'hydrogène, mais que l'hydrogène capricieux rompt bientôt avec le métal pour s'unir à l'acétylène. Les yeux n'aperçoivent, sous la présidence d'un métal passif, qu'une combinaison ; l'esprit ne peut expliquer les faits que par deux mariages séparés par un divorce. »
P. Lapie, Discours en l'honneur de P. Sabatier, Université de Toulouse, 17 sept. **1913**, cité dans B. Wojkowiak, *Paul Sabatier, un Chimiste indépendant*, **1989**.

« Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une transformation chimique sans en modifier le rendement, et qui se retrouve intacte dans les produits finaux de la réaction, quelle que soit la quantité formée de ces produits…
Le terme de catalyse ne sert plus à masquer une ignorance de phénomènes inaccessibles à l'investigation. Les efforts des chercheurs ont permis d'établir et de coordonner un vaste ensemble de conceptions et de résultats… sur la base duquel s'établit une véritable discipline scientifique capable de décrire les modifications d'édifices moléculaires que constituent les réactions chimiques, et de définir avec précision le rôle de chaque catalyseur dans ces évolutions… Du stylographe à l'avion, du matériau de construction au bas de soie synthétique, des carburants aux projectiles, les usines chimiques sont capables d'en fabriquer au moins en partie les matières premières. Il ne lui faut guère pour cela que des ressources énergétiques suffisantes, de l'air, de l'eau, des gisements de houille ou de pétrole, quelques minéraux.
Notre vie de chaque jour et plus encore notre pain quotidien sont donc aujourd'hui étroitement liés à cette catalyse dont les chercheurs ont fait une science, et les techniciens un outil assez puissant pour peser aux heures décisives sur le destin des hommes. »
M. Prettre, *Catalyse et Catalyseurs*, **1946**.

Nominations, distinctions

Les lauréats du Grand Prix de la Maison de la Chimie

Le prix a été remis le 22 janvier à deux chimistes : **Henri Kagan**, récompensé pour ses travaux sur l'hydrogénation asymétrique catalytique, et **Hisashi Yamamoto** dont les recherches portent sur les acides de Lewis. A cette occasion, les deux chercheurs ont exposé à l'ensemble de l'assistance un panorama de leurs recherches.
Pour conclure cette cérémonie, chacun des lauréats s'est vu remettre par Pierre Potier, président de la Fondation de la Maison de la Chimie, une médaille personnalisée. Un détail qui a son importance : un chèque de 30 000 accompagnait l'insigne honorifique…

Colin Droniou

Bernard Pau nommé directeur du Département des Sciences de la vie du CNRS

Bernard Pau, professeur d'immunologie et biotechnologie à l'université Montpellier I, directeur de l'Institut de biotechnologie et pharmacologie (associant le CNRS, l'université Montpellier I et la Société BioRad), a été nommé directeur du Département des Sciences de la vie du CNRS, à compter du 22 avril 2002, par décision de Geneviève Berger, directrice générale du CNRS. Il succède à ce poste à Jacqueline Godet.

Industrie

Bilans annuels des industries chimiques

Bayer plie… mais ne rompt pas
Bayer a récemment convié l'ensemble de la presse internationale pour lui présenter les résultats de l'exercice annuel 2001. Malgré la conjoncture (attentats du 11 septembre, retrait du Baycol), les résultats sont meilleurs que prévus. Insensible aux exigences des milieux financiers, le groupe met en place une structure de holding et garde ensemble la chimie et la pharmacie.

Ralentissement en 2001 pour Wacker
Après l'expansion de ces dernières années, l'évolution des activités a marqué « un dur retour à la réalité… un temps d'arrêt douloureux ». Pour la première fois depuis 50 ans, l'exercice est déficitaire (- 67 millions d'euros, après un bénéfice de 257 millions pour l'année précédente). Soit un recul de plus de 300 millions d'euros !
Cependant, la bonne résistance de Wacker justifie la confiance en l'avenir.

Année mitigée pour Roche
La société a connu une bonne année 2001 pour les Divisions Pharmacie et Diagnostics et une année difficile pour la Division Vitamines et Chimie fine.

SICPA France : résultats 2001 et perspectives
Le groupe SICPA (Société Industrielle Chimique de Produits Agronomiques), groupe familial suisse, compte aujourd'hui parmi les leaders mondiaux des encres et des vernis d'imprimerie.
Implanté dans les cinq continents et dans 38 pays, il emploie 3 700 personnes et a réalisé en 2001 un chiffre d'affaires d'environ 666 millions d'euros, qui le situe au 4e rang mondial avec une part de marché d'environ 5,3 % (les 15 premiers se partagent 76 % du marché mondial).

Nous publierons les comptes rendus et analyses détaillés de Gilbert Schorsch concernant Bayer et Wacker ainsi que ceux d'Yves Dubosc pour Roche et SICPA dans le prochain numéro de L'Actualité Chimique.

