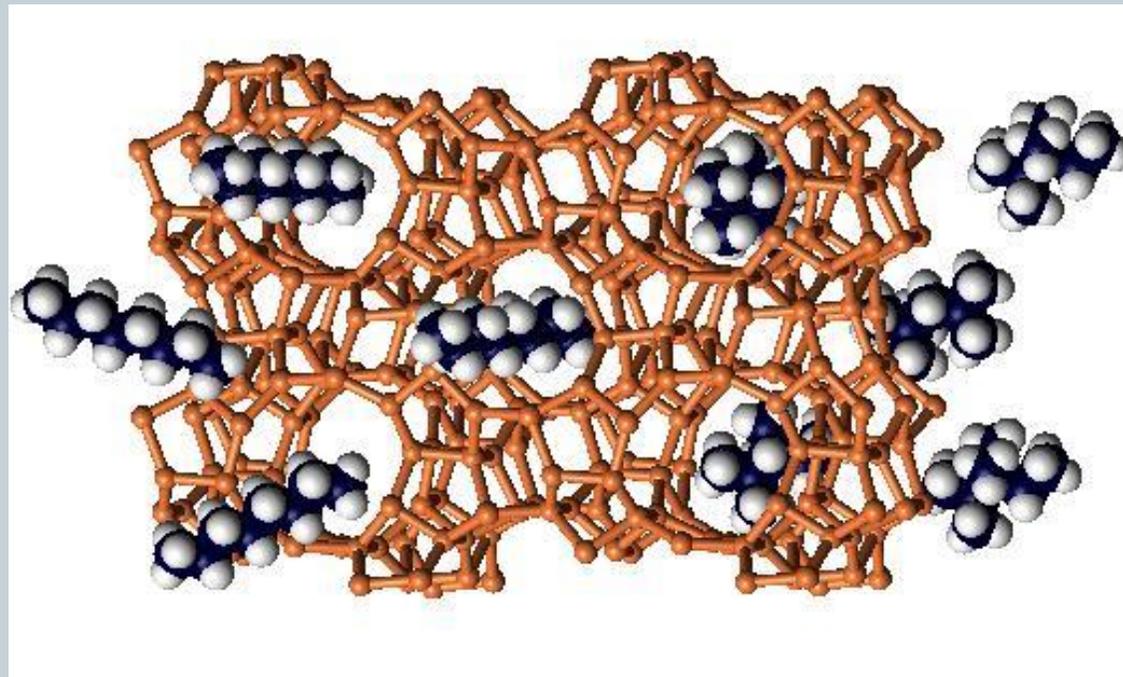
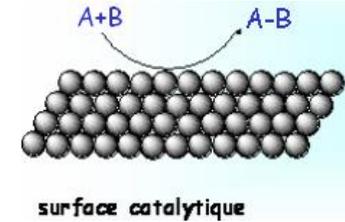


# 3 – Grands procédés industriels en catalyse hétérogène



# Principe de la catalyse hétérogène



- réactifs et catalyseur dans des phases différentes : catalyseur solide ; réactifs gazeux, liquides ou en solution
- représente  $\approx 80\%$  des procédés industriels (facilité de séparation)

**Catalyseur hétérogène** = métal (oxyde) + support (+ promoteur)

augmenter la surface active  
et la résistance mécanique

améliorer l'activité, la sélectivité  
augmenter le temps de vie

catalyse sur **oxydes MdT** :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , synthèse de l'ammoniac, procédé Haber-Bosch

catalyse sur **oxyde MdT semiconducteurs** :  $\text{V}_2\text{O}_5$ , synthèse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $p^{\text{dé}}$  de contact

catalyse sur **MdT supportés** : **Pt/alumine**, reformage des coupes *naphta*

catalyse sur **zéolites** : **zéolite Y**, craquage des coupes lourdes du pétrole

catalyse **environnementale** : chimie verte, réaction de Friedel-Crafts

# 1 - Catalyse sur oxydes de MdT semiconducteurs : synthèse de $H_2SO_4$



**Production annuelle** : 222 millions de tonnes (2009)

**Concentrations usuelles de  $H_2SO_4$**  :

10% , dilué pour usage en laboratoire

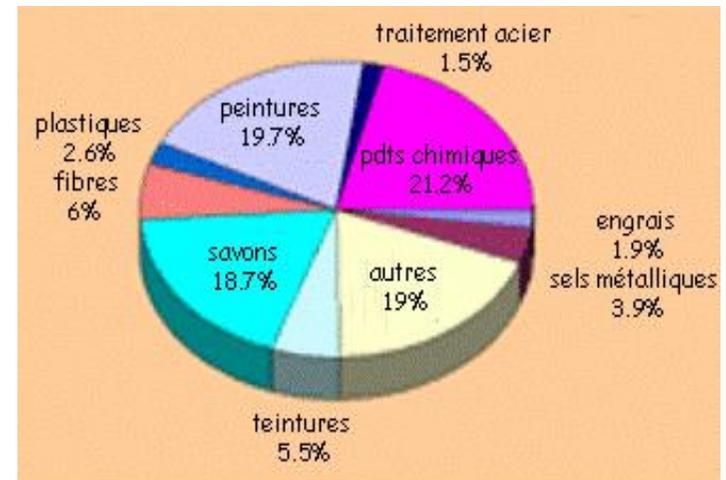
33.5% , acide de batterie (batteries acides au plomb)

