



**TECHNIQUES  
DE L'INGÉNIEUR**

Réf. : J1255 V2

Date de publication :  
**10 février 2018**

# Catalyse hétérogène dans les procédés industriels

Cet article est issu de : **Procédés chimie - bio - agro | Chimie verte**

par **Denis UZIO**

## Mots-clés

Procédés industriels | Raffinage  
| Petrochimie | catalyseurs  
hétérogènes

**Résumé** La catalyse hétérogène est une discipline majeure dans le monde industriel pour la production de carburants et de la plupart des composés chimiques. De par, ses caractéristiques intrinsèques, elle permet de répondre au mieux aux exigences du monde d'aujourd'hui ainsi qu'aux challenges de demain concernant notamment la nécessaire limitation des rejets polluants et l'optimisation de l'utilisation des ressources naturelles. Cet article propose au lecteur non spécialiste une visite guidée de quelques grands domaines industriels utilisant la catalyse hétérogène : raffinage, pétrochimie, dépollution automobile, chimie minérale et conversion du gaz.

## Keywords

industrial processes | refining |  
petrochemistry | heterogeneous  
catalysts

**Abstract** Heterogeneous catalysis is a major discipline in the industrial world for the production of fuels and most chemical compounds. Due to its intrinsic characteristics, it enables to bring an answer to the demands of today's and tomorrow's challenges, especially regarding the need to limit pollutant emission and optimize the use of natural resources. This article proposes to the non-specialist reader a guided tour of some major industrial domains using heterogeneous catalysis: refining, petrochemistry, automotive depollution, mineral chemistry and gas conversion. La catalyse hétérogène est une discipline majeure dans le monde industriel pour la production de carburants et de la plupart des composés chimiques. [...]

## Pour toute question :

Service Relation clientèle  
Techniques de l'Ingénieur  
Immeuble Pleyad 1  
39, boulevard Ornano  
93288 Saint-Denis Cedex

## Par mail :

infos.clients@teching.com

## Par téléphone :

00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **02/07/2018**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.2.118**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

# Catalyse hétérogène dans les procédés industriels

par **Denis UZIO**

Ingénieur de recherche  
IFP Énergies nouvelles (IFPEN), Lyon, France

## Note de l'éditeur

Cet article est la version actualisée de l'article J1255 intitulé « Catalyse hétérogène dans les procédés industriels », rédigé par Claude Naccache et paru en 2005.

|                                                                                                   |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>1. Catalyse hétérogène dans l'industrie du raffinage pour la production de carburants.....</b> | <b>J 1 255v2 - 2</b>  |
| 1.1 Raffinage du pétrole .....                                                                    | — 2                   |
| 1.1.1 Procédés de conversion catalytique .....                                                    | — 2                   |
| 1.1.2 Procédés de purifications catalytiques par hydrotraitement .....                            | — 5                   |
| 1.2 Conversion du charbon et de la biomasse en carburants .....                                   | — 6                   |
| 1.3 Élimination du soufre dans les gaz.....                                                       | — 7                   |
| <b>2. Catalyse hétérogène dans l'industrie de la pétrochimie et de la chimie .....</b>            | <b>— 7</b>            |
| 2.1 Hydrogénations.....                                                                           | — 7                   |
| 2.2 Déshydrogénations.....                                                                        | — 9                   |
| 2.3 Transformation des aromatiques BTX .....                                                      | — 9                   |
| 2.4 Réactions d'oxydation catalytique sélective des hydrocarbures légers.....                     | — 9                   |
| 2.4.1 Oxydation du propène en acroléine .....                                                     | — 10                  |
| 2.4.2 Oxydation du butane en anhydride maléique .....                                             | — 10                  |
| 2.4.3 Époxydation de l'éthylène.....                                                              | — 10                  |
| 2.4.4 Oxydation du propène en présence d'ammoniac (ammonoxydation).....                           | — 11                  |
| <b>3. Chimie minérale (production d'ammoniac, d'acides nitrique et sulfurique) .....</b>          | <b>— 11</b>           |
| 3.1 Synthèse de l'ammoniac .....                                                                  | — 11                  |
| 3.2 Synthèse de l'acide nitrique.....                                                             | — 11                  |
| 3.3 Synthèse de l'acide sulfurique.....                                                           | — 11                  |
| <b>4. Dépollution automobile .....</b>                                                            | <b>— 12</b>           |
| <b>5. Production et conversion d'hydrogène et de gaz de synthèse .....</b>                        | <b>— 12</b>           |
| 5.1 Production de l'hydrogène et du gaz de synthèse .....                                         | — 12                  |
| 5.2 Synthèse Fischer-Tropsch vers carburants ou alcools .....                                     | — 13                  |
| <b>6. Conclusion .....</b>                                                                        | <b>— 13</b>           |
| <b>7. Glossaire .....</b>                                                                         | <b>— 14</b>           |
| <b>Pour en savoir plus .....</b>                                                                  | <b>Doc. J 1 255v2</b> |

**D**éployée dans plus de 85 % des procédés industriels, la catalyse hétérogène est devenue une composante essentielle du paysage industriel depuis ses lointaines origines liées aux travaux de Berzélius il y a presque deux siècles. En effet, elle est présente dans les domaines stratégiques de l'énergie tels que la production de carburants, la chimie des grands intermédiaires ou encore la dépollution. De par ses principes fondamentaux, la

*la catalyse hétérogène est à même de concilier les contraintes apparemment antagonistes du monde moderne en matière de demande toujours croissante en vecteurs énergétiques et composés chimiques, de protection de l'environnement en minimisant les produits secondaires non valorisables (rejets toxiques ou gaz à effet de serre – GES –) ainsi qu'une utilisation parcimonieuse des ressources naturelles. Parmi les principaux atouts de la catalyse hétérogène, nous pouvons rappeler qu'elle met en jeu une très faible quantité de matière catalytique par rapport à la quantité de produits convertis (contrairement aux processus dits « stoechiométriques ») et qu'elle offre la possibilité d'orienter sélectivement les chemins réactionnels vers les produits désirés, ce qui permet de réduire la formation de sous-produits indésirables et par voie de conséquence les opérations de séparation. Elle est aujourd'hui un acteur incontournable pour le respect des principes de chimie verte et durable tels que définis par Paul Anastas [1] [J1200].*

*La catalyse hétérogène s'est imposée pour représenter aujourd'hui les deux tiers des procédés catalytiques industriels, le dernier tiers correspondant à la catalyse homogène avec une part mineure de la catalyse enzymatique (2 %). Parmi les grandes familles de réactions concernées, on trouve quasiment à égale répartition en nombre les hydrogénations, oxydations et les réactions acido-basiques mises en œuvre principalement dans des procédés en phase liquide.*

*Nous parcourrons dans cet article les grandes familles de procédés industriels modernes mettant en œuvre des catalyseurs hétérogènes et permettant la synthèse des produits répondant aux besoins sociétaux. Le lecteur non spécialiste du domaine pourra ainsi se rendre compte de l'extraordinaire importance et prolifération de cette discipline scientifique et dont les perspectives pour répondre aux enjeux environnementaux et énergétiques sont immenses.*

## 1. Catalyse hétérogène dans l'industrie du raffinage pour la production de carburants

L'industrie du raffinage produit les carburants, les fuels domestiques et industriels ainsi que des produits dits de spécialité tels que les solvants, les huiles ou encore des produits de base pour la pétrochimie. La mobilité à l'échelle mondiale des personnes et des marchandises étant en croissance régulière, les procédés industriels de raffinage devront assurer la production de carburants pendant encore de nombreuses années. Ces procédés peuvent être répartis en deux familles :

- les procédés de transformation et de conversion permettant soit de produire les molécules ayant les bonnes propriétés de combustion dans les moteurs thermiques, soit de convertir les molécules notamment celles de haute masse moléculaire en molécules de masse moléculaire entrant dans la gamme visée (cf. tableau 1) ;
- les procédés de purifications catalytiques (exemple des procédés d'hydrotraitements) dont l'objectif est d'améliorer les caractéristiques de coupes pétrolières lourdes avant leur transformation dans une unité de conversion ou de mettre aux spécifications les différents carburants (élimination du soufre en particulier) avant le mélange final. (le lecteur pourra consulter le site de la société Axens pour plus de détails sur les schémas de procédés).

Ces procédés sont aujourd'hui soumis à des contraintes multiples liées à la nécessité d'adapter la production en quantité et en qualité aux évolutions des ressources et à la demande du marché tout en veillant au respect des normes environnementales en termes de rejets.

### 1.1 Raffinage du pétrole

L'industrie du raffinage, née en 1863 aux États-Unis, traite aujourd'hui environ 85 millions de barils de pétrole brut par jour correspondant à une capacité voisine de 4 milliards de tonnes par an réparties dans environ 700 raffineries en opération dans le monde. Le fort développement de cette industrie dans la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle est intimement lié à celui de la catalyse. Aujourd'hui, les différents procédés mis en œuvre dans le raffinage du pétrole font intervenir les principales familles de matériaux catalytiques, principalement hétérogènes, qui comprennent : les solides acides, métaux, sulfures, solides bifonctionnels, et enfin les oxydes. Une très grande variété de compositions et de mises en forme ont été développées pour répondre aux spécificités de chaque procédé (figure 1). L'industrie du raffinage consomme à elle seule 20 % de l'ensemble des catalyseurs hétérogènes, ce qui représente un marché d'environ 10 G€/an. Les pétroles bruts riches en carbone et hydrogène contiennent également de nombreuses impuretés délétères à leur utilisation (soufre, azote, métaux tels que le nickel, le vanadium, le mercure ou l'arsenic). Ces pétroles sont constitués de milliers de molécules différentes répertoriées en grandes familles chimiques comme les paraffines, aromatiques, cyclo-paraffines ou hétérocycles. À cette extrême diversité répond le raffinage, étape clé de l'industrie pétrolière, qui consiste à transformer le pétrole brut en carburants, combustibles, matières premières pour la pétrochimie, ou encore en des produits spécifiques tels que les huiles lubrifiantes ou les bitumes.

#### 1.1.1 Procédés de conversion catalytique

La figure 2 représente le schéma de principe du raffinage du pétrole. On peut distinguer deux classes de procédés catalytiques de conversion : ceux qui utilisent seulement la température pour réaliser la rupture des liaisons C-C, on parle alors de craquage

**Tableau 1 – Caractéristiques des principales coupes issues du raffinage du pétrole**

| Type de coupe                        | Nombre d'atomes de carbone       | Températures d'ébullition [°C] |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Gaz + GPL (gaz de pétrole liquéfiés) | C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>   | -200/0                         |
| Essences                             | C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>  | 30/210                         |
| Naphtha                              | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>  | 100/200                        |
| Kérosène                             | C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> | 180/220                        |
| Gazoles                              | C <sub>14</sub> -C <sub>25</sub> | 220-370                        |
| Distillats sous vide                 | C <sub>20</sub> -C <sub>45</sub> | 370/550                        |
| Résidus atmosphériques               | > C <sub>30</sub>                | 350+                           |
| Résidus sous vide                    | > C <sub>60</sub>                | 550+                           |
| Huiles, cires, paraffines            | C <sub>20</sub> -C <sub>60</sub> | 400+                           |

**Figure 1 – Différents types de catalyseurs hétérogènes** (© IFPEN/ Patrick Chevrolat)

thermique (viscoréduction, cokage), et ceux qui utilisent un catalyseur pour accélérer et orienter les réactions comme le craquage catalytique ou encore l'hydrocraquage. Nous ne traiterons ici que les aspects concernant ces derniers.