Jean-Marie Surzur (1932-2002)

Jean-Marie Surzur, professeur émérite de chimie organique à l'université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, nous a quittés brutalement le 21 janvier 2002. Sa disparition subite laisse une grande tristesse dans la communauté de ses collègues, anciens élèves et amis de la Faculté des sciences et techniques de Saint-Jérôme où il exerça, de façon exemplaire, ses activités d'enseignant et de chercheur pendant près de 40 ans.
D'origine bretonne, Jean-Marie Surzur naquit à Paris le 23 mai 1932. Il fit de brillantes études supérieures à la Faculté des sciences de l'université de Paris. A 21 ans, il entra dans le laboratoire du professeur Marc Julia pour y préparer un doctorat qu'il obtint en 1956. Il fut alors admis au CNRS où il conduisit des travaux de pionnier sur les radicaux libres, sujet d'une originalité remarquable pour l'époque. Il accomplit ensuite un long service militaire dans la Marine Nationale, qui le rapprocha de la Méditerranée, puis commença à exercer ses talents de pédagogue, comme maître de conférences à l'université de Tananarive. Durant toute sa vie, Jean-Marie Surzur n'a cessé d'innover, avec enthousiasme et passion, dans les domaines de la recherche et de l'enseignement. Nommé professeur dans la chaire de chimie de l'université d'Aix-Marseille, il fonda à 32 ans un laboratoire de chimie organique dans les locaux de la nouvelle Faculté des sciences, à Saint-Jérôme.
Le professeur Jean-Marie Surzur laisse non seulement une œuvre scientifique dans le domaine de « la synthèse organique par voie radicalaire », mais également une école très active, animée par une équipe dynamique qu'il a lui-même formée et dirigée et à laquelle il a su communiquer son savoir, sa passion et son enthousiasme. Il était encore présent, le 10 janvier dernier, pour le séminaire hebdomadaire qu'il avait instauré au début de sa carrière. Travailleur acharné, Jean-Marie Surzur avait un sens aigu de ses responsabilités et de ses fonctions. Sa carrière fulgurante n'entama ni sa simplicité ni sa disponibilité. Il ne recherchait pas les honneurs. C'était un homme de dialogue. La porte de son bureau était toujours grand ouverte et il savait y accueillir ses étudiants, ses élèves et ses collègues avec courtoisie et bienveillance.
Sa notoriété dépassait largement nos frontières. Ses travaux font toujours autorité dans le monde entier et ont attiré à Marseille, dans son laboratoire, les plus grands spécialistes de la chimie radicalaire. Tous gardent de lui l'image d'un scientifique de renom et d'un homme simple et cordial. Ceux qui ont eu la chance de travailler avec lui n'oublieront pas ses qualités exemplaires.

Lucien Stella

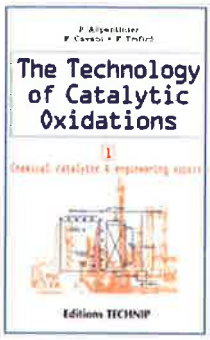
Livres

Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels
Manuel pratique de caractérisation
J. Lynch (coord.)
313 pages, 98 €
Éditions Technip, 2001