62.18% , acide fertilisant

98% , concentré (forme stable, pH=0 à 0.5M) oxydant et déshydratant

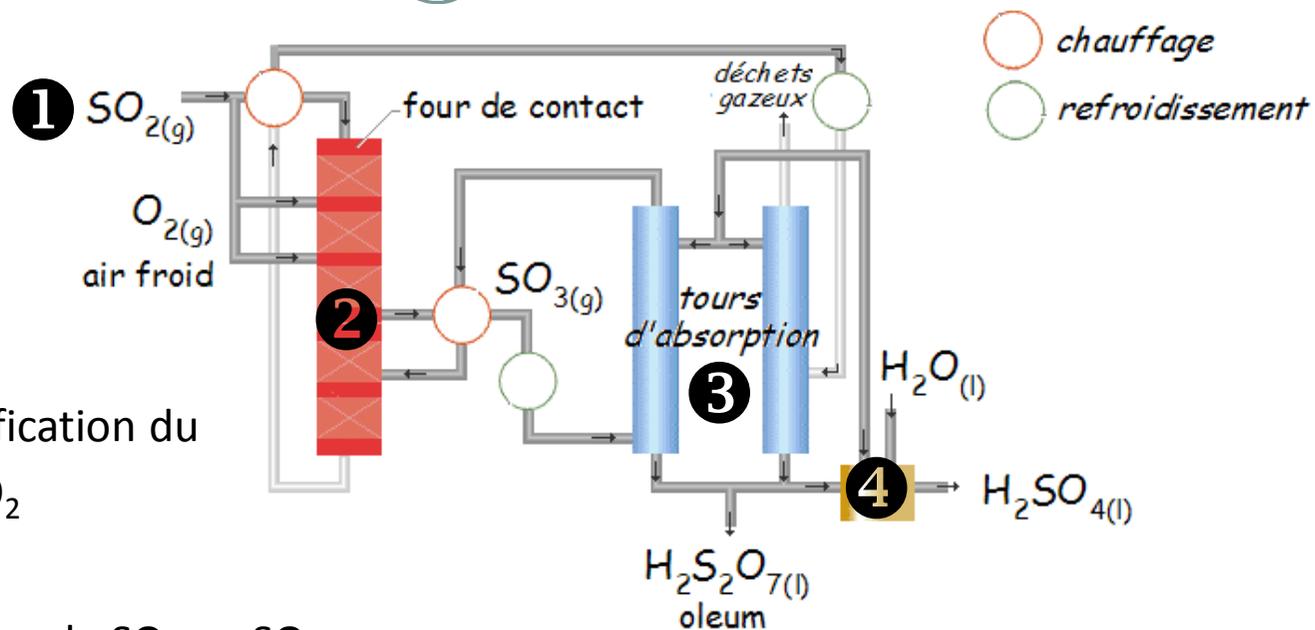
**Utilisations** :

- extraction de minerais (lessivage)
- décapage métaux (sidérurgie)
- fabrication d'engrais (superphosphates, sulfate d'ammonium)
- raffinage du pétrole (catalyse réaction i-butane avec i-butylène pour donner i-octane)
- traitement des eaux usées
- synthèses chimiques (colorants, explosifs, détergents, sels, acides, ...)

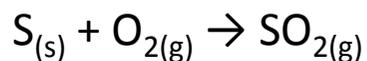


# Procédé de contact

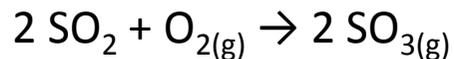
3-1



- 1** préparation et purification du dioxyde de soufre,  $\text{SO}_2$



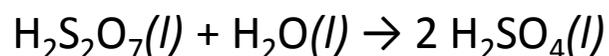
- 2** oxydation catalytique de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$



- 3** conversion de  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$

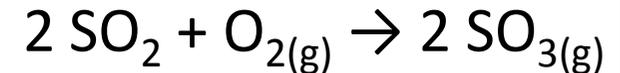


- 4** dilution de l'oleum en  $\text{H}_2\text{SO}_4$



## Intérêt de la catalyse

② oxydation catalytique de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>



3-1

$$\Delta H = -197 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Principe de Le Chatelier (1884) :

*Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.*

**D'un point de vue thermodynamique :**

réaction exothermique : favorisée à **basse température**

réaction en phase gazeuse produisant moins de molécules : favorisée à **forte pression**

**D'un point de vue cinétique :**

*faible température* : vitesse réactionnelle ralentie...

*forte pression* : vitesse réactionnelle accélérée...

**Conditions industrielles :** SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (air) : 1/1 (v/v)

400-450°C

1 – 2 atm

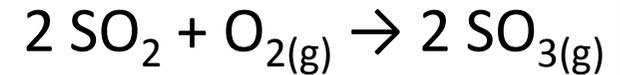
cat. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Rdt : 99.5%**

pas de catalyseur ⇒ vitesse réactionnelle si lente que réaction considérée comme nulle

# Intérêt de la catalyse

## ② oxydation catalytique de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>

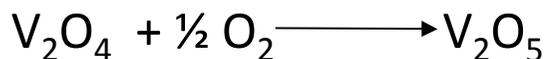
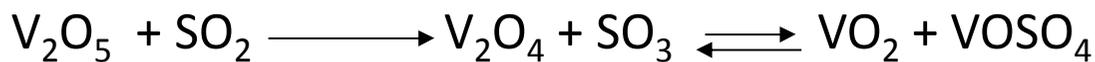


3-1

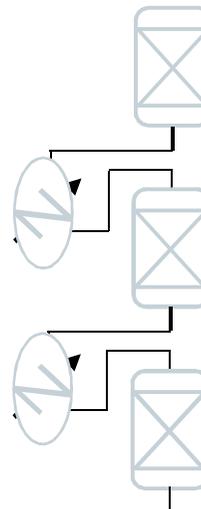
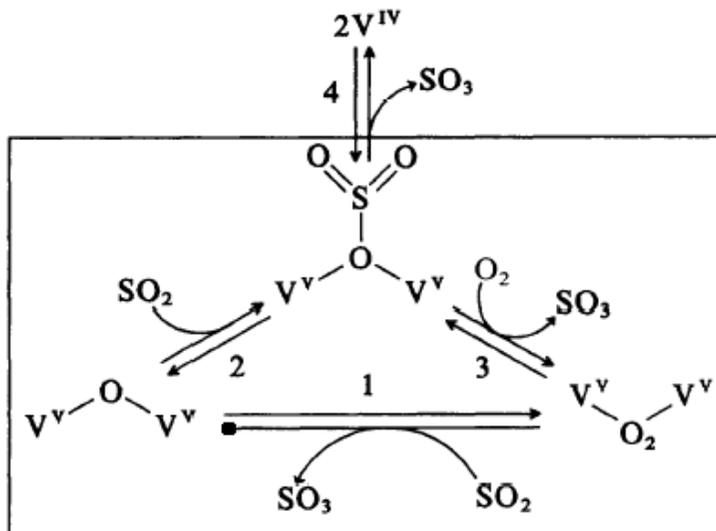
$$\Delta H = -197 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Catalyseur** : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur céramique, 5 à 10 w% + **promoteur** K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : **procédé à lit fixe**  
*temps de vie* : 1<sup>er</sup> lit 5 ans, suivants entre 15 et 20 ans