#### 1.1.1.1 Craquage catalytique

Procédé très important de par sa capacité à traiter de nombreux types de charges lourdes (typiquement des distillats sous vide (DSV), mais aussi des gazoles lourds d'hydrocraquage (HCK), coker, *deasphalted oil* (DAO)) et les capacités de production qu'il permet d'atteindre (environ 800 Mt/an dans le monde), le craquage catalytique met en œuvre un catalyseur acide de la famille des aluminosilicates cristallisés (zéolithes) à haute température (500-550 °C) et sous faible pression (proche de  $P_{atm}$ ). Après fractionnement, les effluents liquides produits sont envoyés dans des unités d'hydrotraitement afin de les rendre compatibles aux spécifications notamment en termes de teneur en soufre ou en aromatiques. L'essence (coupe C5-220 °C) est le produit généralement

recherché mais une quantité importante d'oléfines légères (GPL C3-C4, C5) peut également être obtenue grâce à ce procédé dans sa version « pétrochimique ». La catalyse mise en œuvre est de type catalyse acide qui permet de promouvoir via des intermédiaires réactionnels carbocationiques, les réactions de scission C-C, d'isomérisation de position des chaînes carbonées ou encore de condensation.

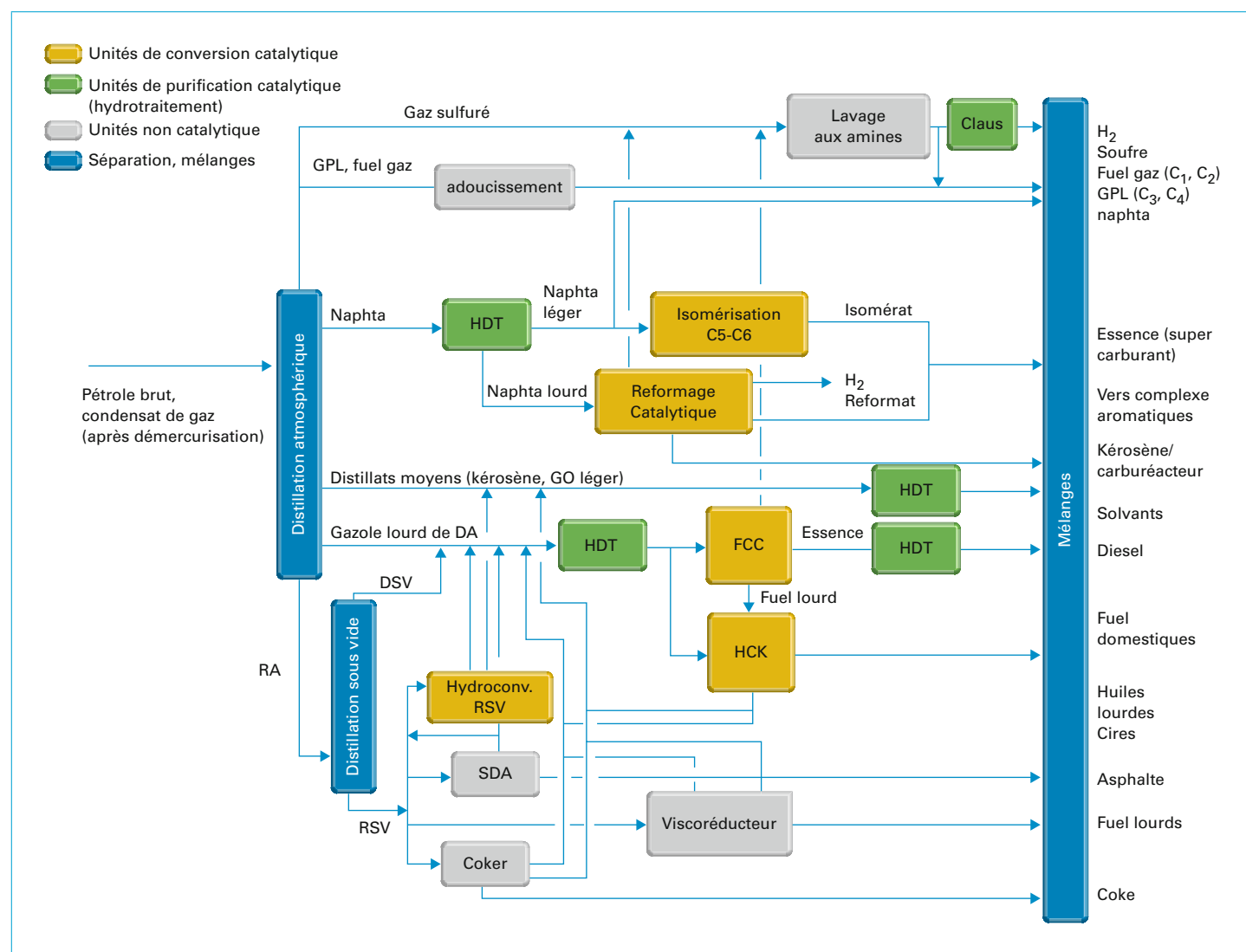
D'un point de vue technologique, la solution retenue est majoritairement le craquage catalytique en lit fluidisé ou FCC, dans lequel le solide catalytique sous forme de fine poudre (environ 60 microns de diamètre) circule à grande vitesse entre les sections réactionnelle et régénérative. Opérant en absence d'hydrogène, le craquage catalytique permet d'augmenter le ratio H/C de la charge en retirant le C qui se dépose sur le catalyseur sous forme de coke avant que celui-ci ne soit régénéré par combustion.

Les catalyseurs utilisés sont généralement constitués de petits cristaux de zéolithes Y (faujasite) de quelques microns dilués dans une matrice d'alumine poreuse. À cette base minérale, sont souvent ajoutés de nombreux additifs tels que des terres rares et des traitements spécifiques (désalumination) sont effectués pour améliorer les performances notamment vis-à-vis des réactions secondaires indésirables ou de la stabilité hydrothermale du catalyseur.

#### 1.1.1.2 Hydrocraquage des charges lourdes (DSV, DAO, résidus)

Moins répandu et par certains aspects concurrent du FCC, l'hydrocraquage – comme son nom l'indique – réalise la conversion des charges lourdes en présence de fortes pressions d'hydrogène (80-150 bar) et à haute température (350-450 °C en fonction des charges traitées). Il est particulièrement versatile mais souvent dédié à la production de distillats moyens (gazole, kérosène) de très bonne qualité en termes de teneurs en impuretés (soufre, azote) et en indice de cétane du gazole produit. Les améliorations successives du procédé ont conduit à un schéma multi-étapes comprenant un prétraitement (HDS, HDN, HDA), et une section simple ou double d'hydroconversion ; les technologies usuelles étant des réacteurs de type lits fixes contenant un ou plusieurs catalyseurs étagés.

Les catalyseurs présentent une double fonction catalytique (on parle alors de catalyse bifonctionnelle) [J1217] : un sulfure de métal de transition (NiMoS, NiWS) associé à un oxyde aux propriétés acides tel que les zéolithes ou les silice-alumines amorphes. Le premier assure l'élimination des hétéroéléments et participe à l'activation de l'hydrogène et des hydrocarbures qui



sont craqués sur les sites acides principalement de type Brønsted dans une deuxième étape du mécanisme.

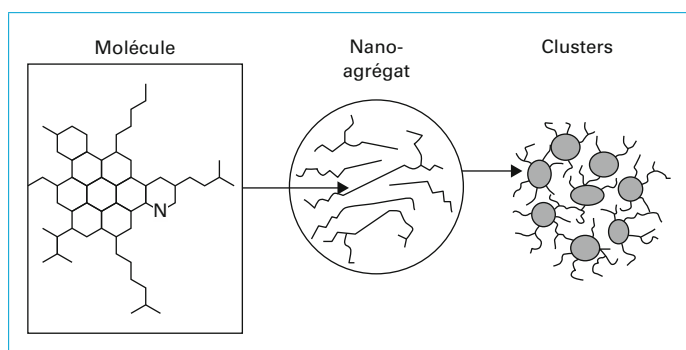
Dans le cas des charges très lourdes (résidus atmosphérique, sous vide, bruts extralourds), on utilisera des catalyseurs et technologies adaptés pour palier les problèmes principalement dus à la forte désactivation et la faible réactivité des molécules à traiter. Ainsi, dans le cas des résidus sous vide (fraction 550°+) contenant des quantités importantes d'asphaltènes (macromolécules poly-aromatiques très polaires de masse moléculaire moyenne d'environ 500-1 000 g/mol, figure 3), la texture poreuse des supports de catalyseurs (ici uniquement des alumines de transition) est ajustée afin de favoriser leur diffusion au sein de la matrice et leur accès aux sites catalytiques de surface (phase NiMoS). Outre les réactions de craquage, HDS et HDN, l'hydrocraquage des résidus doit également éliminer les métaux (Ni, V) par hydrodémétallation (HDM) présents dans les charges au sein de structures moléculaire de type porphyrines. De même, en fonction des cas, les technologies de type lits fixes seront remplacées par des réacteurs à lit dit « bouillonnant » ou encore « slurry » qui permettent d'accéder aux conversions profondes (> 90 %) de ces charges particulièrement réfractaires. Dans ce dernier cas de figure, on

maximise le contact des hydrocarbures et des sites actifs de catalyseurs en utilisant des précurseurs métalliques moléculaires solubles générant dans le milieu réactionnel des nanoparticules colloïdales finement dispersées. Ici les réactions mises en jeu sont de nature à la fois catalytique (réactions utilisant l'hydrogène) et thermique avec la formation de radicaux pour les ruptures de liaisons C-C. Mentionnons enfin que les distillats moyens ou les huiles issues de l'hydrocraquage par exemple subissent généralement un traitement dont le but est d'éliminer les paraffines linéaires longues (déparaffinage). Cette étape qui peut être réalisée par traitement sur un catalyseur bifonctionnel métal-acide (typiquement un Pt/silice-alumine ou zéolithe) et sous pression d'hydrogène permet par hydroisomérisation d'améliorer les propriétés d'écoulement à froid.