Tous les chimistes savent que sans les catalyseurs hétérogènes et les procédés qui les mettent en œuvre, la grande majorité des produits industriels indispensables à notre vie quotidienne ne serait pas disponible : carburants, matières plastiques, détergents, textiles artificiels, engrais et bien d'autres produits de la vie courante auxquels nous ne faisons même plus attention tellement ils sont devenus familiers. Plus récemment, la catalyse s'est fait une place importante dans la panoplie des techniques utiles pour protéger l'environnement et tout particulièrement pour le traitement des effluents gazeux.
Dans tous ces procédés, la part que prend le catalyseur est faible dans le prix de revient du produit final recherché, mais elle est décisive en terme de performance. Ce constat est d'autant plus évident que la sévérité requise des traitements catalytiques est élevée, ce qui est notamment le cas de tous les procédés d'épuration ou de purification catalytique ou encore de ceux qui transforment de très gros tonnages de monomères ou de matières premières chimiques ou pétrolières.
Or, on sait que l'efficacité d'un catalyseur hétérogène – encore bien mal comprise scientifiquement – est gouvernée par de très nombreux paramètres souvent difficiles à caractériser. C'est le cas des traces d'éléments chimiques pouvant exister en surface à de très faibles teneurs comme les poisons ou les promoteurs présents ou non dans certains états chimiques bien précis. C'est le cas de phases cristallines particulières qui sont souvent très difficiles à identifier car peu abondantes et pas toujours bien organisées. C'est aussi le cas des caractéristiques texturales qui jouent un rôle décisif pour l'optimisation des phénomènes de transport au niveau de la productivité des réacteurs ou pour le contrôle même de la chimie du procédé, comme c'est le cas des zéolithes par exemple.
Toutes ces raisons justifient pleinement que, grâce à ce livre, un inventaire moderne et pratique soit fait de l'ensemble des méthodes disponibles permettant la caractérisation physico-chimique des catalyseurs industriels. Car si le caractère prédictif des théories de la catalyse hétérogène marque encore singulièrement le pas, ce n'est pas le cas de nombreuses techniques analytiques qui sont présentées dans cet ouvrage et qui se sont considérablement développées au cours des quinze dernières années.
Chacune de celles-ci (quatorze au total) est l'objet d'un chapitre construit suivant un plan systématique. On y expose d'abord les principes de base et même un bref historique. La constitution des appareils concernés est ensuite présentée en détail, puis les dispositifs et méthodes de mesures correspondantes, sans oublier de mentionner les difficultés qui peuvent affecter la qualité de celles-ci. L'auteur décrit les performances typiques que l'on peut attendre de ces techniques ainsi que le type d'application que l'on peut trouver à celles-ci dans l'étude des catalyseurs. Viennent enfin quelques indications relatives au temps nécessaire pour la réalisation des caractérisations citées, ce qui est bien utile pour une première estimation du coût des analyses.
L'utilisation courante de cet ouvrage sera facile car son organisation en quatorze chapitres indépendants permettra au lecteur non spécialiste de trouver rapidement des renseignements précis sur toutes les techniques décrites. Ce caractère pratique du livre se comprend bien si l'on note que celui-ci trouve son origine dans un cours de formation interne de l'IFP destiné aux techniciens de laboratoire de préparation de nouveaux catalyseurs. Mais cela explique aussi une certaine limite de la portée de cet ouvrage qui me semble plus destiné peut-être à celui qui développe des catalyseurs qu'aux utilisateurs de catalyseurs non spécialistes de la catalyse et de ses techniques d'étude. On notera cependant avec satisfaction l'existence de deux chapitres complétant utilement ceux consacrés aux diverses spectrométries, micro-analyses, microscopies ou résonances et traitant d'analyse thermique et de caractérisations texturales. Celui qui présente les mesures de texture des solides est un bon résumé de ce que le lecteur non spécialisé doit retenir pour pouvoir caractériser une surface spécifique, les micro-, méso- ou macroporosités, et même les surfaces spécifiques de phases actives catalytiques. Ce sont là pour l'essentiel des concepts assez anciens, mais complexes et encore très utiles pour beaucoup d'applications pratiques. Le deuxième de ces chapitres (en fait numéroté 14) a le mérite de montrer brièvement l'intérêt que présente une technique très générique telle que l'analyse thermique pour l'optimisation des procédés de préparation des catalyseurs.
Globalement, il s'agit là d'un très bon livre, bien actualisé, qui paraîtra peut-être moins théorique que celui publié naguère sous la direction de B. Imelik et J.C. Vedrine, et qui sera incontestablement utile pour ceux qui cherchent à développer ou améliorer des catalyseurs industriels hétérogènes.

Jacques Bousquet

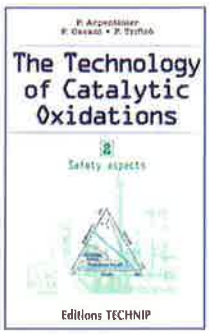
The technology of catalytic oxidations
P. Arpentinier, F. Cavani et F. Trifiro
2 vol., 848 pages, 128,06 €
Éditions Technip, 2001



Cet ouvrage a trait à un domaine de la pétrochimie qui concerne la fabrication de monomères, d'intermédiaires chimiques et de solvants par oxydation catalytique des hydrocarbures et de quelques autres molécules à faible nombre de carbone comme le méthanol. On estime que plus de 50 % de tous les procédés utilisés dans le monde contiennent au moins une étape d'oxydation catalytique et que cette situation va perdurer dans les prochaines décades, ne serait-ce qu'en raison du challenge que constitue le remplacement des oléfines et alkylaromatiques par des alcanes moins coûteux et/ou moins toxiques. En deux volumes, les auteurs passent en revue

les aspects chimiques, catalytiques et technologiques des réactions d'oxydation sélective, en incluant une analyse très documentée des risques chimiques associés à ces réactions exothermiques utilisant des mélanges potentiellement explosifs et inflammables.