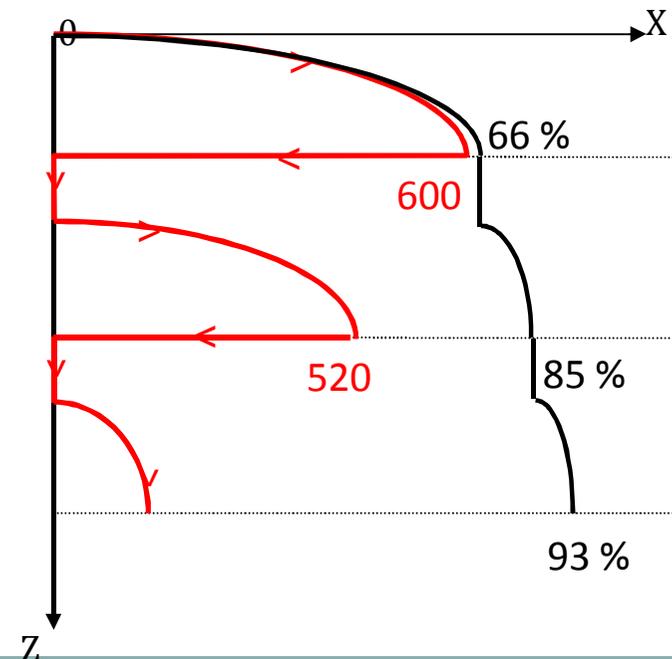
### Mécanisme :



*réaction parasite, lente !*



**Exothermicité** de la réaction  
 ⇒ convertisseur à étages



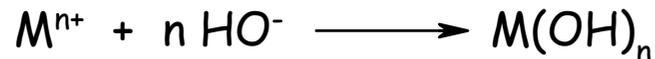
# Préparation des catalyseurs massifs

3-1

métaux finement divisés (Ni Raney) : attaque basique de métaux



oxydes métalliques, matériaux supportés (silice, alumine, charbon actif,...)

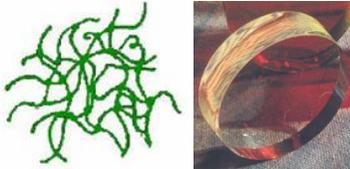


*formation d'hydroxyde*

**Précipitation**

*Catalyse acide :*

amas polymériques réticulés

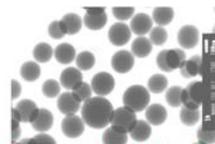


**CNTP**

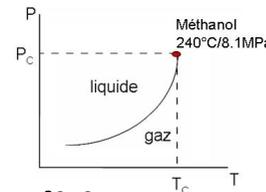
gel sec transparent, porosité élevée  
pores larges 20-200 Å  
surface spécifique 250-1000 g/m<sup>2</sup>

*Catalyse basique :*

particules denses (10-100nm)



*Silice colloïdale Stober*



**conditions supercritiques**

solide très léger, porosité > 99%  
très larges pores 250-1250 Å  
surface spécifique 250-400 g/m<sup>2</sup>

*séchage*

**Calcination**

**empoisonnement** : forte chimisorption d'une impureté de la charge, souvent irréversible (*inhibition* : adsorption compétitive, réversible)

*sélectif*



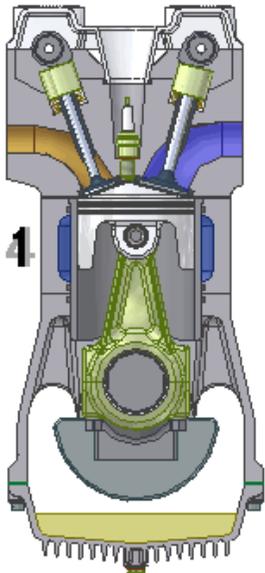
*non-sélectif*





# Pourquoi faut-il un indice d'octane élevé ?

3-2



1. **admission** d'un mélange air et de carburant vaporisé ( $P$  -0,1 -0,3 bar)
2. **compression** du mélange ( $P$  12-18 bars et 400 à 500 °C)
3. **combustion, détente** : les gaz chauds repoussent le piston ( $P$  40 bars), *initiant le mouvement*
4. **échappement**

<i>n</i> -pentane	61			
<i>n</i> -hexane	25	2-méthylpentane	75	2,2-diméthylbutane 96
<i>n</i> -heptane	0	2,3,3-triméthylbutane ( <i>iso-octane</i> )	100	
<i>n</i> -octane	-17			
cyclohexane	77	benzène	108	toluène 104

**Indice d'octane** : % « iso-octane » dans le mélange carburant (sans plomb 95 et 98, super 98)

**Essence** : carburant dans les moteurs à explosion, mélange d'hydrocarbures, auxquels sont parfois ajoutés d'autres produits combustibles ou adjuvants :

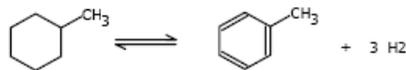
- 20 à 30% d'alcane, hydrocarbures saturés de formule  $C_n H_{2n+2}$ ,
- 5% de cycloalcanes, hydrocarbures saturés cycliques,
- 30 à 45% d'alcènes, hydrocarbures non saturés,
- 30 à 45% d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène

# Reformage des coupes naphta

3-2

**Reformage** : réarranger ou casser des molécules d'hydrocarbures (coupe naphta légère,  $C \leq 6$  et coupe naphta lourde,  $C \geq 6$ , naphtènes = cycloparaffines) en molécules aromatiques à haut indice d'octane (**reformat**)

**1** déshydrogénation

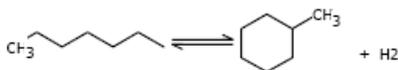


endothermique ( $\Delta H = 210$  kJ/mol)

**2** déshydrocyclisation



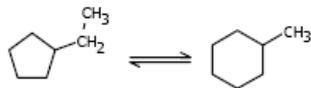
endothermique ( $\Delta H = 250$  kJ/mol)



**3** isomérisation



exo ( $\Delta H = -10$  à  $-20$  kJ/mol)



exo ( $\Delta H = -40$  kJ/mol)

**4** hydrocrackage



Tableau 1 – Reformage catalytique : données thermodynamiques

Réactions	Température d'équilibre pour une conversion de 90 % en masse à différentes pressions (°C)			
	0,1 MPa	1,0 MPa	2,5 MPa	5,0 MPa
<b>1</b> Cyclohexane → Benzène + 3 H <sub>2</sub>	294	355	443	487
<b>3</b> + <b>1</b> Méthylcyclopentane → Benzène + 3 H <sub>2</sub>	315	391	492	540
<b>2</b> + <b>1</b> n-Hexane → Benzène + 4 H <sub>2</sub>	354	487	562	623
<b>1</b> Méthylcyclohexane → Toluène + 3 H <sub>2</sub>	248	320	356	385
<b>2</b> + <b>1</b> n-Heptane → Toluène + 4 H <sub>2</sub>	305	428	496	550