### 1.1.1.3 Reformage catalytique et isomérisation des alcanes légers (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)

Le procédé de reformage catalytique consiste à reformer les molécules de type aliphatiques linéaires ou naphténiques de la coupe naphta (6-10 atomes de C, faible indice d'octane 40-60) de la distillation atmosphérique en hydrocarbures aromatiques à haut indice





**Figure 3 – Représentation schématique d'une molécule d'asphalte et de ses différents états physico-chimiques (moléculaire, agrégats, cluster) (d'après [2])**

d'octane (95-100) [3] [J5915]. Le reformat obtenu constitue une des principales bases pour la production d'essence mais aussi une source importante de composés mono-aromatiques  $C_6-C_8$  (BTX pour benzène, toluène, xylènes) utilisés pour la synthèse de plastiques, résines, fibres synthétiques, etc. L'unité de reformage catalytique est aussi la source indispensable d'hydrogène de la raffinerie pour les unités d'hydrotraitement ce qui explique que sur les 650 raffineries dans le monde, toute sont équipées d'un « *reforming* ». Les réactions désirées qui libèrent de l'hydrogène (déshydrogénation, déshydrocyclisation) sont fortement endothermiques et équilibrées. Elles conduisent à une augmentation du nombre de moles de gaz formé et donc à préférer pour des raisons thermodynamiques des conditions de haute température (450-520 °C) et de faible ou moyenne pression (3-25 bar). L'isomérisation des n-paraffines également souhaitée est quant à elle peu dépendante des variables  $T$  et  $P$ . En revanche, les réactions indésirables (par exemple l'hydrocraquage, l'hydrodésalkylation) sont exothermiques et complètes dans les conditions du procédé et la formation de coke très favorisée étant donné les températures élevées et la forte concentration en molécules aromatiques.

Procédé relativement ancien (la première unité date de 1940 au Texas), le reformage catalytique a connu de nombreuses évolutions tant d'un point de vue technologique que sur la formulation catalytique. Ainsi différents types de procédés existent aujourd'hui (procédé semi-régénératif, régénératif continu ou encore régénératif cyclique) permettant de répondre aux différents types de demandes orientées soit carburants soit aromatiques pour la pétrochimie. Le procédé le plus performant étant le procédé régénératif continu (*Continuous Catalytic Reforming* (CCR), cf. figure 4) qui permet une production maximale d'aromatiques en gérant au mieux le cycle de vie du catalyseur. Le principe repose sur une circulation lente du catalyseur entre différents réacteurs adiabatiques (au nombre de 3 ou 4) et une section régénérative.

Les catalyseurs récents dits « bifonctionnels » sont constitués d'une phase métallique – métal noble généralement le platine (Pt) – sous forme de particules dont la taille est de l'ordre du nanomètre dispersées sur un support poreux oxyde (typiquement une alumine de transition de haute surface spécifique) dont on aura exalté l'acidité de surface par ajout d'éléments électronégatifs tel que le chlore. Les formulations se sont complexifiées progressivement faisant intervenir de nos jours en plus du platine (Pt) de nombreux éléments tels que l'étain (Sn) ou le rhénium (Re) permettant de gagner en sélectivité et stabilité.

L'isomérisation des alcanes légers permet de produire une coupe à indice d'octane amélioré (+ 8 à +16 points de RON) en réalisant l'isomérisation squelettale des paraffines linéaires  $C_5-C_6$  qui seront ensuite mélangées au « *pool essence* ». Les produits recherchés (mono- et surtout di-branchés  $C_6$  tel que le diméthylbutane) sont favorisés à basse température ce qui implique d'utiliser un catalyseur particulièrement actif. Ainsi des catalyseurs très acides hétérogènes ont été développés comme les aluminates forte-



**Figure 4 – Unité de reformage catalytique CCR (© IFPEN/ J-M Parilaud)**

ment chlorées (5-10 % de chlore) contenant du platine ou des zéolithes acides comme la mordenite associée également à du platine (Pt-HMOR). Les catalyseurs  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  sont capables de réaliser à des températures relativement modérées (environ 150 °C) l'activation et l'isomérisation des paraffines linéaires selon un mécanisme faisant intervenir des carbocations. Comme dans le cas du reformage catalytique, ces catalyseurs sont particulièrement sensibles aux impuretés qui peuvent être présentes dans les charges (eau, composés azotés basiques, soufrés, métalloïdes...).

L'indice d'octane (IO) est la mesure des propriétés d'auto-combustion (auto-allumage pour un moteur à allumage commandé). Par exemple, un IO de 98 d'un mélange signifie que ce mélange possède les mêmes propriétés de retard à l'auto-allumage que de l'iso-octane concentré à 98 % dans l'heptane.

### 1.1.2 Procédés de purifications catalytiques par hydrotraitement

Comme évoqué précédemment, l'évolution drastique des normes environnementales a conduit à une généralisation des procédés d'hydrotraitements dont l'objectif est d'éliminer les hétéroéléments indésirables tels que le soufre, l'azote, l'oxygène ou

encore les métaux (nickel, vanadium) ces derniers étant présents dans les fractions pétrolières les plus lourdes (tableau 2). Les (poly)aromatiques et les oléfines peuvent également être indésirables notamment dans les kérosènes ou certains gazoles. Sous ses différentes versions, chacune adaptée aux spécificités de la charge à traiter (essences, gazoles, distillats et résidus), les unités d'hydrotraitement constituent une part très importante du marché des catalyseurs de raffinage, la deuxième après le FCC en termes de quantité de catalyseurs utilisés (environ 200 kt/an pour un marché d'environ 1 100 M€/an). Ces réactions permettent soit de mettre aux spécifications les produits finis (depuis 2009 la teneur en soufre dans les essences et diesel ne doit pas excéder 10 ppm), soit de préparer une charge avant traitement dans une unité de conversion sensibles aux poisons (par exemple des unités de reformage et d'isomérisation).

Le principe repose sur des réactions catalytiques en présence d'hydrogène généralement à forte pression (entre 10 et 200 bar) et haute température (250-450 °C) ajustée en fonction du caractère plus ou moins réfractaire des composés à éliminer [4]. Les réactions de coupure (hydrogénolyse C-X avec X : S, N, O, figures 5a et 5b) sont exothermiques et totales dans les conditions de l'hydrotraitement, les hétéroéléments étant éliminés sous les formes  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ou encore  $\text{H}_2\text{O}$ . L'hydrogénation des aromatiques (figure 5c) est également très exothermique mais équilibrée (donc limitée) dans les conditions de l'hydrotraitement (HDT). Cette exothermicité est redoutée par les opérateurs des unités industrielles pour les risques d'emballement thermique (« runaway ») qu'ils représentent.

Le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) est récupéré dans une étape d'absorption en phase liquide contenant des amines puis oxydé en soufre élémentaire dans un procédé spécifique dit « Claus » comme nous le verrons au paragraphe 1.3. Mentionnons le cas particulier des essences de craquage catalytique pour lesquelles une hydrodésulfuration (HDS) profonde est recherchée en parallèle d'une préservation des oléfines (OHYD) de la charge qui assurent un bon indice d'octane. Dans ce cas, la sélectivité du catalyseur pour la première réaction sera la propriété la plus importante.

Pour ces procédés, on retrouve la famille des catalyseurs de type sulfures de métaux de transition dispersés sur des aluminés poreuses généralement de haute surface spécifique (100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Le métal de base est majoritairement le molybdène, plus rarement le tungstène, qui est associé à un promoteur tel que le cobalt ou le nickel. Les teneurs en métaux sont très variables en fonction

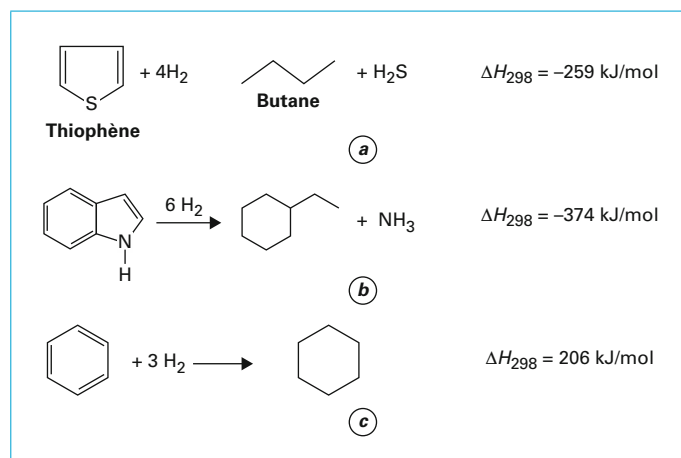


Figure 5 – Réactions de coupure et hydrogénation des aromatiques

des performances visées entre 10 et 30 % pds et au-delà pour les catalyseurs dit « massiques » qui ne contiennent que peu ou pas de support. Les phases actives de  $\text{Co(Ni)MoS}_2$  se présentent sous la forme de feuillets hexagonaux bidimensionnels de taille nanométrique dont les atomes situés sur les bords constituent les centres actifs (cf. figure 6). Ici encore, l'amélioration nécessaire et continue des performances a conduit les fabricants de catalyseurs à proposer des formulations de plus en plus optimisées notamment à l'échelle nanométrique pour améliorer les performances incluant les caractéristiques intrinsèques du support aluminique telles que les paramètres texturaux (taille de pore, surface spécifique, volume poreux).

## 1.2 Conversion du charbon et de la biomasse en carburants

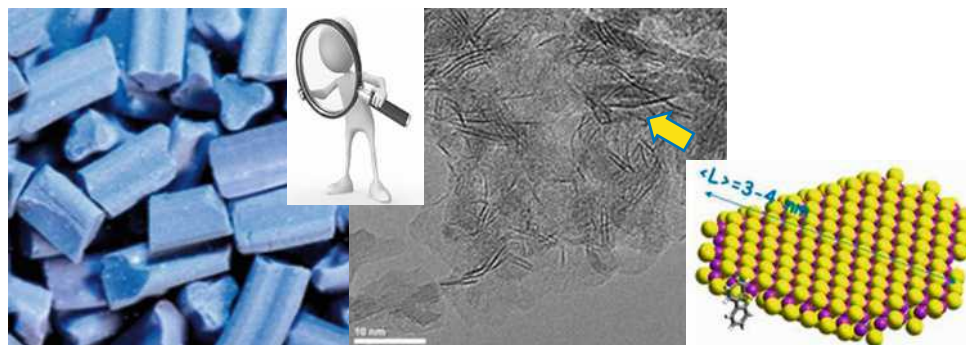
Le charbon est une source importante d'hydrocarbures pouvant être valorisés en carburant via des étapes de conversion thermique ou catalytique. Issus de la dégradation des végétaux, les charbons ont des compositions très variées en fonction de leur degré de maturation (appelé « rang »), du moins évolué (la lignite) au plus évolué (l'anthracite) avec les formes intermédiaires (sub-bitumineux, bitumineux). Par rapport aux bruts pétroliers, la valorisation des charbons en carburants est particulièrement difficile car ces derniers contiennent beaucoup moins d'hydrogène et ont des teneurs en hétéroéléments (notamment l'oxygène et l'azote) bien supérieures. Les procédés dits d'hydroliquéfaction des charbons combinent un processus thermique à haute température (430-470 °C), et pression (100-200 bar), pour la rupture des liaisons C-C et un processus catalytique pour l'activation de l'hydrogène nécessaire à son introduction dans la matrice carbonée et l'élimination des hétéro-éléments. Un solvant dit donneur d'hydrogène peut également être utilisé pour favoriser la dissolution de la charge introduite sous forme de particules de charbon broyé.

Les catalyseurs peuvent être de type solubles comme dans le cas des résidus sous vide ou dispersés sur un support et mis en œuvre dans des réacteurs à lit bouillonnant très efficaces lorsque les processus de désactivation sont très rapides. Le choix se portera sur des formulations robustes et peu onéreuses telles que la pyrite (sulfure de Fe) ou des formulations adaptées à base de  $\text{MoS}_2$ . Mentionnons également la voie gazéification, qui consiste à produire un gaz de synthèse (mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) à partir du charbon et de réaliser dans une seconde étape la synthèse Fischer-Tropsch pour produire des hydrocarbures supérieurs.