L'oxygène moléculaire étant l'oxydant le plus utilisé (généralement sous forme d'air) dans les procédés en phase gazeuse, une description des méthodes de production et de ses propriétés chimiques et physico-chimiques ouvre le premier volume (chapitres un à quatre). Les caractéristiques des différentes espèces électrophiles, nucléophiles et radicalaires de l'oxygène, les mécanismes de réaction et les éléments de cinétique sont présentés pour quelques types de réactions hétérogènes et homogènes en phase gazeuse, et la même démarche est suivie pour les réactions en phase liquide avec les oxydants alternatifs comme l'eau oxygénée, les peracides, etc., catalysées par les métaux de transition (espèces oxo, peroxo, etc.). La technologie des réacteurs pour des systèmes multiphasiques gaz-liquide-(solide) et gaz-solide est ensuite présentée. Deux aspects des réactions d'oxydation conditionnent le choix du réacteur et des conditions opératoires. Le premier, commun aux réactions multiphasiques, est le transfert de l'oxygène de la phase gaz à la phase liquide ou solide (catalyseur), et le deuxième est l'exothermicité plus ou moins forte ainsi que l'inflamma-bilité/explosibilité du mélange réactif. Les caractéristiques (hydrodynamique, transferts de matière et de chaleur) des réacteurs « slurry » et à lit fixe généralement utilisés pour traiter les systèmes multiphasiques (surtout dispersés) et celles des réacteurs gaz-solide (lit fixe, fluidisé, circulant) sont présentées. Les réacteurs moins courants et restant encore pour certains des curiosités de laboratoire, comme les réacteurs monolithes ou à membrane catalytique, sont également mentionnés. Le chapitre s'achève sur les stratégies de sélection d'un type de réacteur. Les trois derniers chapitres ont trait aux procédés les plus utilisés industriellement en phase liquide (oxydations en chaîne à radicaux libres pour la production d'hydroperoxydes, d'acides, cétones, alcools, quinones) et en phase gazeuse (oxydations ménagées, oxychlorination, ammoxydation, déshydrogénation oxydante de molécules C_1 à C_4). Mécanismes, cinétique, nouvelles technologies sont généralement précisés. Dans le dernier chapitre, l'accent est mis sur l'oxydation sélective des alcanes légers qui constitue le fer de lance des derniers développements. Les difficultés, comme les réussites (oxydation du n-butane en anhydride maléique qui conduit après hydrogénation aux fibres Spandex comme le Lycra®), sont clairement mises en avant.



Le deuxième volume, sous-titré « Aspects de sûreté », comporte sept chapitres. Les caractéristiques cinétiques et thermiques des réactions en chaîne qui sont le régime habituel de la combustion et des phénomènes d'explosion, tant en phase homogène qu'en phase hétérogène, sont présentées dans le détail ainsi que les risques associés. L'auto-allumage peut conduire à un emballement avec ou sans flamme/explosion, et l'on définit des domaines de température, de pression, de concentration. L'effet d'additifs ou de parois pour retarder le phénomène est évoqué. Comme l'auto-ignition peut conduire également aux phénomènes déflagrants et détonants, ceux-ci sont expliqués en détail en examinant un à un les paramètres en jeu ainsi que les conditions qui gouvernent la propagation des flammes. Les moyens d'éviter ou de contrôler la propagation de flammes sont examinés et détaillés dans un chapitre très complet. La même démarche est reprise pour les phénomènes accompagnant une détonation. Enfin, le dernier chapitre concerne principalement la prévention des explosions et les protections à mettre en œuvre afin d'en limiter les effets.

Cet ouvrage est assez rare par son contenu qui concerne tous les aspects des réactions d'oxydation industrialisées ou en voie de l'être (chimie, génie chimique, sûreté). Il n'est pas dédié à un lectorat particulier, mais nécessite un niveau scientifique certain, particulièrement dans le deuxième tome. Il sera très utile à diverses catégories de lecteurs, aux ingénieurs impliqués dans le développement de procédés d'oxydation, la conception et l'installation de réacteurs et procédés sûrs, et aux chercheurs qui trouveront réunis dans ces deux volumes, outre les aspects chimiques, des éléments de technologie industrielle et de sûreté pas toujours accessibles.

Élisabeth Bordes-Richard

Prochains numéros

Juillet

Patrimoine et chimie
- pigments historiques sous rayonnement laser
- compréhension des mécanismes de coloration des liants protéiques

Les travaux pratiques
- dosage de l'urée par méthode enzymatique

Histoire de la chimie
- Grignard et les terpènes

Chimie et vie quotidienne
- les sciences à la radio

Août-septembre

Numéro spécial « Catalyse enzymatique »

30 juin-5 juillet 2002

Roermond 2002

Hydrogen in catalysis (fuels, chemicals, pharmaceuticals)

Kerkrade (Pays-Bas)

- http://www.kncv.nl/secties/ka/index.html

14-19 juillet 2002

TOCAT 2002

4th Tokyo conference on advanced catalytic science and technology

Tokyo (Japon)

- Takashi Tatsumi.
  Tél. : +81 (45) 339 3943. Fax : +81 (45) 339 3941.
  ttatsumi@ynu.ac.jp
  http://www2.bsk.ynu.ac.jp/~tatsumi/tocat4.html

27-30 août 2002

Nanoparticules métalliques supportées et réactivité

Marseille

Mini colloque lors des Journées de la matière condensée (JMC8).