# Catalyseurs de réformage

3-2

## Catalyseur multifonctionnel :

- **platine** et/ou **rhénium**  $\Rightarrow$  fonction d'hydrogénation/déshydrogénation

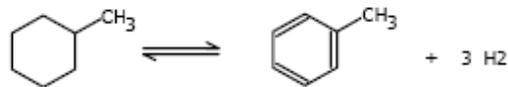
0.2 à 0.8 w%

*réactions d'hydrogénation-déshydrogénation* ①

actif et stable > 500°C

teneur contrôlée pour éviter le craquage ④ (formation de méthane)

① **déshydrogénation**



④ **hydrocraquage**



- supporté sur **alumine  $\gamma$**  ou **silice-alumine**,  $\Rightarrow$  fonction acide

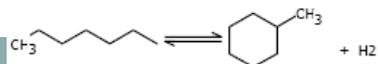
extrudats de 1.5mm diamètre, surface spécifique 200m<sup>2</sup>/g

*réactions d'isomérisation* ③ *et de cyclisation* ②

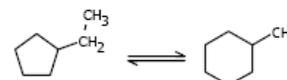
fonction acide activée par Cl<sup>-</sup> ou F<sup>-</sup>,

acidité contrôlée pour limiter l'hydrocraquage ④

② **déshydrocyclisation**



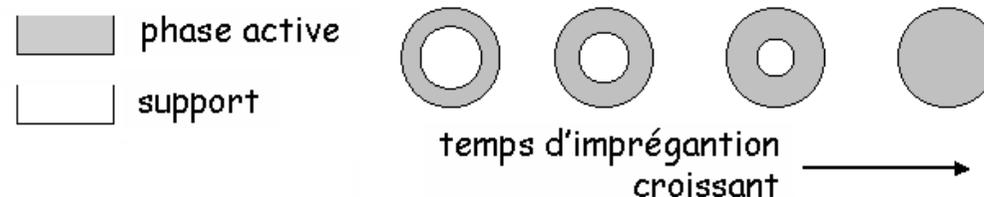
③ **isomérisation**



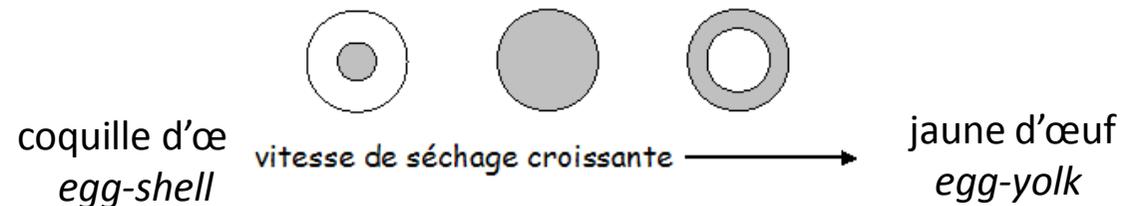
# Préparation des catalyseurs supportés

3-2

**imprégnation** : composés actifs = anions instables thermiquement (nitrates, acétates, carbonates, hydroxydes) en solution



**séchage** : la vitesse de séchage dépend fortement de la température et du gaz utilisé, détermine la distribution du composé actif (métal) sur la particule



**calcination** : chauffage en atmosphère oxydante ( $T < T_{\text{utilisation du catalyseur}}$ ).

# Désactivation du catalyseur par empoisonnement

3-2

présence de **poisons** dans la charge (naphta) : **prétraitement**

Tableau 2 – Teneurs maximales en impuretés de la charge du reformage catalytique

Impuretés	Teneurs (ppm) (1)	
	Avant prétraitement	Après prétraitement
Arsenic	0,050	As + Pb + Cu < 0,02
Plomb	0,050	
Cuivre	0,050	
Azote	2	< 1
Chlore organique	2	< 0,1
Eau	30	< 4
Soufre	200 à 1 000	< 10 ou < 5 (2)

(1) ppm (partie par million) = 10<sup>-6</sup> en masse  
 (2) suivant l'indice d'octane souhaité pour l'essence

**azote et ses dérivés** : NH<sub>3</sub> formé

⇒ fonction acide inhibée

⇒ activité isomérisante et cyclisante ↓

**eau et les composés halogénés** :

eau (en excès) entraîne les halogènes

⇒ activité isomérisante et cyclisante ↓ craquage

favorisé : CH<sub>4</sub> formé (eau 5 à 60 ppm)

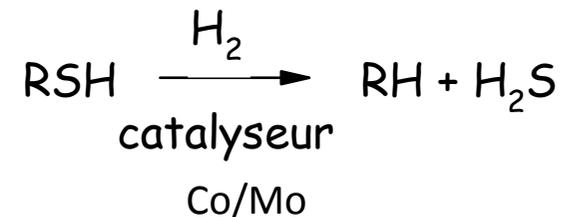
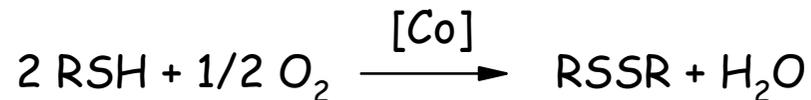
**soufre et composés soufrés** : H<sub>2</sub>S formé

⇒ fonction hydrogénation-déshydrogénation

inhibée (adsorption sur Pt/Re) :