Afin de maîtriser la concentration en gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, une voie qui connaît un très fort engouement

Tableau 2 – Principales impuretés éliminées par les procédés d'hydrotraitement

| Type de coupe                   | Composés à éliminer                                                              |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Naphtha de distillation directe | Composés soufrés, composés azotés, oléfines                                      |
| Essences                        | Thiophènes, (di)benzothiophènes, sulfures, mercaptans                            |
| Kérosènes                       | Composés soufrés, aromatiques                                                    |
| Gazoles                         | Composés soufrés, composés azotés, composés oxygénés, aromatiques, oléfines, CCR |
| DSV, DAO, RSV, RA               | Composés soufrés, composés azotés, métaux (Ni, V), asphaltènes                   |



**Figure 6 – Cliché de microscopie électronique à transmission d'un catalyseur CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et représentation schématique d'un feuillet de phase active** (d'après [11])

consiste à utiliser les ressources renouvelables de type biomasse (figure 7). En effet, les hydrocarbures produits à partir des plantes et brûlés dans les moteurs thermiques ne libèrent ainsi que du carbone qui était déjà présent dans l'atmosphère et capté par les plantes. La photosynthèse produit annuellement 120 Gt de biomasse terrestre, à comparer à 7 Gt de ressources fossiles extraite, et contenant environ 50 Gt de carbone. De nos jours, la préférence en termes de matière première va à la biomasse de type lignocellulosique (dite de seconde génération) provenant par exemple de résidus forestiers ou agricoles qui ne rentrent pas en compétition avec les filières alimentaires. Hormis la voie enzymatique de transformation de la biomasse lignocellulosique en bioéthanol que nous n'aborderons pas ici, on peut citer la valorisation par pyrolyse qui permet la formation de bio-huiles, qui sont ensuite transformées en distillats moyens (kérosène, gazoles) lors d'une étape d'hydroconversion catalytique. À nouveau, s'agissant de charges contenant de fortes teneurs en hétéroéléments (principalement oxygène), les formulations catalytiques retenues sont principalement des sulfures de métaux de transition. Une autre origine de biocarburants (biodiesel) provient de ressources huileuses issues de plantes spécifiques ou d'algues et qui permettent de produire par hydrotraitement des alcanes ou des esters à longues chaînes incorporables (éventuellement après un étape d'hydro-isomérisation) à la coupe diesel à partir des triglycérides qui les composent. Enfin, et comme dans le cas du charbon, une dernière voie à l'étude, dite « indirecte », consiste à gazéifier la biomasse et convertir le gaz de synthèse obtenu en hydrocarbures par un procédé de type Fischer-Tropsch présenté au paragraphe 5.2. La biomasse est également valorisée pour produire des molécules « plateformes » (glucose, fructose, glycerol, acides organiques, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), etc.) qui servent à alimenter les procédés de synthèse en molécules biosourcées [5].

### 1.3 Élimination du soufre dans les gaz

Les différents procédés de raffinage précédemment présentés entraînent une production massive d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) gaz toxique et corrosif qu'il convient d'éliminer. Cette étape est réalisée sur le site même des raffineries au moyen du procédé catalytique « Claus » (du nom de son inventeur Carl Friedrich Claus) qui consiste à oxyder l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire S<sub>8</sub> (liquide) ou S<sub>2</sub> (gaz). Le soufre, produit de base pour la synthèse de l'acide sulfurique et d'engrais, intervient dans la fabrication de cosmétiques, médicaments ou comme additif de vulcanisation pour les élastomères (pneumatiques). Ce procédé est également utilisé pour désulfurer le gaz naturel qui peut contenir de très fortes concen-

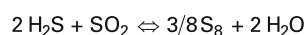
trations en H<sub>2</sub>S. Après extraction de l'H<sub>2</sub>S des gaz par une étape de lavage aux amines (méthanol-amine, diéthanol-amine), le procédé consiste en une première étape thermique de combustion suivie de la réaction catalytique de Claus proprement dite :

– combustion thermique (sans catalyseur) :



$$\Delta H_{298} = -548 \text{ kJ.mol}^{-1}, T = 1000 - 1200^\circ\text{C}$$

– réaction de Claus :



$$\Delta H_{298} = -146 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad T = 200 - 280^\circ\text{C}$$

Les catalyseurs utilisés dans ce procédé sont à base de bauxite et de différentes sortes d'alumines activées (haute surface spécifique) promues par l'oxyde de titane sous forme d'extrudés cylindriques et de sphères.

## 2. Catalyse hétérogène dans l'industrie de la pétrochimie et de la chimie

Les industries pétrochimiques produisent les grands intermédiaires (parfois appelés aussi produits de « commodité ») tels que les oléfines, les aromatiques, le méthanol ou encore l'ammoniac pour alimenter les industries chimiques de spécialités pour la production de plastiques, résines, engrais, fibres textiles... Les deux principaux procédés pétrochimiques sont le vapocraquage de gaz naturel ou de naphta (craquage à haute température en présence de vapeur d'eau) et le reformage pétrochimique du naphta évoqué précédemment. De par la grande variété de fonctions chimiques produites, de nombreuses réactions catalytiques sont nécessaires pour obtenir les molécules désirées et les puretés ciblées.

### 2.1 Hydrogénations

La réaction d'hydrogénation, découverte par Paul Sabatier en 1897 (prix Nobel de chimie en 1912), consiste à additionner une ou plusieurs molécules d'hydrogène sur des hydrocarbures insaturés. Ainsi, à titre d'exemple les composés polyinsaturés (diolé-



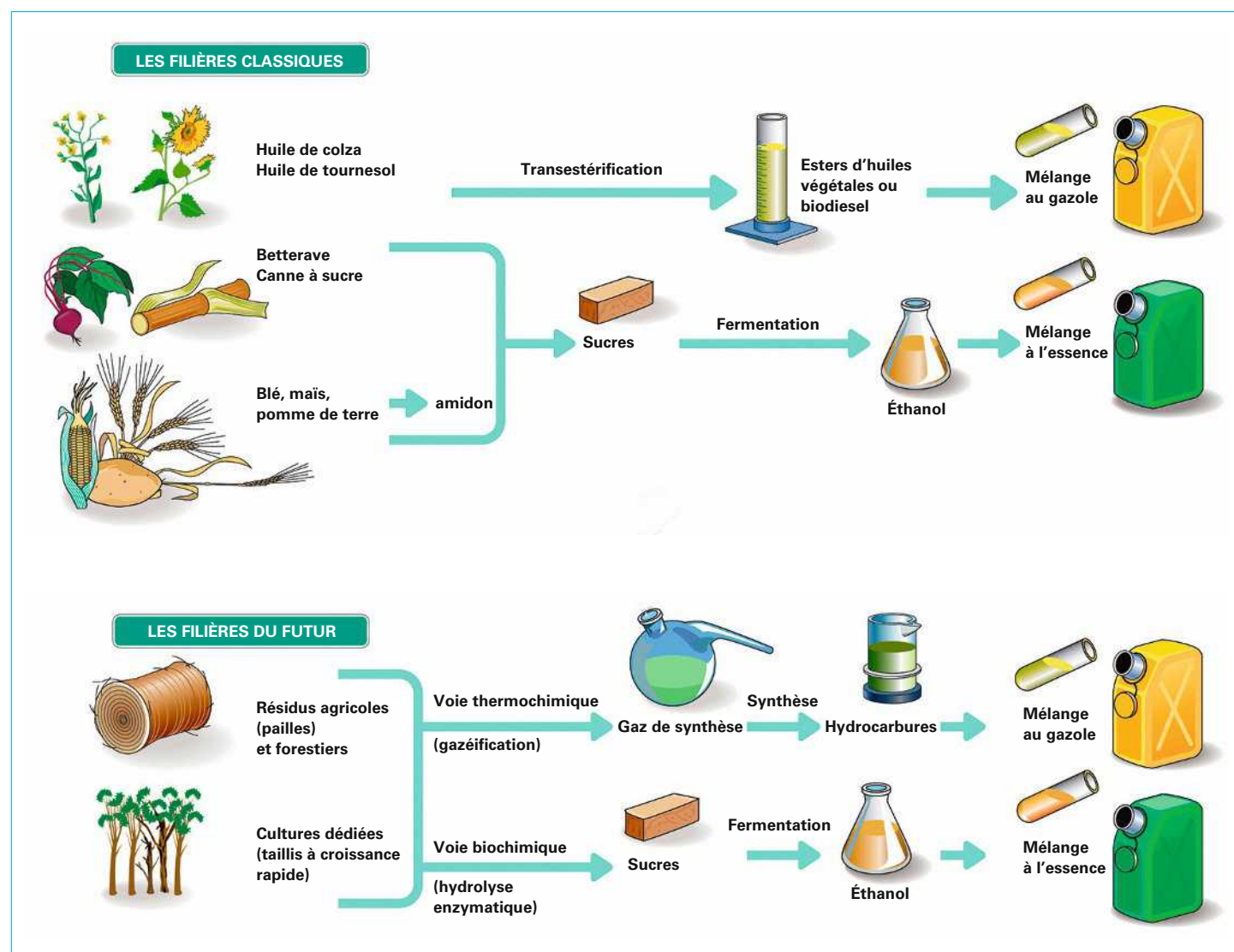


Figure 7 – Principales filières de production de biocarburants en Europe (© IFPEN)

fines, acétyléniques) que l'on trouve dans les différents effluents du vapocraqueur (coupes  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5^+$  essences) doivent être éliminés avant leur utilisation comme mono- ou copolymères pour les unités de polymérisation ou encore comme carburant, produits soumis à des spécifications drastiques [J5500]. Pour se faire, on réalise une étape d'hydrogénation catalytique en présence d'un catalyseur à base de métal noble (souvent le palladium (Pd), seul ou associé à un second métal) ou du groupe VIII comme le nickel (Ni) en fonction des charges à traiter. Les conditions opératoires sont ajustées sur les critères thermodynamiques (faible température car réaction exothermique et forte pression car diminution du nombre de moles de gaz). Les produits de première hydrogénation étant recherchés (oléfines) on parlera alors d'hydrogénations sélectives. Dans certains cas l'hydrogénation totale peut être souhaitée comme pour l'élimination du benzène dans les reformats ou d'autres molécules aromatiques dans les kérosènes/gazoles ou encore les solvants comme le white spirit (cas « raffinage »). Ces réactions se caractérisant par une forte exothermie (la conversion de 1 % poids de benzène induit une augmentation de température de 8 °C), des solutions

technologiques ont été apportées pour maîtriser ce phénomène. Ainsi, les mises en œuvre en phase liquide majoritaire sont préférées quand cela est possible ainsi que des réacteurs de type échangeur tubulaire permettant un meilleur contrôle de la température. Mentionnons également que d'un point de vue génie chimique, les quantités d'hydrogène injectées étant faibles par rapport à la charge, l'obtention de bons mélanges liquide/gaz est cruciale et a conduit au développement de systèmes de distribution (plateaux distributeurs en tête des réacteurs) particulièrement sophistiqués.