- Daniel Duprez.
  Tél. : 05 49 45 39 98. Fax : 05 49 45 34 99.
  Daniel.Duprez@univ-poitiers.fr
  http://jmc8.crmc2.univ-mrs.fr/

1-5 septembre 2002

2nd FEZA conference

Impact of zeolithes and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millenium

Taormina (Sicile, Italie)

- Flaviano Testa.
  Tél. : +39 984 492030. Fax : +39 984 492058.
  feza2002@unical.it
  http://Home.unical.it/feza2002

3-5 septembre 2002

Perspectives and prospects in catalysis

Sir John Meurig Thomas's 70th year meeting

Londres (Royaume-Uni)

- Tél. : +44 (20) 7437 8656. Fax : +44 (20) 7734 1227.
  conferences@rsc.org
  www.chemsoc.org

3-7 septembre 2002

ISCH13

13th International symposium on homogeneous catalysis

Tarragone (Espagne)

- Nuria Ruiz. Tél. : +34 977 558 047.
  Fax : +34 977 559 563. 13ishc@quimica.urv.es
  http://quimica.urv.es/13ishc

8-11 septembre 2002

Catalysis in modern organic synthesis

Boston (MA, États-Unis)

- ACS ProSpectives.
  Tél. : +1 (202) 872 4600. Fax : +1 (202) 872 6013.
  ACSProSpectives@acs.org
  http://www.chemistry.org

9-12 septembre 2002

8th International symposium on scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts

Louvain-la-Neuve (Belgique)

- E. Gaigneaux, UCL.
  Tél. : +32 (10) 47 35 96. Fax : +32 (10) 47 36 49.
  gaigneaux@cata.ucl.ac.be
  www.cata.ucl.ac.be/8prep.htm

18-21 septembre 2002

4th International conference Catalysis and adsorption in fuels processing and environmental protection

Kudowa (Pologne)

- masalska@nafta1.pwr.wroc.pl
  http://www.nw.pwr.wroc.pl/
  IV_International_Conference/

22-25 septembre 2002

Camure 4

4th International symposium Catalysis in multiphase reactors

Lausanne (Suisse)

- E. Joannet.
  Tél. : +41 (21) 693 3694. Fax : +41 (21) 693 3190.
  camure@dcmail.epfl.ch
  http://dcwww.epfl.ch/lgrc/camure

22-25 septembre 2002

ECS'02

4th International symposium electrocatalysis : from theory to industrial applications

Côme (Italie)

- http://users.unimi.it/ecs02

1-5 octobre 2002

MCR 2002

6th Conference on mechanisms of catalytic reactions

Moscou (Russie)

- L. Ya Startseva.
  star@catalysis.nsk.su
  http://www.catalysis.nsk.su/events/mcr.en/

13-16 octobre 2002

Green solvents for catalysis

Bruchsal (Allemagne)

- Barbara Feisst, Dechema e.V.
  Tél. : +49 (69) 7564-333. Fax : +49 (69) 7564 441.
  feisst@dechema.de
  http://www.dechema.de/gsfc2002

27 novembre-1er décembre 2002

Euchem Conference on environmental catalysis

Göteborg (Suède)

- The Swedish National Committee for Chemistry.
  Tél. : +46 (8) 411 5260/80. Fax : +46 (8) 106678.
  anna@chemsoc.se
  http://www.chemsoc.se/sidor/KK/euchem/environ1.htm

6-10 avril 2003

CAFC 6

6th International symposium on catalysis applied to fine chemicals

Delft (Pays-Bas)

Date limite de soumission : 1er sept. 2002.

- M.A.A van der Kooij van Leewen.
  Tél. : +31 (15) 2782683. Fax : +31 (15) 278 1415.
  M.A.A.vanKooij@tnw.tudelft.nl
  http://www.CAFC.bt.tudelft.nl

1-6 juin 2003

18th North American meeting of the North American Catalysis Society

Cancun (Mexique)

- 18nam@fisica.unam.mx
  http://www.18nam.org

14-18 septembre 2003

EuropaCat VI

The European catalysis forum

Garmisch (Allemagne)

Date limite de soumission : 15 janv. 2003.

- Dechema e.V.
  Tél. : +49 (69) 7564 242. Fax : +49 (69) 7564 304.
  mueller@dechema.de

11-16 juillet 2004

13 ICC 2004

13th International congress on catalysis

Paris

(*L'Act. Chim.*, mai-juin 2002, p. 127)

- 13ICC@colloquium.fr
  http://www.13ICC.jussieu.fr

Vous trouverez toutes les autres manifestations, et notamment celles liées à la catalyse, sur le site de la SFC **http://www.sfc.fr,** à la rubrique **Manifestations.**

Prix binationaux 2002

Prix franco-allemand Grignard-Wittig : Lutz Tietze

Lutz Tietze, 59 ans, est professeur titulaire et directeur de l'Institut de Chimie Organique de l'université de Göttingen depuis 1978. Après avoir débuté sa carrière à Münster puis à Dortmund, il a effectué des séjours de un ou deux ans à l'étranger (États-Unis, Angleterre, France, Australie, Italie) en tant que professeur invité. Il a aussi exercé diverses fonctions administratives et scientifiques (plusieurs fois doyen de la Faculté de chimie, président du Deutsche Zentralverband Chemie en 1997).
Lutz Tietze est l'un des tous premiers chimistes organiciens d'Allemagne. Son activité variée : développement de méthodes de synthèses sélectives efficaces et respectueuses de l'environnement, synthèses de produits naturels, chimie sous haute tension, développement de nouveaux concepts pour le traitement sélectif du cancer, chimie combinatoire, et ses travaux très originaux et très pratiques lui ont permis d'atteindre une très grande notoriété internationale.
Auteur de 317 publications, de deux livres et de 22 brevets, il a tissé au fil des ans des liens très forts avec la chimie française.