**hydrodésulfuration**

**Mercox®**



# Désactivation du catalyseur par encrassement



3-2

formation de **coke** (1 à 14% de  $m_{\text{cat}}$ ) : éliminé par régénération

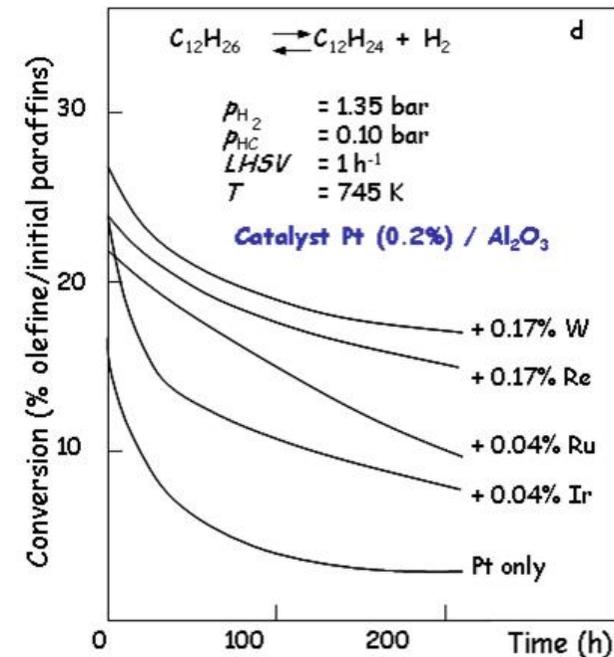
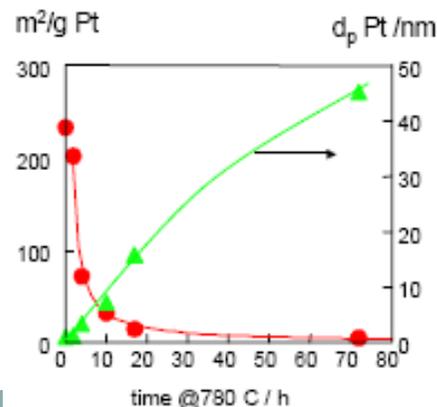
**encrassement** (*fouling*) : réactions secondaires des réactifs/produits, formation de coke, auto-empoisonnement : blocage physique de la surface, régénérable

Précurseurs du coke : structures aromatiques très condensées, peu d'hydrogène ( $H/C < 1$ ), acétylènes polymérisés et déshydrogénés, oléfines

**frittage** (*sintering*) : dégradation thermique, perte de la surface active, évaporation, procédé graduel ou massif, irréversible et non régénérable



Perte de la surface active par croissance cristalline (support, phase active)



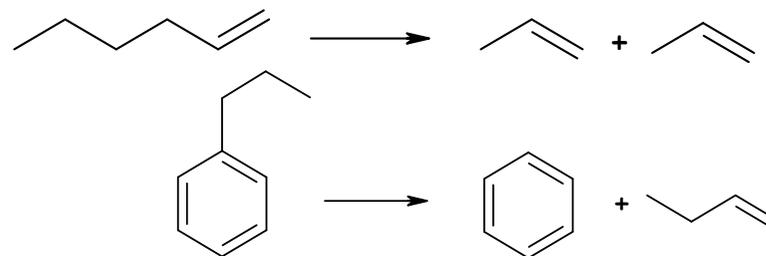
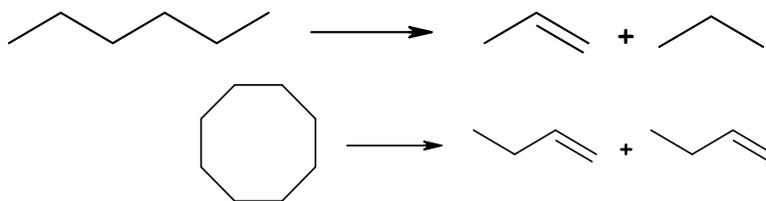
# 3 - Catalyse sur zéolites : craquage des coupes lourdes



## Craquage :

convertir les grosses molécules d'hydrocarbures (coupes  $C_{14-70}$ ) en petites molécules ramifiées, cycliques ou aromatiques (légères)

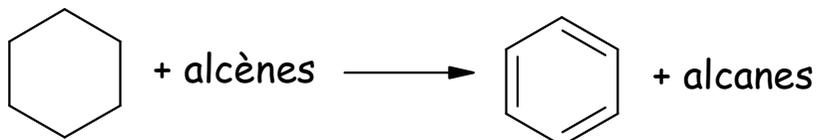
### 1. Réactions de coupure de liaison C-C



### 2. Réactions d'isomérisation



### 3. Réactions de transfert d'hydrogène



# Catalyseurs de craquage

3-3

**Zéolites** : silices polymorphes

**Formule générale** :  $\text{SiO}_2$ , qq Si substitués par aluminium

**Synthèse** : hydrolyse de composés siliciés

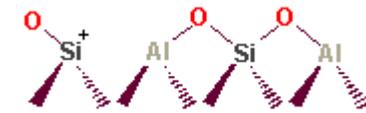
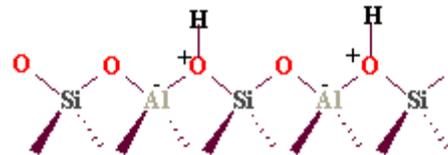
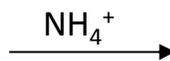
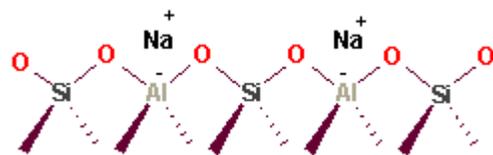
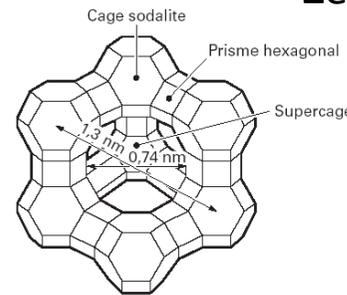
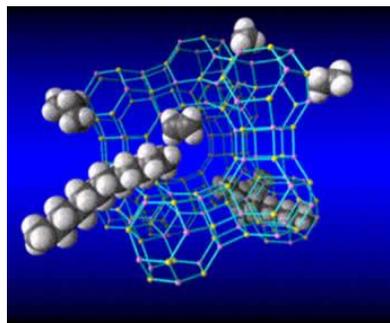
températures et pression modérées, pH élevés

formation d'un réseau de tétraèdres, structure poreuse

**Stabilité** : élevée, réarrangement possible à très haute température

**Zéolite Y** : zéolite acide, bons rendements, produits à haut indice d'octane,  
10 000 fois + active qu'un support silice-alumine

Zéolite Y :  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1.5$  à 3



*zéolite synthétisée*

*zéolite forme protonique*

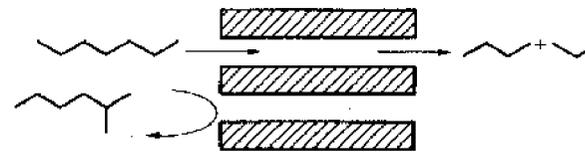
*zéolite activée*

# Intérêt des zéolites

3-3

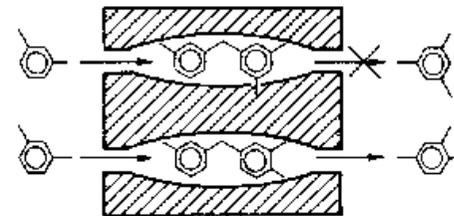
Taille des pores proportionnelle aux dimensions moléculaires