Les réactions d'hydrogénations sont également extrêmement nombreuses dans le domaine de la chimie fine, pharmaceutique ou dans l'industrie alimentaire (cas des corps gras, huiles) sur des substrats variés tels que les cétones ou aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  insaturés, des nitriles, imines, oximes, les acides carboxyliques, les aromatiques substitués ou encore les hétérocycliques... Les catalyseurs utilisés dans ces applications sont généralement à base de Ni ou de métaux nobles (Pd, Pt) déposés sur des supports de la famille des oxydes, des carbones ou encore sous forme d'alliage massique (catalyseurs de Raney). La sélectivité d'hydrogénation

vis-à-vis des différentes fonctions chimiques (par exemple entre une insaturation C=C et C=O) est la propriété recherchée.

## 2.2 Déshydrogénations

La réaction inverse de l'hydrogénation consiste à produire le même produit mono-insaturé (oléfines) mais à partir d'alcane. Ainsi, pour augmenter la production de propène ou de butènes, insuffisante par les seuls procédés pétrochimiques (vapocraquage, FCC pétrochimique), on a recours à la déshydrogénation catalytique dans des conditions opératoires symétriques à celle de l'hydrogénation (haute température 500-600 °C et basse pression). Dans le cas de la production de paraffines longues en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> utilisées pour la production des LAB (bases pour détergents, *Linear Alkyl Benzene*), l'équilibre thermodynamique étant moins défavorable on pourra travailler à plus basse température, typiquement 400-450 °C. Étant donné les conditions très sévères entraînant une désactivation rapide du catalyseur, des solutions technologiques ont été développées pour minimiser ce phénomène (lit circulant ou fluidisé, réacteurs échangeurs isothermes...). Le catalyseur généralement retenu est très proche d'un catalyseur de type reformage catalytique (Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). On évitera en revanche l'ajout d'élément qui génère une acidité de surface ce qui accentuerait ici la désactivation du catalyseur qui est purement monofonctionnel métallique. De nombreuses formulations ont été développées pour améliorer la stabilité des performances des solides comme l'ajout d'éléments à faible électronégativité tels que les alcalins ou alcalino-terreux. Des catalyseurs à base de d'oxyde de chrome ont également été utilisés ou encore des éléments à valences multiples tel que le V ou le Mo dans la version oxydante de la déshydrogénation (en présence d'oxygène comme extracteur de dihydrogène) sans toutefois atteindre les performances d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le catalyseur est régénéré fréquemment ce qui conduit à terme à une désactivation irréversible par frittage du support notamment entraînant une perte de sa surface spécifique. Enfin, citons également la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène lui-même produit par alkylation du benzène par l'éthylène qui consomme environ la moitié de la production mondiale en benzène.

## 2.3 Transformation des aromatiques BTX

Les aromatiques BTX (benzène, toluène et xylènes) auxquels il faut rajouter l'éthylbenzène (EB) sont produits essentiellement par le reformage catalytique (reformat) et dans une moindre mesure par le vapocraquage (essence de pyrolyse). L'enjeu consiste ici à maximiser la production des composés les plus recherchés par un ensemble complexe d'enchaînements d'unités de séparation et de transformation :

- conversion du toluène en benzène et C<sub>8</sub> aromatiques par disproportionation (figure 8a), déalkylation (figure 8b) et transalkylation (figure 8c) ;
- isomérisation des xylènes (figure 8d) et de l'éthylbenzène (figure 8e).

L'orthoxylène transformé en anhydride phthalique sert à la production de plastifiants et de résines alors que le paraxylène est utilisé pour la préparation de fibres et films synthétiques et de résines polyesters (PET) via l'acide téréphthalique. La production de ces deux isomères dépasse aujourd'hui les 40 Mt à l'échelle mondiale (dont 30 Mt pour le paraxylène). Après séparation du paraxylène aujourd'hui réalisée par adsorption sélective sur tamis moléculaire (zéolithe), le mélange résiduel de C<sub>8</sub> aromatiques est isomérisé sur un solide acide de la famille des zéolithes (par exemple la mordenite) auquel on a ajouté une fonction hydro/déshydrogénante métallique (Pt). Les conditions opératoires typiques sont  $T = 370 - 430$  °C et  $P = 7 - 15$  bar [J6175].

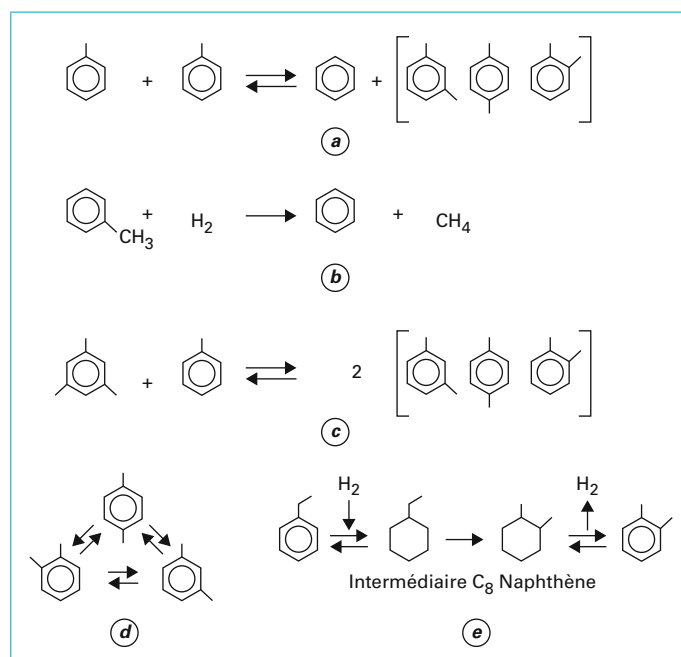


Figure 8 – Conversion du toluène en benzène et C<sub>8</sub> aromatiques et isomérisation des xylènes et de l'éthylbenzène

## 2.4 Réactions d'oxydation catalytique sélective des hydrocarbures légers

Ces réactions sont d'une grande importance technologique car elles sont à l'origine de la production d'un quart des molécules les plus courantes utilisées pour la fabrication de liquides réfrigérants, d'additifs pour lubrifiants, de caoutchoucs, de fibres synthétiques, et de plastiques. Le substrat organique subit une oxydation sélective ou « ménagée », par opposition à l'oxydation totale qui est recherchée lorsque la réaction a pour objet soit d'améliorer la combustion des hydrocarbures (production d'énergie), soit d'éliminer ou de diminuer les polluants industriels et automobiles.

Les catalyseurs d'oxydation sélective sont des oxydes de métaux de transition non supportés, à l'exception du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé dans la production d'oxyde d'éthylène par oxydation de l'éthylène. Les catalyseurs industriels contiennent toujours plusieurs oxydes, formant des oxydes mixtes de type spinelle ou solution solide. La présence de plusieurs métaux assure au catalyseur des fonctions multiples permettant d'accomplir en une seule étape formelle une succession de réactions complexes. Les catalyseurs les plus cités sont : Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCoBiMoO<sub>x</sub>, USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>. Les catalyseurs d'oxydation totale, utilisés pour la combustion catalytique et pour la réduction des gaz polluants, industriels et automobiles, sont essentiellement à base de métaux nobles (Pd, Pt, Rh).

Généralement dans l'industrie, les réactions d'oxydation catalytique sont réalisées en phase gaz, un mélange d'hydrocarbure et d'hydrogène traversant un lit de grains de catalyseur à température élevée. Les réactions d'oxydation étant fortement exothermiques, il est nécessaire d'assurer un bon transfert de chaleur afin d'éviter l'emballement de la réaction. Les réacteurs multitubulaires à lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé, les réacteurs en nid-d'abeilles permettent un bon fonctionnement du procédé. Les difficultés techniques résident dans le traitement de grands volumes gazeux et dans l'obligation que le mélange gazeux entre en contact intime avec le catalyseur sans baisse de pression (perte de

charge). Les grains des catalyseurs industriels sont sous forme de pastille, de cylindre ou de bille et sont soumis dans le réacteur à de fortes contraintes thermiques et mécaniques, qui peuvent provoquer leur endommagement. Les catalyseurs industriels doivent donc montrer une excellente résistance chimique et mécanique.

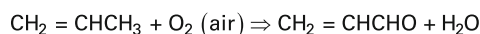
Les réactions d'oxydation ménagée, thermodynamiquement favorisées et fortement exothermiques sont en compétition avec l'oxydation totale de l'hydrocarbure qui est plus favorable et plus fortement exothermique. Pour limiter l'oxydation totale de l'hydrocarbure, le catalyseur doit favoriser la cinétique de formation du composé partiellement oxydé. Il faut isoler le produit de l'oxydation partielle avant sa dégradation par oxydation totale, le catalyseur devant ainsi contrôler les vitesses relatives des différentes réactions consécutives. Comme indiqué précédemment, les réactions d'oxydation étant très fortement exothermiques, il est nécessaire de contrôler la température du réacteur et d'éviter les points chauds dans le lit du catalyseur. Dans les unités industrielles, cela est réalisé en limitant le taux de conversion de la réaction par passe et en utilisant des réacteurs multitubulaires.

L'oxydation ménagée des composés organiques nécessite, dans une première étape, la rupture d'une ou plusieurs liaisons C-H, la liaison la plus faible étant préférentiellement mise en jeu. Un catalyseur sélectif doit pouvoir orienter cette première étape et ainsi activer une liaison déterminée dans le substrat organique. L'insertion d'oxygène dans cet intermédiaire produira l'aldéhyde, la cétone, l'acide carboxylique correspondant. Ce sont les ions oxygène de structure du catalyseur qui participent à cette insertion. Cet arrachement d'un ion  $O^{2-}$  du réseau oxyde réduit le catalyseur. L'état initial d'oxydation est rétabli par réaction avec les espèces de surface formées par réaction avec l'oxygène de la phase gaz. Il est considéré que les ions oxygène du catalyseur sont nucléophiles et sont insérés dans le substrat organique activé par réaction nucléophile. Les espèces oxygène adsorbées telles que  $O^{2-}$ ,  $O^-$  sont électrophiles et donnent lieu à une oxydation totale. La réaction d'oxydation ménagée obéit à un mécanisme redox (mécanisme de Mars et van Krevelen) par lequel l'oxyde est réduit par le substrat organique (étape lente de la réaction) puis réoxydé par l'oxygène adsorbé.

La mobilité et la réactivité des ions oxygène du réseau solide (ou de « structure ») dépendent de leurs positions cristallographiques et de la présence de défaut ou de joints de grain. Ces paramètres ont une forte influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs d'oxydation.

### 2.4.1 Oxydation du propène en acroléine

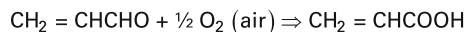
L'acroléine sert à la production de polymères acryliques (à partir de l'acide acrylique) et de méthionine (pour l'alimentation animale). L'oxydation ménagée du propène forme l'acroléine avec une sélectivité voisine de 70 % :



L'oxydation catalytique en phase vapeur à 330-370 °C est effectuée dans un réacteur multitubulaire (plus de 10 000 tubes) à lit fixe opérant à pression atmosphérique en présence d'air et à des temps de contact très faible (1-3 s). Au mélange propène-air est ajoutée de la vapeur d'eau comme diluant afin de supprimer la formation d'un mélange inflammable. La réaction est très fortement exothermique et se forment des produits secondaires d'oxydation tels que l'acide acrylique, l'acétaldéhyde, l'acide acétique et des oxydes de carbone. Les effluents sont refroidis puis les différents constituants séparés par distillation. Le mélange acroléine-eau subit une nouvelle distillation pour éliminer l'eau et obtenir l'acroléine pure.

