

La catalyse hétérogène

Le mot catalyse a été proposé par Berzelius en 1835 pour rendre compte de l'amélioration significative mais insoupçonnée de réactions très diverses et sans lien entre elles. Il signifie « accélération (cata-) d'une coupure (-lyse) », où il faut comprendre qu'il s'agit de la coupure d'une liaison, ce qui est généralement l'étape initiale d'une réaction chimique. On estime que plus de 95 % des molécules synthétisées ont vu au moins une fois un catalyseur, quelle qu'en soit la nature.

Dressons d'abord le portrait d'un catalyseur. En premier lieu, il modifie la vitesse de la transformation d'une molécule en diminuant la barrière d'activation de cette dernière (cinétique catalytique). Par conséquent, la température de réaction pourra être fortement abaissée ; on parle alors d'activité catalytique. En dépollution automobile, un catalyseur au palladium permet ainsi d'oxyder le monoxyde de carbone CO à une température proche de l'ambiante, au lieu de 500-600 °C en son absence. Une autre caractéristique essentielle du catalyseur est sa sélectivité : si plusieurs réactions sont possibles, il favorise l'une plus que d'autres. Cet effet d'orientation vers la production d'une molécule donnée (catalyse sélective) est finalement le plus important aujourd'hui dans nos sociétés actuelles où l'on veut, à partir de gaz, de pétrole, voire de biomasse, obtenir par exemple du propane mais pas du propène, ou vice-versa selon l'application désirée (énergie ou polymérisation), encore le mélange cyclohexanol/cyclohexanone (qui conduira au Nylon®), mais pas le benzène par oxydation du cyclohexane, etc. La purification d'un milieu ambiant en éliminant seulement les molécules nocives est un autre exemple. Enfin, on retrouve après la réaction le catalyseur « inchangé » et donc réutilisable. En réalité, pour chaque molécule transformée, le catalyseur subit un cycle le ramenant à son état initial. Entre l'état initial (molécules de réactif) et final (molécules de produit), ses sites actifs participent bel et bien à cette réaction en établissant des liaisons faibles de façon temporaire.

Les milieux réactionnels comme les catalyseurs peuvent se trouver dans les trois états de la matière – gazeux, liquide, solide – et selon leur état relatif, on a affaire à deux types principaux de catalyse (figure 1). La catalyse hétérogène met en présence un catalyseur solide (principalement des oxydes ou des métaux) et des réactifs à l'état gazeux ou liquide. Plus rarement, mais en cours de développement, le catalyseur peut être en phase liquide non miscible avec le liquide où se trouvent les réactifs (catalyse par transfert de phase). L'avantage principal de la catalyse hétérogène est que la récupération des molécules obtenues est aisée et que le catalyseur est « recyclé » en continu [1]. Dans le cas des catalyses homogènes, le catalyseur est soluble dans la phase réactionnelle. L'immense majorité des réactions de catalyse homogène se déroule en phase liquide

dans un solvant (parfois l'eau). S'il est plus difficile de séparer le catalyseur du milieu réactionnel, les cycles catalytiques sont beaucoup plus rapides qu'en catalyse hétérogène et la sélectivité est très grande. Un cas particulier est la catalyse enzymatique [2-3], qui se déroule à basse température (25-40 °C), y compris dans les organismes vivants. Les catalyseurs sont des enzymes de masse moléculaire très grande et de structure très complexe, et les molécules à transformer sont également beaucoup plus complexes que celles des réactions non enzymatiques [2].

Nous nous limiterons ici à la production par catalyse hétérogène. Le premier exemple le plus emblématique est la synthèse industrielle de l'ammoniac NH₃ par Haber et Bosch en 1913 sur un catalyseur au fer, permettant la fabrication en masse d'engrais synthétiques qui ont contribué fortement à améliorer l'ordinaire des populations... Actuellement, l'ajout d'un catalyseur aux réactifs répond aux préoccupations de « chimie durable », car c'est un excellent moyen de dépenser moins d'énergie (pas besoin de chauffer fortement) tout en générant beaucoup moins de sous-produits (nocifs ou non) et de déchets non valorisables. Les applications, tant en production de molécules, voire de matériaux (certains polymères comme le polyéthylène ou le polypropylène par exemple), qu'en protection ou remédiation de l'environnement, se chiffrent par milliers et les types de réaction catalysées (hydrogénations, désulfurations, oxydations...) par dizaines.