Prix franco-espagnol : José Luis Marco-Contelles

José Luis Marco-Contelles, 45 ans, occupe la position équivalente à un directeur de recherche (CSIG) à l'Institut de Chimie Organique du Conseil Supérieur de Recherche Scientifique de Madrid. Après avoir obtenu son doctorat en 1984 à Madrid, il a effectué trois séjours post doctoraux à Gif-sur-Yvette avec J.-P. Husson, à Genève avec W. Oppolzer et à Durham avec Fraser-Reid. Il a été professeur invité à l'université Pierre & Marie Curie à Paris (M. Malacria, juin 2000) et a établi des coopérations avec les équipes de J. Goré et G. Balme à Lyon, de J. Hatem à Marseille, de Y. Chapleur à Nancy, de P. Sinaÿ à Paris et plus récemment avec celle de Postel à Amiens.
On doit à José Luis Marco-Contelles la première étude de la réaction de Pauson-Khand sur des enzymes dérivées de pyranosides, méthode qui conduit à la synthèse d'iridoïdes, famille de produits d'intérêts agricole et biologique. Par ailleurs, la première synthèse chirale de 2-amino-4H-pyrannes a conduit à différents précurseurs de molécules actives pour le traitement de la maladie d'Alzeimer.
Ce chimiste organicien de talent est l'auteur de 145 articles, de 4 revues et de 3 brevets, et co-auteur d'un livre avec Y. Chapleur « *Carbohydrate Mimics* », montrant là-encore ses profondes attaches avec la communauté scientifique française.

Prix franco-italien : Vincenzo Balzani

Vincenzo Balzani, 65 ans, est professeur de chimie à l'université de Bologne où il a effectué toute sa carrière. Il a été professeur invité des universités ou centres de recherches à Vancouver (Canada) en 1972, Jérusalem (Israël) en 1979, Strasbourg en 1990, Louvain (Belgique) en 1991 et Bordeaux en 1994.
Récemment entré dans le club des 100 chimistes mondiaux les plus cités, Vincenzo Balzani, photochimiste inorganicien, a été, entre autres, le premier à synthétiser et à étudier les dendrimères inorganiques comme antennes moléculaires et les concepts de l'électronique moléculaire (machines et moteurs moléculaires). A son actif, on dénombre plus de 400 publications et la création, à Bologne, de l'École de photochimie et photophysique inorganique. Il s'est également investi dans un grand nombre de collaborations internationales et appartient à de nombreux comités d'édition de publications scientifiques de tout premier plan.
Lauréat de nombreux prix internationaux, la communauté scientifique française reconnaît son immense activité scientifique, en particulier dans les collaborations bilatérales entre l'Italie et la France.

Prix franco-polonais : Stanislaw Penczek

Stanislaw Penczek, 68 ans, est membre de l'Académie polonaise des sciences. Il a mené sa carrière en grande partie à Lodz mais, dès 1966, il a effectué un stage post doctoral aux États-Unis. De ses nombreuses collaborations internationales (Japon, Belgique, Suède), nous pouvons retenir ses séjours répétés dans les universités françaises (Paris, Strasbourg) et le fait qu'il ait été le premier à bénéficier d'une chaire Elf-Académie des sciences (1993). Il a toujours œuvré pour le rapprochement scientifique entre les chimies française et polonaise.
Stanislaw Penczek fait partie des tous premiers polyméristes au monde dans le domaine de la synthèse macromoléculaire, en particulier dans le cas de la polymérisation par ouverture de cycle.
Il a publié plus de 260 articles dont 8 monographies, 15 chapitres de livres, 202 articles originaux et 26 mises au point scientifiques. Il est membre de comités de rédaction de plusieurs journaux et est le rédacteur en chef adjoint de « *e-Polymers* », le premier journal électronique dans le domaine des polymères. Il est également très actif au sein de la division Polymères de l'IUPAC dont il a présidé récemment le « World Polymer Congress ».
Ce prix récompense ainsi un grand scientifique et ami de la France.

Divisions

Catalyse

11-16 juillet 2004

13 ICC 2004
13th International congress on catalysis
Catalysis and 21st Century challenges - Basic science and the needs of society

Paris

Cinq conférences plénières, 10 communications, 120 présentations orales et 600 posters sont attendus à ce congrès organisé par la division Catalyse et l'IACS (International Association of Catalysis Societies).
Appel à communications autour des thèmes suivants :
- Basic science: new trends and concepts: catalyst preparation and characterisation, catalytic reaction mechanisms, catalytic reaction engi-

Du neuf sur le site de la SFC www.sfc.fr
Depuis avril dernier, le **forum** SFC-Labgeneration « **environnement et chimie** » est réactivé et la rubrique « **francophonie** », dédiée aux collègues chimistes francophones, est en service.

neering: multi-scale approach.
- Needs of society: towards sustainable development: fuels and energy for the future, synthesis of chemicals and polymers: towards cleaner processes and atom economy, end-of-pipe treatments and remediation.