Les catalyseurs industriels à base de molybdate de bismuth –  $Bi_2(MoO_4)_3$  – ont aujourd'hui des formulations complexes faisant

intervenir de nombreux éléments tels que Co, Ni, Fe, Mg, Na, qui ont pour effet d'augmenter substantiellement les performances du catalyseur (85-90 % de rendement en acroléine). L'acroléine est principalement transformée en acide acrylique suivant la réaction à une température plus douce (230-310 °C) :



Les catalyseurs employés sont généralement des polyoxométallates ou hétéropolyacides (à base de  $PMo_{12}O_{40}$ ) dopés (Cu, Sb) supportés sur silice

### 2.4.2 Oxydation du butane en anhydride maléique

L'anhydride maléique  $C_4H_2O_3$  est utilisé pour la fabrication de polymères (matière plastique type polyester), d'additifs pour les huiles, d'émulsifiants pour détergents. Dans les années 1980, le procédé basé sur l'oxydation ménagée du benzène a été remplacé par l'oxydation catalytique du butane. Les catalyseurs industriels sont du type  $(VO)_2P_2O_7$ . La réaction est effectuée à 370-430 °C dans un réacteur multitubulaire à lit fixe ce qui assure une bonne stabilité des performances du catalyseur au cours du temps. Ce type de réacteur nécessite une composition du mélange réactionnel inférieure à celle correspondant à la limite d'inflammabilité. L'utilisation de l'air comme oxydant conduit à de fortes dilutions dans le réacteur et à un coût élevé pour le pompage de fortes quantités d'azote. Afin de réduire la quantité de gaz inerte certains procédés mettent en œuvre un réacteur à lit fluidisé. Le butane pur entre en contact avec le catalyseur en suspension dans un réacteur tubulaire. Le butane est alors oxydé par l'oxygène du réseau de VPO. Le catalyseur est entraîné par le flux gazeux dans un régénérateur où il est réoxydé et ensuite réinjecté dans le réacteur. Le procédé à lit fluidisé nécessite un solide très résistant à l'attrition.

Le catalyseur VPO est préparé par réduction de  $V_2O_5$  par un alcool. En présence d'acide phosphorique, il se forme  $(VO)_2H_4P_2O_9$  qui après traitement thermique dans un mélange air-butane conduit au catalyseur VPO. Les catalyseurs industriels contiennent un léger excès de phosphore (P/V = 1,1/1) permettant ainsi de stabiliser les ions vanadium à leur état d'oxydation +IV.

### 2.4.3 Époxydation de l'éthylène

Industriellement l'oxyde d'éthylène est obtenu par oxydation sélective de l'éthylène sur catalyseurs argent métallique supporté sur alumine non poreuse ( $\alpha-Al_2O_3$ ).  $C_2H_4O$  est utilisé pour la fabrication d'éthylène glycol (liquide réfrigérant). Le procédé industriel met en œuvre un réacteur multitubulaire à lit fixe avec recirculation des réactifs non convertis. La réaction est effectuée à 220-240 °C sous une pression de 20 à 30 bar. L'oxygène pur est utilisé avec un rapport molaire  $O_2/C_2H_4$  0,2-0,3. Le catalyseur Ag supporté sur alumine est sous forme de particules de 10 à 20 mm de diamètre. Le catalyseur contient environ 10 % en masse d'argent (Ag) auquel est ajouté 0,05 % de promoteurs tels que Cs. Le catalyseur est préparé par imprégnation d'une alumine  $\alpha$ , de surface spécifique  $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , par une solution de sel d'argent et de l'alcalin, suivie d'un séchage et d'un traitement thermique sous vide à 500 °C. La réaction d'époxydation est accompagnée d'une réaction d'oxydation totale. Une faible quantité d'un composé chloré est ajoutée à la charge, ce qui améliore la sélectivité en oxyde d'éthylène. Le dosage du chlore lié à la surface de l'argent est critique, car un excès de chlore empoisonne totalement le catalyseur. La présence d'atomes de chlore à la surface du catalyseur Ag rend sa surface chargée positivement et donc l'oxygène lié plus électrophile, et par conséquent plus sélectif pour la formation d'oxyde d'éthylène. En revanche, l'oxygène lié aux atomes d'Ag métallique est nucléophile donc favorable à l'oxydation totale.

### 2.4.4 Oxydation du propène en présence d'ammoniac (ammonoxydation)

L'utilisation principale de l'acrylonitrile est la fabrication de fibres acryliques, de caoutchouc synthétique acrylonitrile-butadiène-styrène et styrène-acrylonitrile. L'acrylonitrile est produit par la réaction catalytique de l'ammoniac sur le propène en présence d'oxygène. Un pourcentage de 80 à 90 % de la production mondiale d'acrylonitrile est obtenue par le procédé BP Sohio basé sur l'ammonoxydation du propène à 400-500 °C en présence de catalyseurs complexes contenant au moins deux oxydes,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{MoO}_3$  et  $\text{UO}_3\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Le procédé BP met en œuvre un réacteur à lit fluidisé de diamètre allant jusqu'à 10 m et pouvant contenir jusqu'à 75 t de catalyseur. La durée de vie du catalyseur dans le réacteur est d'environ 1 an. Le catalyseur est constitué d'un support de silice sur lequel est déposé la phase active molybdate de bismuth. Pour assurer une bonne fluidisation du catalyseur le diamètre des grains est de 10 à 20  $\mu\text{m}$ .

Cette technologie permet d'obtenir des conversions proches de 98 % par passage du mélange réactionnel dans le réacteur. En plus de l'acrylonitrile, il se forme également de l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) utilisé comme solvant industriel et de l'acide cyanhydrique (HCN) utilisé pour la fabrication du méthacrylate de méthyle. L'acrylonitrile sert aussi à la fabrication de l'adiponitrile (Nylon66), de résines (plastiques pour l'industrie automobile), de fibres acryliques et élastomères (plastiques pour appareils électroménagers, fibres pour tapis).

Autour l'année 1998, un procédé basé sur l'ammonoxydation du propane sur catalyseur de type  $\text{VSb}_{3,5}\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  a été développé. La réaction nécessite des températures plus élevées que dans le cas du propène (> 500 °C). La première étape serait la dés-hydrogénation du propane en propène.

## 3. Chimie minérale (production d'ammoniac, d'acides nitrique et sulfurique)

L'industrie « minérale » a considérablement bénéficié du développement de la catalyse hétérogène pour augmenter sa productivité et son efficacité dans la fabrication de matières premières essentielles à notre société. L'industrie chimique dispose aujourd'hui de procédés catalytiques hétérogènes pour la fabrication d'ammoniac, d'acide nitrique, d'acide sulfurique qui trouvent de nombreuses applications dans les industries pétrolières, des engrais, et de spécialité des composés organiques.

### 3.1 Synthèse de l'ammoniac

Environ 80 % de la production de  $\text{NH}_3$  (120 Mt/an) sert à la fabrication d'engrais (sulfate et nitrate d'ammonium) et 10 % à la production d'acide nitrique ou encore de nylon (7 %). En présence d'un catalyseur, les molécules d'azote et d'hydrogène sont dissociées par adsorption sur la surface du solide [J6135]. Il en résulte une concentration superficielle d'atomes N et H adsorbés, lesquels par interaction produisent  $\text{NH}_3$ . Les sites actifs de la surface du catalyseur (Fe, Ru) facilitent la rupture des liaisons N-N et H-H ce qui diminue l'énergie d'activation de formation de  $\text{NH}_3$  et conduit à une vitesse de réaction relativement grande même à température modérée. Les très nombreuses études réalisées sur cette réaction ont permis de rationaliser précisément le méca-

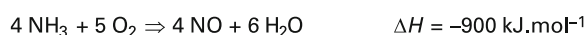
nisme et les caractéristiques optimales des catalyseurs. Ainsi, l'effet de la taille des particules de fer (Fe) et des faces cristallographiques exposées sur les performances a clairement été mis en évidence.

Aujourd'hui l'ammoniac est produit par le procédé Haber-Bosch (prix Nobel 1918) qui met en œuvre un catalyseur à base de Fe promu par l'hydroxyde de potassium. Le réacteur à lit fixe est constitué d'une série de lits de catalyseur séparés par des réfrigérants afin de mieux contrôler la température de la réaction qui est comprise entre 400 et 500 °C. La pression du mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (25 %  $\text{N}_2$  et 75 %  $\text{H}_2$ ) dans le réacteur est de 150 à 200 bar. L'ammoniac présent dans les effluents sortant du réacteur est condensé et le mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  non converti est réinjecté dans le réacteur. La conversion par passe est de 15 %, la conversion totale des réactifs atteignant 98 %.

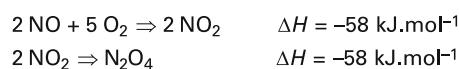
### 3.2 Synthèse de l'acide nitrique

Actuellement, l'acide nitrique est fabriqué uniquement par un procédé catalytique qui consiste à oxyder l'ammoniac de synthèse sur des métaux nobles [J6085]. Le procédé industriel consiste à envoyer sur une toile métallique de composition 90 % Pt et 10 % Rh, qui est le catalyseur d'oxydation, un mélange gazeux constitué de 10 % de  $\text{NH}_3$  et 90 % d'air. La pression dans le réacteur est de 4 à 10 bar. Le mélange gazeux traverse à une très grande vitesse spatiale une série de toiles Pt-Rh sur lesquelles l'ammoniac est oxydé en oxyde nitrique. Le temps de contact des réactifs avec le catalyseur est de quelques fractions de secondes et la forte exothermicité de la réaction d'oxydation maintient au rouge vif les toiles métalliques. La température de réaction est de 700 à 950 °C. En traversant les colonnes de refroidissement, l'oxyde nitrique formé est oxydé spontanément en  $\text{NO}_2$ . L'emploi d'oxygène permet d'obtenir des flux gazeux plus concentrés en peroxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) qui est liquéfié par compression. L'acide nitrique plus ou moins concentré est alors obtenu par une réaction, en phase liquide dans un autoclave, du peroxyde d'azote avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Trois étapes successives interviennent dans la synthèse de l'acide nitrique, seule l'étape d'oxydation de l'ammoniac étant catalytique :

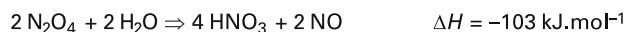
– oxydation de l'ammoniac



– oxydation de l'oxyde d'azote



– adsorption dans l'eau



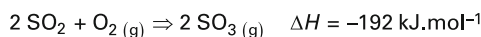
### 3.3 Synthèse de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique entre dans la fabrication des engrais et sert à l'élaboration de nombreux produits tels que les plastiques, les peintures, les colorants. L'industrie du raffinage, la pétrochimie utilisent de grandes quantités d'acide sulfurique comme catalyseur acide dans des procédés catalytiques tels que l'alkylation de l'isobutane pour produire des essences à haut indice d'octane ou l'alkylation du benzène pour produire des détergents de type alkylbenzènes linéaires sulfonés [J6095]. La production annuelle est d'environ 200 Mt.