Prenons un exemple dans le domaine de la chimie lourde. La production d'une fibre textile élasthane comme le Lycra® (ou Spandex® dans les pays anglo-saxons), bien connue pour ses propriétés d'élasticité (maillots de bain, sous-vêtements...), selon le procédé mis au point par DuPont, nécessite quatre étapes principales catalysées par quatre catalyseurs différents (figures 2 et 3). La molécule initiale est tout simplement le gaz n-butane C₄H₁₀, un des produits légers obtenu par raffinage du pétrole (avec le propane). Il est oxydé par l'air en anhydride maléique (C₄H₂O₃) (103 kilotonnes produites en Europe en 2013) dans un premier réacteur, en présence du catalyseur solide (VO)₂P₂O₇ (pyrophosphate de vanadyle, l'ion vanadyle s'écrivant VO²⁺). Dans les procédés antérieurs, on faisait réagir, sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium (V₂O₅), le benzène C₆H₆, beaucoup plus coûteux et plus nocif, dont la transformation en anhydride maléique faisait perdre deux atomes de carbone sous forme CO₂. Après séparation et purification, l'anhydride maléique est réduit par le dihydrogène H₂ en tétrahydrofuranne C₄H₈O (THF) en phase gazeuse dans un deuxième réacteur, en présence d'un catalyseur métallique, du rhénium en très petites particules déposées sur alumine γ-Al₂O₃. Puis le THF est polymérisé en poly(tétraméthylène éther) glycol HO-(CH₂)₄O-_n-OH (ou PTMO, polytétraméthylène oxyde) en présence d'acides forts dans un troisième réacteur. Les

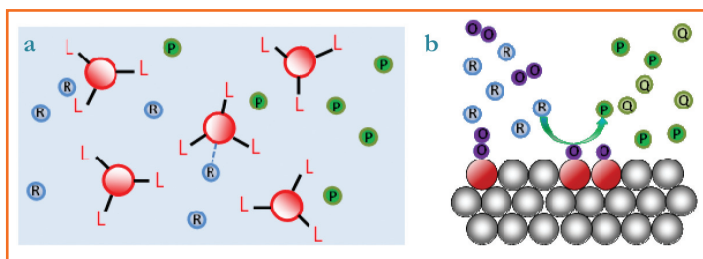


Figure 1 - Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q.

a) catalyse homogène en phase solvant : le catalyseur est un ensemble atome activateur ligands ; b) catalyse hétérogène d'oxydation sur la surface d'un métal dont certains atomes sont les « sites actifs » (en rouge) (R, P, Q, O₂ en phase gazeuse ; cas où R = CH₄). À gauche, le dioxygène est simplement adsorbé et conduirait plutôt à l'oxydation totale CH₄ + O_{2surf} → CO₂ (+ de l'eau) ; au milieu, il est adsorbé dissociativement (O₂ → 2 O_{surf}), d'où la réaction sélective CH₄ + O_{surf} → CO (+ de l'hydrogène) (stœchiométries non respectées).

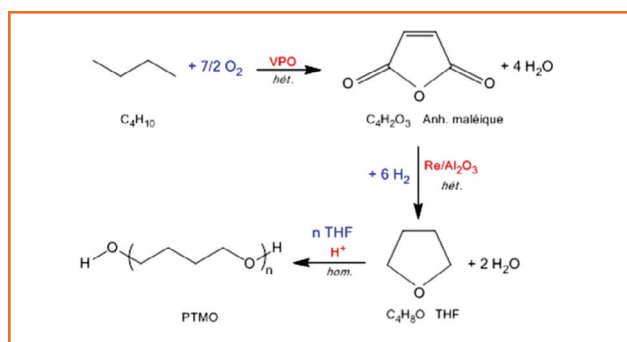


Figure 2 - Formation du PTMO par trois réactions successives sur des catalyseurs différents (en rouge) (hét. : hétérogène ; hom. : homogène).