Date limite de soumission des résumés : 1er novembre 2003.

- Cécile Briot, Colloquium.
Tél. : 01 44 64 15 15. Fax : 01 44 64 15 16.
13ICC@colloquium.fr
http://www.13ICC.jussieu.fr

Sections

Alsace

Remise de prix

Lors de la Journée de communications qui s'est déroulée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse le 28 mars 2002, les prix suivants ont été décernés :
- 1er prix (450 €) à **Jacques Lalevée**, thésard au Département de photochimie générale (UMR CNRS 7525), pour : *Étude de la réactivité des radicaux aminoalkyles : apport de la calorimétrie photoacoustique.*
- 2e prix (300 €) à **Carine Chevrier**, thésarde au Laboratoire de chimie organique et bio-organique (groupe SPO, UMR CNRS 7015), pour : *Conception et synthèse de précurseurs d'inhibiteurs de fucosyltransférase, enzyme clé dans la régulation des processus inflammatoires.*
- 3e prix (150 €) à **Fabrice Gillot**, thésard au Département de photochimie générale (UMR CNRS 7525), pour : *Polymères photoréticulables dopés pour l'optique non linéaire.*

Groupes

Électrochimie

Nouveau bureau

Président : André Savall
Vice-président : J.-F. Fauvarque
Secrétaire : Anny Jutand
Trésorier : Fethi Bedioui

- André Savall, Laboratoire de génie chimique, université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse. Tél. : 05 61 55 61 10.
Fax : 05 61 55 61 39. savall@chimie.ups-tlse.fr

Parrainages

1-6 septembre 2002

GECO 43
Groupe d'études de chimie organique

Sevrier-Lac d'Annecy

Au programme :
- *Nouvelles voies de synthèse de composés hétérocycliques à l'aide de réactions en cascade et de réactions multicomposants*, par Geneviève Balme (université de Lyon).
- *Synthèse organique et matériaux : un champ interdisciplinaire très fertile*, par Bruno Bujoli (université de Nantes).
- *Synthèse d'oligosaccharides présentant les propriétés anticoagulante et antithrombotique de l'héparine*, par Pierre-Alexandre Driguez (Sanofi-Synthélabo).
- *Vectorisation de principes actifs : ciblage du mannose récepteur des cellules dendritiques par des glycodendrimères*, par Cyrille Grandjean (Sedac Therapeutics).
- *Allylsilanes en synthèse organique. Récents développements*, par Yannick Landais (université de Bordeaux).
- *Synthèse rapide avec des isotopes émetteurs de positons : radiopharmaceutiques pour la tomographie par émission de positons (TEP)*, par Didier Le Bars (CERMEP Lyon).
- *RMN dans les cristaux liquides chiraux : un outil puissant et original pour l'analyse stéréochimique*, par Philippe Lesot (université Paris-Sud).
- *Les peptidomimétiques RGD (Arg-Gly-Asp) : de la chimie médicinale à la biocompatibilisation active des matériaux polymères*, par Jacqueline Marchand-Brynaert (université de Louvain-la-Neuve).
- *How to achieve fluorinated aromatics with a methyl group*, par Albrecht Marhold (Bayer AG).
- *New photophysically active chelating molecules : design, synthesis and properties*, par Silvio Quici (université de Milan).
- *Nouvelles réactions radicalaires pour la synthèse de composés biologiquement actifs*, par Philippe Renaud (université de Berne).
- *Synthèse asymétrique de produits naturels et d'analogues d'intérêt biologique ; nouvelles méthodes et nouvelles réactions*, par Pierre Vogel (École polytechnique fédérale de Lausanne).

- Bernard Langlois, Laboratoire SERCOF.
Tél. : 04 72 44 81 63. Fax : 04 72 43 13 23.
geco43@univ-lyon1.fr
http://sercof.univ-lyon1.fr/geco43/

22-27 septembre 2002

JEPO 30
Journées d'étude des polymères

Guéthary

- LPCP/LRMP. Tél. : 05 59 72 21 21.
Fax : 05 59 80 36 50. jepo30@univ-pau.fr
http://www.univ-pau.fr/jepo

26-27 septembre 2002

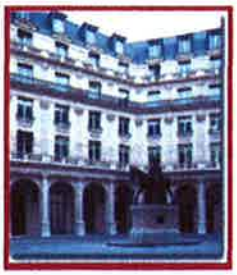
Journées transalpines 2002
Innovation in polymeric materials : properties, formulation and processing

Turin (Italie)

- Jérôme Dupuy. Tél. : 04 72 43 82 91.
Fax : 04 72 43 85 27. jerome.dupuy@insa-lyon.fr
http://www.gfp.asso.fr

Plis cachetés

La SFC a reçu le pli cacheté suivant (*droits de garde 15 € par pli cacheté déposé*) :
- Le 8 avril 2002, de Christophe Le Roux (réf. TC), enregistré sous le n° 377.