- *sélectivité sur le réactif :*

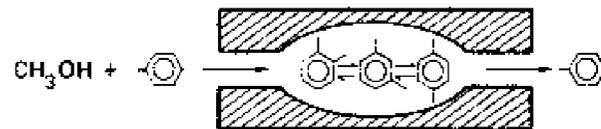


isomère	$V_{rel}$
	1.0
	0.52
	0.38
	0.09

- *sélectivité sur l'état de transition :*



- *sélectivité sur le produit :*



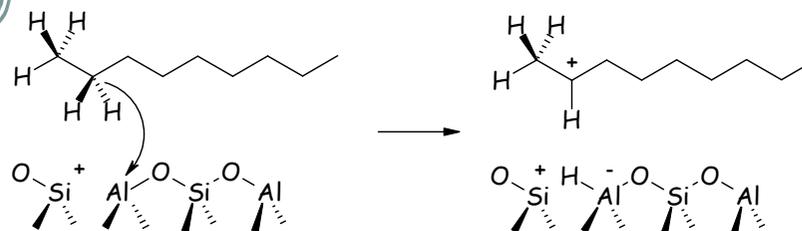
isomère	$AlCl_3/HCl$	ZMS-5
<i>p</i> -	34.0	96.7
<i>m</i> -	55.1	3.3
<i>o</i> -	10.9	0