Les trois types de catalyseurs solides et les réactions associées. *Type de liaison dans le solide.		
*Liaison métallique	Liaisons ionocovalentes	Liaisons ioniques
Chimisorption énergétique de H ₂ , O ₂ , CO, N ₂ ...		Pas de chimisorption
MÉTAUX	OXYDES IONOCOVALENTS	OXYDES IONIQUES
métaux de transition Fe, Co, Ni, Cu... massiques : Ni, Fe, Co, et/ou sur support : Pd, Pt, Rh, Ru...	oxydes de métal de transition, oxydes, sulfures, sels NiO, ZnO, MnO ₂ , V ₂ O ₅ , VOPO ₄ , Bi ₂ MoO ₆ , WO ₃ ... MoS ₂ , Co ₃ S ₈ ...	acides (basiques) : B ₂ O ₃ , CaO, TiO ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , sulfates, phosphates, zéolithes, hétéropolyacides, échangeurs d'ions
RÉACTIONS :		
Hydrogénations diverses, synthèse et oxydation de NH ₃ , hydrogénolyses, dépollution, etc.	Oxydations totales ou ménagées, synthèse du méthanol, désulfurations, déshydrogénations oxydantes (d'alcane, d'alcools), dépollution, etc.	Isomérisations, craquage, alkylations, oligomérisations, polymérisations, déshydratations, transfert d'H, etc.

groupes hydroxyle réagissent enfin avec un polymère diisocyanate par une polymérisation d'addition en présence d'un quatrième catalyseur, par exemple le triéthylène diamine (C₆H₁₂N₂) (figure 3). Le polymère élasthanne obtenu ainsi comporte une partie souple apportée par le polymère glycol et une partie rigide apportée par le polydiisocyanate. Il est ensuite converti en fibres par diverses techniques comme le « dry spinning » (filage à sec).

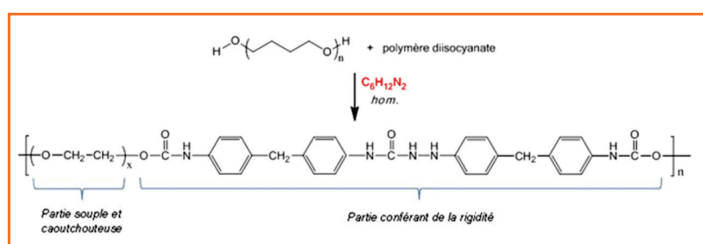


Figure 3 - Formation de polymères Lycra® (type Spandex®).

On peut noter que le Lycra® a été fabriqué par DuPont dès 1959, mais en mettant en œuvre trois réactions pour arriver au THF (C₂H₂ + HCHO → OHCH₂-CH=CH-CH₂OH - procédé Reppe sous pression, puis OHCH₂-CH=CH-CH₂OH + 2 H₂ → OHCH₂-(CH₂)₂-CH₂OH, et enfin déshydratation en THF sur une résine acide échangeuse d'ions). Partir du n-butane qui est très bon marché et très peu dangereux en comparaison de l'acétylène s'est révélé beaucoup plus intéressant. Le procédé le plus récent, qui comporte une étape de moins et est plus sélectif, est donc une façon « plus verte » de produire le Lycra®.

Comme des liaisons sont temporairement établies entre la molécule de réactif et le site actif afin que ce réactif devienne le produit, il est normal que l'efficacité en catalyse soit avant tout liée aux propriétés chimiques des solides catalytiques utilisés. Les trois grandes classes de catalyseurs agissent en surface par leurs propriétés métalliques, ou redox dans le cas des oxydes de métaux de transition [4], ou acido-basiques (les zéolithes par ex.) (voir tableau).