L'industrie de l'acide sulfurique a pu se développer grâce à la catalyse hétérogène.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est actuellement produit par le procédé de contact deux étapes :



– une étape catalytique qui consiste à oxyder le gaz sulfureux  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  :



Elle est réalisée à 400-450 °C sous faible pression (1-2 bar) sur catalyseur  $\text{V}_2\text{O}_5$  déposé sur céramique et promu par du potassium ;

– une seconde étape non catalytique de production de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :



Le procédé industriel de contact consiste donc à envoyer un mélange vapeur de soufre et d'air (avec un excès d'air) dans un four maintenu à 350 °C. Le  $\text{SO}_2$  formé et l'air résiduel traversent alors le réacteur contenant plusieurs lits de catalyseur, séparés par un système de refroidissement permettant de dissiper la chaleur dégagée par l'oxydation de  $\text{SO}_2$ , qui est une réaction fortement exothermique. Le catalyseur  $\text{V}_2\text{O}_5$  déposé sur céramique est constitué de pastilles cylindriques de 8 mm de diamètre et de 12 mm de longueur (voir [J4030]). Le réacteur à lits fixes est un cylindre de 8 m de diamètre et de 0,6 m de hauteur. La conversion de  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ne se fait pas par simple addition de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{SO}_3$ , car la réaction ne peut être contrôlée, mais par dissolution de  $\text{SO}_3$  dans l'acide sulfurique ce qui produit l'oléum. Le traitement de l'oléum par l'eau produira l'acide sulfurique concentré.

## 4. Dépollution automobile

La catalyse de dépollution de sources mobiles (véhicules) ou stationnaires (centrales, incinérateurs, brûleurs) a connu de spectaculaires progrès depuis les années 1970. Le développement de systèmes de post-traitement permet de réduire les émissions de  $\text{NO}_x$ , CO et COV (composés organiques volatiles) et de particules, aujourd'hui réglementées par la norme EURO6. Ainsi, le déploiement relativement rapide des pots catalytiques a permis une réduction de 90 % des émissions polluantes. Chaque motorisation dispose aujourd'hui de solutions dédiées à l'image de la catalyse dite 3 voies pour les moteurs à essence ainsi que la réduction des oxydes d'azote et l'oxydation des suies pour les moteurs diesel.

Les effluents générés par les deux types de moteurs diffèrent notablement sur leur composition et en particulier en raison du ratio air/carburant introduit dans le moteur. Ce dernier est supérieur pour les moteurs diesel pour lequel la ligne d'échappement fonctionnera en milieu oxydant et à une température plus faible.

Dans le cas des moteurs essence, les réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures (HC) (en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) et de réduction des  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  en  $\text{N}_2$ ) sont assurées par des phases métalliques (Pt/Pd, Rh respectivement) déposées sur des supports de type monolithiques (cordierite = silico-aluminate de Mg) préalablement enduits d'une couche (« washcoat ») d'alumine stabilisée par des terres rares ou alcalino-terreux (Ba, La) et un accepteur/donneur d'oxygène ( $\text{CeO}_2$  éventuellement en mélange avec du Zr).

Dans le cas des moteurs diesel, les réactions à promouvoir sont l'oxydation des hydrocarbures et du CO, la réduction des  $\text{NO}_x$  (difficile dans un environnement oxydant) et enfin l'oxydation des suies. Les deux premières réactions sont réalisées comme précédemment sur des métaux nobles par le catalyseur d'oxydation du diesel (DOC, Pt/Pd). La difficulté majeure réside dans la réduction des  $\text{NO}_x$  dans un mélange à caractère fortement oxydant. Plusieurs technologies ont fait l'objet d'études pour résoudre ce challenge scientifique : la décomposition catalytique du NO, le stockage des  $\text{NO}_x$  (NSR pour  $\text{NO}_x$  Storage Reduction), la réduction sélective des  $\text{NO}_x$  en présence d'hydrocarbures (HC-SCR) ou d'urée (urée-SCR). Proposée par Toyota le NSR consiste à utiliser du carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) qui stocke les  $\text{NO}_x$  en condition « pauvre » (sur-stœchiométrie air/fuel) sous forme de nitrates de

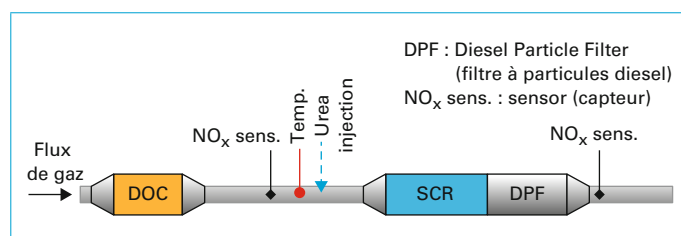
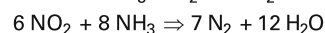
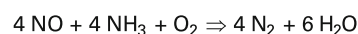


Figure 9 – Ligne de post-traitement de moteurs diesel (d'après [6])

barium et les relargue en condition « riche » via une injection additionnelle d'hydrocarbure rendant le mélange plus réducteur, pour être réduits par le rhodium. La voie SCR qui connaît un fort intérêt consiste à injecter des hydrocarbures (HC-SCR) ou de l'ammoniac par décomposition d'une solution aqueuse d'urée (« Adblue® » pour le  $\text{NH}_3$ -SCR, figure 9). Dans le premier cas, on utilise généralement un catalyseur contenant un métal du groupe VIII déposé sur une zéolithe (par exemple Cu/ZSM5). Pour le  $\text{NH}_3$ -SCR le pentaoxyde de vanadium supporté est préféré, les réactions globales s'écrivent alors :



Cette solution est également utilisée dans le cas des unités de combustion stationnaires. L'oxydation des suies est quant à elle réalisée sur le filtre à particule (monolithe au design spécifique) recouvert d'un « washcoat » d'alumine contenant également un métal noble (Pt) [BM2508] [BM2509].

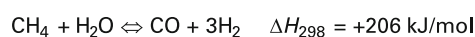
## 5. Production et conversion d'hydrogène et de gaz de synthèse

L'hydrogène produit essentiellement à partir du gaz naturel (méthane) est indispensable à de nombreuses applications comme la synthèse de l'ammoniac qui consomme 50 % de la production suivi par le secteur du raffinage (35 %). Il est aussi utilisé en combinaison avec le monoxyde de carbone pour la synthèse du méthanol et d'hydrocarbures liquides.

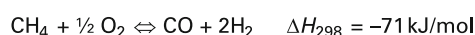
### 5.1 Production de l'hydrogène et du gaz de synthèse

À partir d'une source hydrocarbonée, l'hydrogène et le gaz de synthèse sont produits par catalyse principalement par vaporeformage ou reformage à la vapeur [J6368] [J5480], par oxydation partielle POX (*Partial OXydation*) en version thermique, catalytique ou mixte associant les deux voies précédentes (reformage autotherme ATR). Le vaporeformage consiste à transformer les hydrocarbures (méthane ou naphta) en gaz de synthèse (mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel. La réaction très endothermique est réalisée à très haute température (840-950 °C) et à pression modérée (20 à 30 bar) :

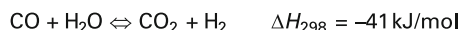
– vaporeformage du méthane :



– oxydation partielle du méthane :



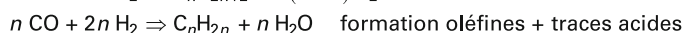
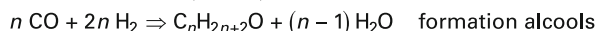
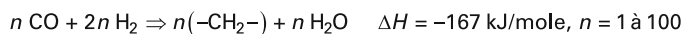
Étant donné les températures extrêmement élevées, les catalyseurs devront résister à la formation de coke et au phénomène de frittage. De nombreux dopants sont ajoutés tels que les alcalin/alcalino-terreux (Ca, Mg) à la formulation Ni/alumine. La nature de l'alumine est également optimisée pour limiter son acidité de surface et stabiliser la phase métallique permettant en définitive des durées de cycle de plusieurs années. En raison des différents équilibres mis en jeu, les effluents contiennent également du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau ainsi que des hydrocarbures résiduels. Des étapes de purification sont donc nécessaires avant de pouvoir utiliser soit l' $H_2$  soit le mélange  $CO+H_2$  à la stœchiométrie souhaitée. La première est la réaction équilibrée de WGS (*Water Gas Shift* ou réaction du gaz à l'eau) qui permet de convertir le CO en  $CO_2$  selon :



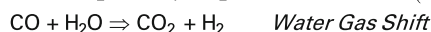
La réaction exothermique est réalisée en deux étapes à haute (350-400 °C) et basse (200-250 °C) température sur des catalyseurs Fe-Cr massique et Cu-Zn/ $Al_2O_3$  respectivement. À l'issue de ces deux étapes, la teneur résiduelle en CO de l'ordre de 0,2-0,5 % est toujours trop élevée pour une utilisation en synthèse de l'ammoniac (< 5 ppm) ou dans une pile à combustible (< 10 ppm). La purification finale qui permet d'atteindre ces spécifications est réalisée par séparation du  $CO_2$  et de l'eau et méthanation du CO résiduel sur des catalyseurs Ni/ $Al_2O_3$ .

## 5.2 Synthèse Fischer-Tropsch vers carburants ou alcools

La synthèse Fischer-Tropsch (FTS) du nom de ses inventeurs dans les années 1920, permet de convertir le gaz de synthèse en hydrocarbures supérieurs, typiquement des distillats moyens et des cires [7]. La réaction est une polymérisation fortement exothermique (-167 kJ/mol) et se caractérise également par la formation d'une mole d'eau par mole de CO converti ou 1,3 kg d'eau/kg d'hydrocarbures formés. Les produits issus de la réaction couvrent une large gamme de poids moléculaires et de familles chimiques (composés oxygénés, oléfines, paraffines) du fait d'un mécanisme de polymérisation non sélective (distribution de type Anderson-Schulz-Flory) :



Les réactions non désirées sont :



Le processus de croissance de chaîne est caractérisé par un facteur de probabilité  $\alpha$  qui détermine la sélectivité en produits (figure 10). Plus ce coefficient est élevé plus la longueur de la chaîne paraffinique sera importante.