Le Centre de Conférences Edouard VII, situé en plein cœur de Paris, est le lieu idéal pour vos séminaires, vos conférences et réunions.
Avec ses infrastructures modernes, ses équipements technologiques de dernière génération, son service haut de gamme et son cadre prestigieux, le Centre de Conférences Edouard VII est un outil de premier choix pour valoriser votre activité auprès de tous vos partenaires.

Centre de Conférences Edouard VII
23 Square Edouard VII
75009 PARIS

www.servcorp.fr
Conference@servcorp.fr
Contact : Mme Françoise LESUISSE
Tel. : 01 53 43 91 00
Fax. : 01 53 43 91 91
SERVCORP

Index des annonceurs

Centre Européen de Bioprospective	IIIe de couv.
H.C. Starck	p. 2
Institut Européen de Chimie et Biologie	IIIe de couv.
Institut Français du Pétrole	IIe de couv.
Servcorp	p. 128
Synthelor	IVe de couv.

Institut Européen de Chimie et Biologie

The «**Institut Européen de Chimie et Biologie**» (**IECB**) is a newly created Research Institute sponsored by the Ecole Polytechnique, the Universities of Bordeaux 1 and 2, CNRS and INSERM.

IECB already hosts 12 research groups working at the interface of chemistry and biology. A new building (6000m2) with state of the art facilities and equipment is under construction and will be opened in the summer of 2003.

IECB is inviting applications for a

PROJECT LEADER POSITION IN ORGANIC/BIOORGANIC CHEMISTRY

We are looking for a motivated young scientist who can demonstrate a high potential for the development of an ambitious research programme. The successful candidate will have to run an independent and creative research programme and demonstrate leadership as well as ability to work in a multidisciplinary environment.

The applicants should be fluent in English. Knowledge of French would be useful but not mandatory.

Applicants are requested to submit a curriculum vitae with a description of current research activities, a description of future research projects and three letters of recommendation to :

Prof. Léon Ghosez, Scientific co-director of IECB - 16, Av. Pey Berland
33607 Pessac Cedex France
e-mail : l.ghosez@iecb-polytechnique.u-bordeaux.fr
http://www.iecb-polytechnique.u-bordeaux.fr

CENTRE EUROPEEN DE BIOPROSPECTIVE
HAUTE NORMANDIE

Tél : 02.32.10.11.70
Fax : 02.32.10.16.48

Créé en 1994 par le Conseil Régional, Le Centre est un outil de développement économique par la valorisation des produits de la recherche et par la remontée des problèmes technologiques industriels, dans le secteur Chimie-Biologie-Santé-AgroIndustrie. Interface active Recherche-Industrie, il associe l'analyse et l'expertise au service des entreprises, des collectivités, des établissements d'enseignement supérieur et des universités de Haute-Normandie, à l'ingénierie de projets innovants, notamment dans les domaines de la chimie fine tels que chimie hétérocyclique et biomimétique, chimie du fluor, catalyse asymétrique, synthèse peptidomimétique, chimie verte avec la synthèse sous hautes-pressions ou micro-ondes, croissance cristalline et méthodes séparatives, électrophorèse capillaire et ... modélisation moléculaire.

Place Colbert, 24 bis rue Jacques Boutrolle - BP 24 - 76131 Mont St Aignan CEDEX - FRANCE
Président : François TRON
courriel : centre.europeen@bioprospective.fr - web : normandieonline.com

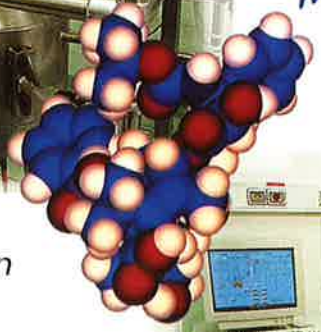
Synthelor

Catalyse homogène & Intermédiaires de synthèse

Intermédiaires de synthèse et Services pour votre Chimie Fine

Advanced Intermediates and Services for your Fine Chemistry

Synthelor, le partenaire de choix pour la recherche et le développement des molécules de demain



Des produits innovants

- Complexes organométalliques de transition
- Catalyseurs "prêt-à-l'emploi"
- Ligands hétéroatomiques
- Réactifs organophosphorés
- Hétérocycles aromatiques azotés
- Synthons chiraux

Des services performants

- Recherche et développement de voies d'accès
- Développement et optimisation de procédés
- Synthèse à façon
- Contrat sous accord de secret
- Démarche qualité pour certification ISO 9001

Contactez-nous

31, rue Sigisbert Adam • 54000 NANCY • France
Tél. : 03.83.68.49.79 • DCS : 06.62.68.03.83
Fax : 03.83.68.47.72 • Mél. : contact@synthelor.com