Pour la réduction par H₂ de l'anhydride maléique en THF, on utilise donc les propriétés d'activation des petites molécules (H₂, O₂, N₂ pour hydrogénation, oxydation, nitration, etc.) de la surface des métaux. On a intérêt à ce que la taille des particules soit la plus petite possible (de l'ordre de quelques nanomètres), de sorte que les atomes de surface soient très déstabilisés et prompts à former des liaisons avec, ici, l'hydrogène. Pour la même raison les particules cherchent à s'agglomérer (notion de frittage). Pour les garder de taille nanométrique il faut un support (ici l'alumine gamma) sur lequel les particules sont dispersées (figure 4) et sont donc toutes (théoriquement) accessibles à H₂ et à l'anhydride maléique qui doit s'hydrogéner. Pour la première étape, l'oxydation du n-butane, ce sont les ions

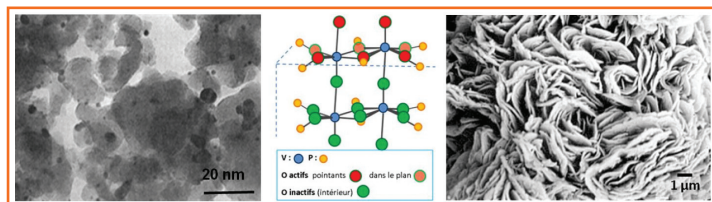


Figure 4 - Catalyseur métallique (ici, Ni/γ-Al₂O₃) (gauche) ; structure partielle de (VO)₂P₂O₇ (le plan des feuillet est représenté en perspective) et cristaux en feuillet organisés en « roses des sables » (centre et droite).

O²⁻ de l'oxysel (VO)₂P₂O₇ qui sont extraits de la surface du solide et insérés dans le butane pour donner l'anhydride maléique et les quatre molécules d'eau. En contrepartie, les ions vanadium⁽¹⁾ de ce catalyseur se réduisent à raison de 14 électrons par molécule de butane réagissante (P⁵⁺ ne se réduit pas). Le cycle catalytique redox est accompli quand 1) les ions vanadium sont réoxydés, et 2) les lacunes d'oxygène (créées lors de l'oxydation de C₄H₁₀) sont renflouées, par adsorption dissociative du dioxygène selon O₂ + 4 e⁻ → 2 O²⁻. Le catalyseur se comporte véritablement ici comme un réactif temporaire : sa surface est réduite (par C₄H₁₀) puis réoxydée (par O₂ qui est le co-réactif du butane), mais comme les vitesses de ces deux processus ne sont pas égales, un mécanisme de « corrosion » peut s'établir au bout d'un certain nombre de cycles. Les particules de (VO)₂P₂O₇ sont donc relativement épaisses (quelques micromètres) pour pouvoir supporter ce cycle redox sans se détruire. Elles se présentent sous forme de plaquettes cristallines, agglomérées en « roses des sables » de structure assez lâche (figure 4), qui favorise le transport en phase gazeuse des réactifs qui arrivent et des produits qui en sortent, et leur interaction optimale avec les plaquettes.

En conclusion, les solides catalytiques rivalisent de propriétés pour permettre la fabrication de très nombreux intermédiaires ou produits chimiques dans les meilleures conditions, ainsi que pour dépolluer les rejets d'usine ou les gaz d'échappement. Mais ceci est une autre histoire... [5].

- (1) Pour simplifier, on parle ici d'ions bien que la nature des liaisons soit plutôt ionocovalente.
- [1] Bordes-Richard E., Lambert J.-F., Qu'est-ce que la catalyse ? *L'Act. Chim.*, 2002, 253-254, p. 4.
- [2] Badet B., La catalyse enzymatique, *L'Act. Chim.*, 2002, 256, p. 4.
- [3] Gnanou Y., Synthèse macromoléculaire et matériaux polymères. Défis et enjeux de demain, *L'Act. Chim.*, 2001, 246, p. 9.
- [4] Bordes-Richard E., Védrine J.C., Catalyse sélective redox, *Techniques de l'Ingénieur*, 2013, j1215.
- [5] Voir les Fiches Catalyse publiées dans *L'Actualité Chimique* (www.societechimiquedefrance.fr/fr/538.html).

Cette fiche a été réalisée par Élisabeth Bordes-Richard, professeur émérite de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR 8181 CNRS, Université Lille 1, Sciences et Technologies, F-59655 Villeneuve d'Ascq, elisabeth.bordes@univ-lille1.fr). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : bleneau@lactualitechimique.org).