- *sélectivité sur l'adsorption : hydrophile/hydrophobe*

# Mécanismes de craquage

## Formation du carbocation : amorçage

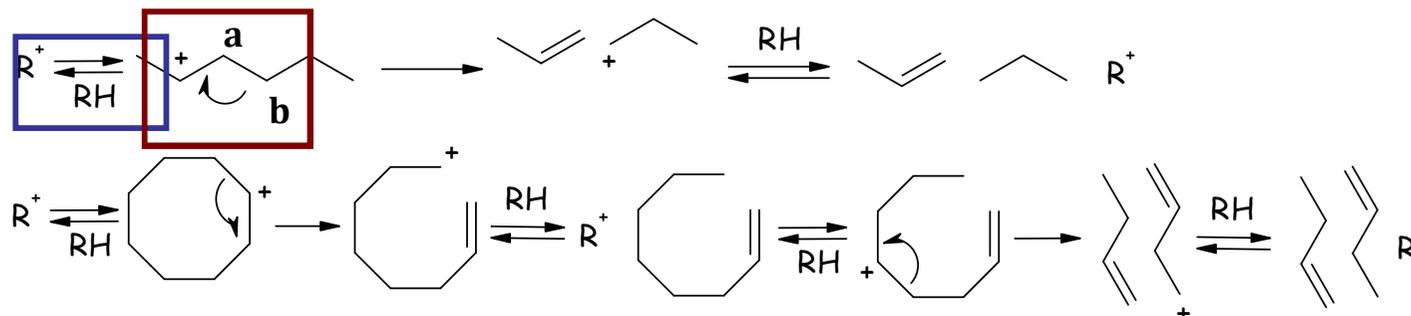
3-3



## Coupage de liaison C-C : alcanes/cycloalcanes

1. transfert d'hydrure

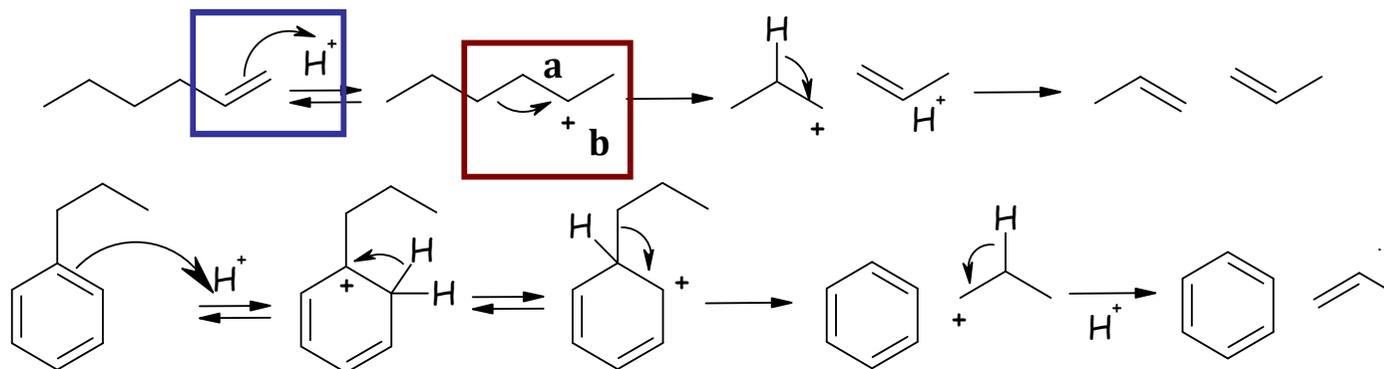
2.  $\beta$ -scission du  $C^+$



## Coupage de liaison C-C : alcènes/alkylaromatiques

1. protonation

2.  $\beta$ -scission du  $C^+$

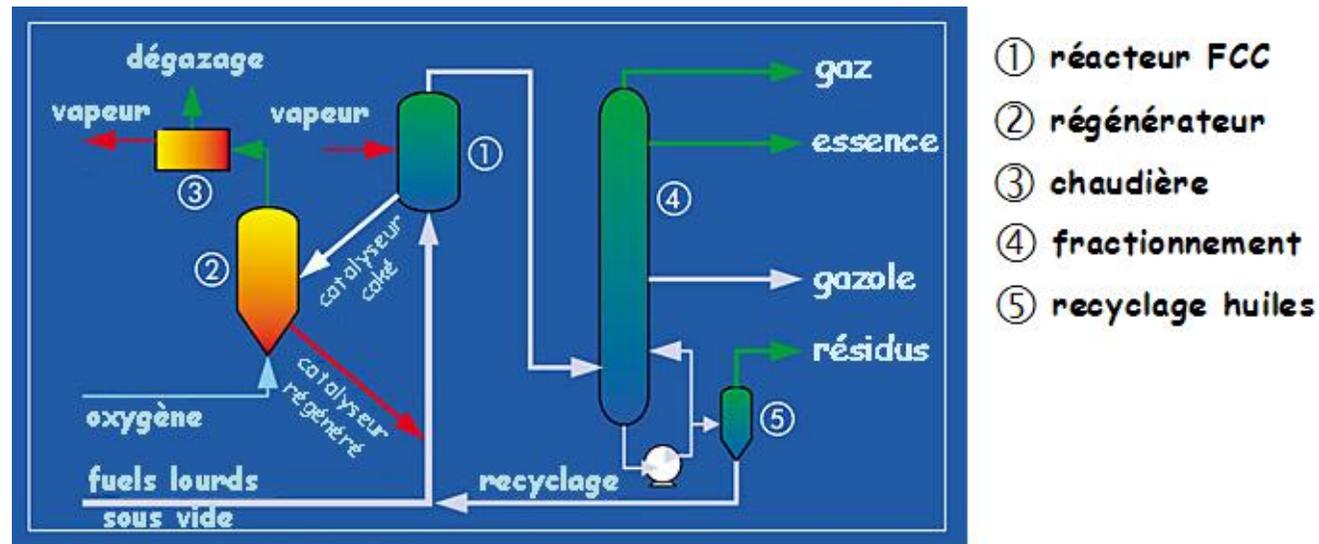


# Unité FCC (Fluid Catalytic Cracking), 1960s

3-3

**Catalyseur** : zéolite Y en **lit fluide**,

5-40% particules de 20/200  $\mu\text{m}$  en suspension dans la charge



formation importante de coke  $\Rightarrow$  désactivation rapide du catalyseur

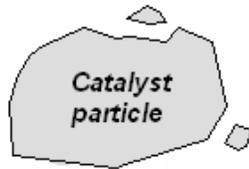
$\Rightarrow$  deux réacteurs : craquage ① , régénérateur (combustion) ②

combustion exothermique  $\Rightarrow$  suffit au craquage endothermique : procédé **autothermique**

# Désactivation du catalyseur par usure

3-3

## dommages mécaniques



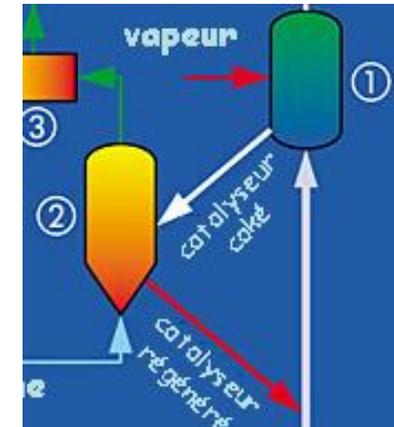
usure, abrasion = perte du catalyseur  
perte de surface spécifique par écrasement  
irréversible

*Pendant le transport, le stockage, l'emballage, l'utilisation :*

- remplissage et vidange des tonneaux et des réacteurs
- dans le réacteur : poids de la colonne de particules
- usure dans les systèmes en mouvement (lits fluides, etc...)

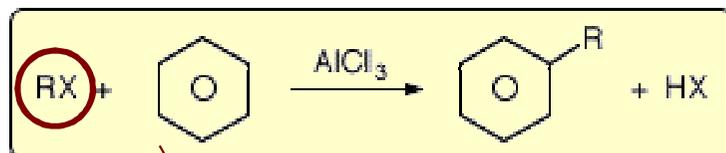
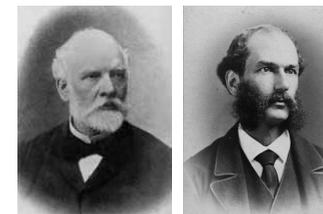
*Pendant le démarrage ou l'arrêt du procédé :*

- variations de température (chocs thermiques)
- transformations chimiques :
  - sulfuration, réduction
  - régénération : hautes T, vapeur

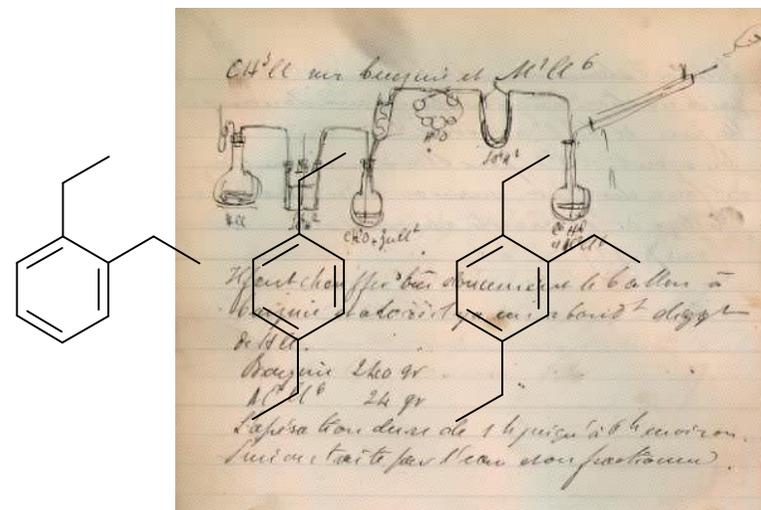
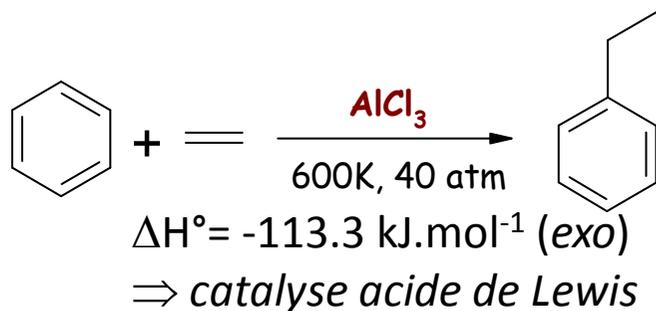


## 4 - Catalyse environnementale et chimie verte

### Réactions de Friedel-Crafts



+ alcools, alcènes, chlorures d'acide



1877 : cahier de labo de Friedel (n°7, p.28)

**Industrie** : synthèse de l'éthylbenzène, 1<sup>ère</sup> étape dans la synthèse du polystyrène

**Production annuelle** : 8 millions de tonnes

**Problème** :

polyalkylation, tx conversion 40-45%

# Acylations

pas de polyadditions ; très développées industriellement

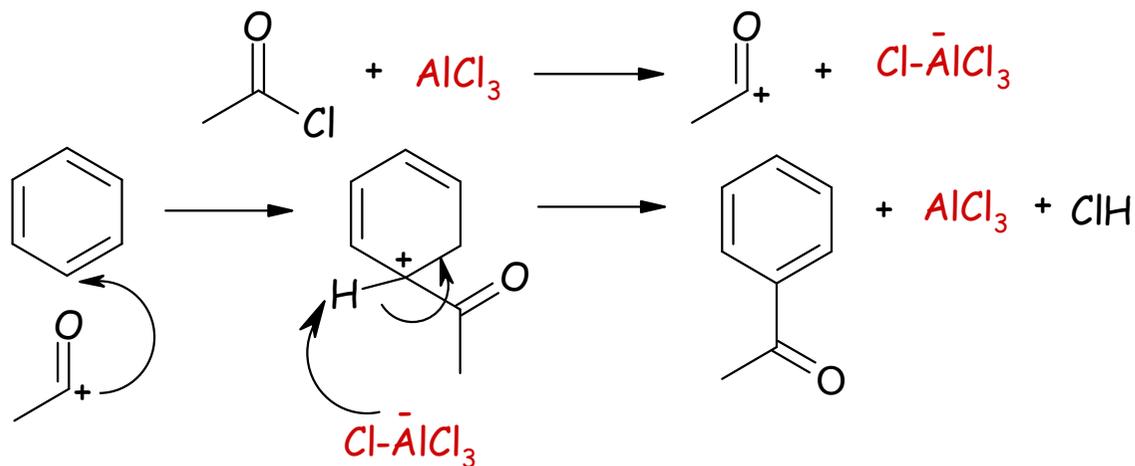
3-4

**Production mondiale** : 4,5 millions tonnes (1,5 milliard €)

**Matières premières** :

- *aromatiques substitués* : alkylbenzènes, naphtalènes, phénols
- *agents d'acylation* : chlorure d'acétyle, de benzoyle, anhydrides
- **catalyseur**  :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  = **acide de Lewis**
- *solvants* :  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , solvants nitrés

**mécanisme** :

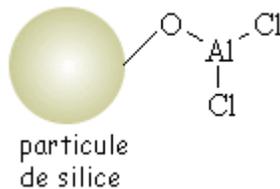


**problèmes** : la réaction génère plus de sous-produits que de produits,

# Hétérogénéisation du procédé

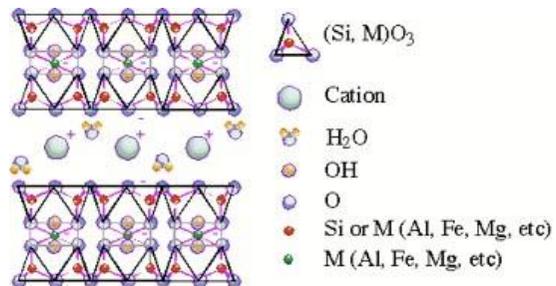
3-4

## Silice :



- ***catalyse hétérogène supportée*** : AlCl<sub>3</sub> lié à la silice
- très grande surface spécifique
- la particule de silice empêche « l’empoisonnement » de Al (complexation impossible) ⇒ recyclage important
- séparation facile du catalyseur et des produits (filtration)
- moins de sous-produits

## Argiles : aluminosilicates contenant des cations, grandes surfaces actives

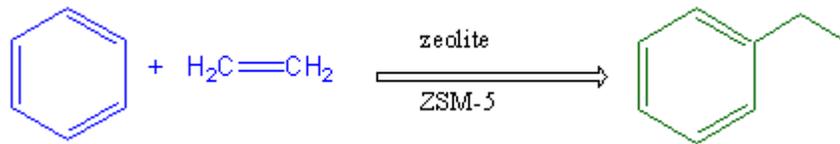
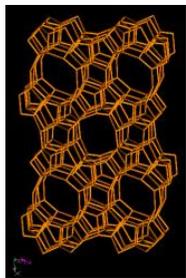


- ***catalyse hétérogène***
- pas de polyalkylation
- pas de solvant
- séparation facile du catalyseur et des produits (filtration)
- moins de sous-produits

**chimie verte** limiter la pollution en privilégiant des procédés mieux « pensés » plutôt que la gestion des déchets et des émissions. La catalyse est donc l'un des piliers de la chimie verte puisque développés pour réaliser simultanément la protection de l'environnement et un profit économique.

**Le meilleur solvant est pas de solvant du tout !**

**Zéolites** : aluminosilicate 3D, avec des micropores de diamètre inférieur à 1 nm



*limite la polyalkylation*

<b>Friedel-Crafts</b>	<b>homogène</b>	<b>hétérogène</b>
<b>catalyseur</b>	AlCl <sub>3</sub> > 1	zéolite H-beta, quantité catalytique et régénérable
<b>solvant</b>	chlorés ou nitrés (recyclés)	sans solvant
<b>séparation du produit</b>	hydrolyse	pas d'eau nécessaire
<b>rendement</b>	85-95%	> 95%, très pur
<b>déchets (kg/kg pdt)</b>	4.5	0.035

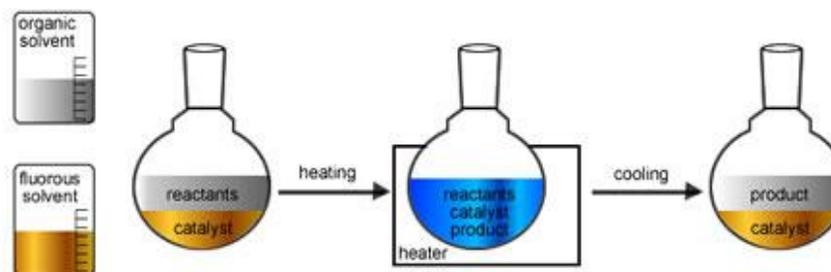
# Chimie verte

3-4

Le deuxième meilleur solvant est l'eau !

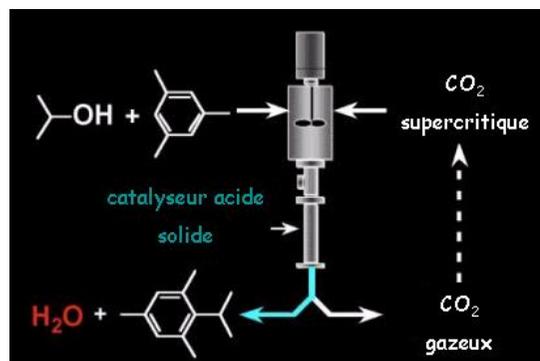
... mais les réactifs organiques ne sont généralement pas solubles

Friedel-Crafts, **biphasique fluoré**



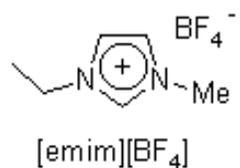
CO<sub>2</sub> supercritique

31.0°C, 73.8 bar,  
d 0.477 kg.l<sup>-1</sup>



acylation F-C, 200°C,  
sur zéolite

Liquides ioniques à températures ambiante (RTILs)



e: ethyl  
m: methyl  
im: imidazolium