La coupe gazole est en particulier de très bonne qualité avec un indice de cétane élevé même si une étape d'hydro-isomérisation est nécessaire pour améliorer ses propriétés d'écoulement à froid. On notera également l'absence d'aromatiques et de soufre celui-ci étant éliminé lors de la purification poussée du gaz de synthèse en amont. Deux types de technologie GTL (*Gaz To Liquids*) existent : les lits fixes en réacteurs multitubulaires et le réacteur dit en « colonne à bulles » (ou « *slurry* »). Malgré une complexité technologique supérieure, cette dernière offre de nombreux avantages notamment en raison du meilleur contrôle des échanges de chaleur qu'elle permet d'atteindre, une possibilité d'ajouter/soutirer du catalyseur pour maîtriser la désactivation et enfin une faible perte de charge. Dans ce cas, le catalyseur est sous forme de

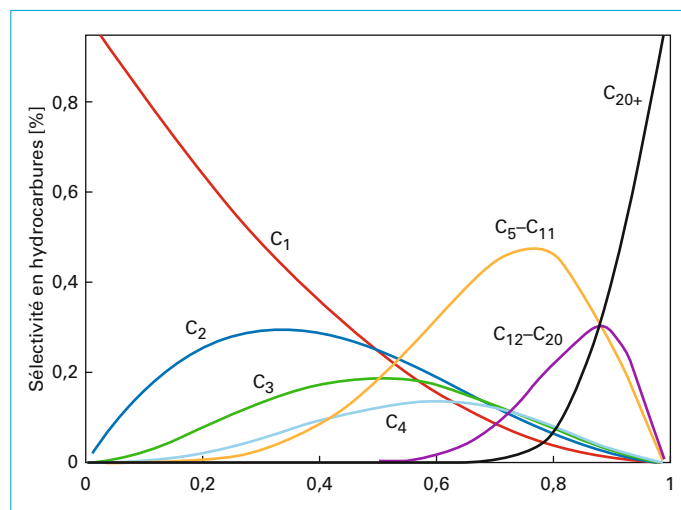


Figure 10 – Sélectivité en hydrocarbures (nombre de carbone) en fonction du facteur de probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$

poudre fine d'environ 100  $\mu\text{m}$  ce qui permet également de limiter au maximum les problèmes liés aux limitations de transfert de matière dans sa porosité. Deux types de catalyseurs se sont imposés l'un à base de fer pour les charges de rapport  $CO/H_2$  proche de 1 dit haute température (environ 300 °C) et le cobalt supporté lorsque ce ratio est voisin de 2 pour une mise en œuvre à basse température (200 °C). Un promoteur (Pt, Pd, Re) est souvent associé au cobalt pour améliorer notamment sa réductibilité [8]. Pour la production d'hydrocarbures, la synthèse FT est aujourd'hui déclinée en BTL, CTL pour « *Biomass* » et « *Coal* » *To Liquid* afin de distinguer les différentes origines du gaz de synthèse.

Dans sa version gaz de synthèse pour la production de méthanol, un catalyseur à base de Cu-ZnO supporté sur alumine est mis en œuvre autour de 250 °C sous 50-100 bar. Le méthanol produit est un intermédiaire important pouvant être transformé en essence ou en oléfines légères (éthylène, propylène) par les procédés MTG et MTO respectivement [9].

## 6. Conclusion

Ce rapide tour d'horizon des procédés industriels existants qui mettent en œuvre la catalyse hétérogène permet de rendre compte de la grande diversité des options possibles pour répondre aux nombreuses contraintes économiques et environnementales. L'industrie du raffinage, considérée à juste titre comme « mature », est cependant toujours fortement en attente de progrès pour améliorer ses performances face à des réglementations toujours plus strictes (par exemple la réglementation REACH) et face à un marché et des ressources qui évoluent sans cesse (cf. le projet F<sup>3</sup> Factory, les gaz et huiles de schistes). Les années 2000 ont vu l'émergence de nombreuses thématiques en lien notamment avec la transition énergétique et dont certaines comme la conversion de la biomasse lignocellulosique sont aujourd'hui au stade de la démonstration industrielle. De même, on peut citer les nouveaux territoires pour la catalyse hétérogène que sont l'électrocatalyse pour la production d'énergie ( $H_2$  à partir d'eau et d'électricité dans des électrolyseurs ou l'inverse dans des piles à combustible), la conversion des alcanes et molécules légères ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , CO,  $CO_2$ ) en produits valorisables, ou encore la photocatalyse pour la production de carburants dit « solaires ».

Les progrès considérables réalisés dans la conception de matériaux à l'échelle nanométrique (« nanomatériaux ») ouvrent égale-

ment des perspectives prometteuses pour contourner de nombreux verrous technologiques y compris sur des applications plus anciennes comme les réactions d'oxydation sélectives. Pour relever ces défis, la catalyse hétérogène, qui est multidisciplinaire par nature, pourra également s'appuyer sur les avancées dans le domaine de la caractérisation physico-chimique et notamment dite « *in situ* » permettant de suivre les phénomènes durant la réaction, et également sur les outils théoriques de modélisation moléculaire qui sont des aides complémentaires aujourd'hui indispensables à la compréhension.

Enfin, pour entrer dans le détail des sujets abordés dans ce bref article, le lecteur pourra se documenter en consultant [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17].

## 7. Glossaire

### Conradson Carbon Residue (CCR) (NF EN ISO 10370/95)

Test normalisé de laboratoire permettant d'évaluer par combustion la propension d'une charge hydrocarbonée à produire du coke néfaste pour les opérations de raffinage (distillation, catalyse) car formant des dépôts solides (phénomène d'encrassement).

### Désalumination

Traitement post-synthèse que l'on fait subir aux solides zéolithiques afin d'en ajuster les propriétés acides (force et nombre des sites acides de Bronstéd). Il consiste à extraire des atomes d'aluminium de la charpente (augmentation du ratio Si/Al) au moyen de traitements à la vapeur en température (« *steaming* ») ou par réaction chimique avec un acide ou un précurseur silicique (par exemple le fluorosilicate d'ammonium ou le tétrachlorure de silicium).

### Catalyse bifonctionnelle

Processus catalytique mettant en œuvre deux fonctions catalytiques différentes (par exemple hydro-déshydrogénant + acide protonique) largement utilisé en raffinage pour la conversion des charges lourdes ou paraffiniques (HCK, hydroisomérisation, reformage du naphtha) [J1217].

| Sigles |                                                                              |
|--------|------------------------------------------------------------------------------|
| GPL    | Gaz de pétrole liquéfié (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )                    |
| DSV    | Distillat sous vide ( <i>Vacuum Gas Oil</i> )                                |
| FCC    | <i>Fluid Catalytic Cracking</i> (craquage catalytique)                       |
| HCK    | <i>Hydrocracking</i> (hydrocraquage)                                         |
| RSV    | Résidus sous vide ( <i>Vacuum Residues</i> )                                 |
| RA     | Résidus atmosphériques ( <i>Atmospheric Residues</i> )                       |
| HDS    | Hydrodésulfuration ( <i>Hydrosulfurization</i> )                             |
| HDN    | Hydrodénitrogénation ( <i>Hydrodenitrogenation</i> )                         |
| CCR    | Conradson Carbon Residue                                                     |
| HDA    | Hydrodénitrogénation ( <i>Hydrodenitrogenation</i> )                         |
| HDM    | Hydrodémétallation ( <i>Hydrodemetallation</i> )                             |
| DAO    | <i>Deasphalted Oil</i> (huiles désasphaltées)                                |
| SDA    | <i>Solvent deasphalting</i>                                                  |
| CCR    | <i>Continuous Catalytic Regeneration</i> (régénération catalytique continue) |
| DOC    | <i>Diesel Oxidation Catalyst</i> (catalyseur d'oxydation du diesel)          |
| NSR    | <i>NO<sub>x</sub> Storage Reduction</i> (réduction des oxydes d'azote)       |
| SCR    | <i>Selective Catalytic Reduction</i> (réduction catalytique sélective)       |
| PET    | Polyéthylène téréphtalate                                                    |
| WGS    | <i>Water Gas Shift</i> (réaction du gaz à l'eau)                             |
| MTG/O  | <i>Methanol To Gasoline/Olefins</i>                                          |
| REACH  | Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals                      |

# Catalyse hétérogène dans les procédés industriels

par **Denis UZIO**

Ingénieur de recherche  
IFP Énergies nouvelles (IFPEN), Lyon, France

## Sources bibliographiques

- [1] ANASTAS (P.T.) et WARNER, (J.C.). – *Green Chemistry : Theory and Practice*, Oxford University Press : New York, pp. 30, (1998).
- [2] MULLINS (O.C.). – *Energy Fuels*, 24 pp 2179 (2010).
- [3] ANTOS (G.J.) et AITANI (A.M.). – *Catalytic Naphtha Reforming*, CRC Press (2004).
- [4] STANISLAUS (A.), MARAFI (A.) et RANA (M.S.). – *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production* *Catalysis Today* 153 1-68 (2010).
- [5] BALLERINI (D.). – *Les biocarburants*, Ed. Technip (2006).
- [6] BONFILS (A.), CREFFA (Y.), LEPREUX (O.) et PETIT (N.). – *Journal of Process Control* 24 368-378 (2014).
- [7] CASCI (J.L.), LOK (M.C.) et SHANNON (M.D.). – *Fischer-Tropsch catalysis : The basis for an emerging industry with origins in the early 20<sup>th</sup> Century*. *Catalysis Today* 145 pp 38-44 (2009).
- [8] DIEHL (F.) et KHODAKOV (A.Y.). – *Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals : a Review* *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 64, N° 1, pp. 11-24 (2009).
- [9] MOKRANI (T.) et SCURRELL (M.). – *Gas Conversion to Liquid Fuels and Chemicals : The Methanol Route-Catalysis and Processes Development* *Catalysis Reviews*, 51, pp 1-145, (2009).
- [10] OLIVIER-BOURBIGOU (H.), CHIZALLET (C.), DUMEIGNIL (F.), FONGARLAND (P.), GEANTET (C.), GRANGER (P.), LAUNAY (F.), LÖFBERG (A.), MASSIANI (P.), MAUGÉ (F.), OUALI (A.), ROGER (A.-C.), SCHUURMAN (Y.), TANCHOUX (N.), UZIO (D.), JÉRÔME (F.), DUPREZ (D.) et PINEL (C.). – *The Pivotal Role of Catalysis in France : Selected Examples of Recent Advances and Future Prospects*. *ChemCatChem*, 9, pp 1-37 (2017).
- [11] *Catalysis by Transition Metal Sulphides*, Éditeurs Hervé Toulhoat, Pascal Raybaud, Éditions Technip (2013).
- [12] ARMOR (J.N.). – *A history of industrial catalysis*, *Catalysis Today* 163 3-9 (2011).
- [13] FECHETE (I.), WANG (Y.) et VEDRINE (J.). – *The past, present and future of heterogeneous catalysis*, *Catalysis Today* 189 2-27 (2012).
- [14] MARCILLY (C.). – *Catalyse Acido- basique* Vol 1&2 Éditions Technip Paris (2003).
- [15] KNÖZINGER (H.) et WEITKAMP (J.). – *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Edition Wiley Editor(s) : Gerhard. Ertl (2008).
- [16] LEPRINCE (P.). – *Procédés de Transformation* Éditions Technip Paris (1998).
- [17] *Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène* L'actualité chimique – février-mars 2010 – n° 338-339 73.

## À lire également dans nos bases

- GUINET (M.). – *Introduction à la catalyse – Mécanismes et applications industrielles*. [J1200] Chimie verte (2012).
- GUINET (M.). – *Catalyse bifonctionnelle redoxacide – Applications en raffinage du pétrole et pétrochimie*. [J1217] Chimie verte (2012).
- FOURNIER (G.) et JOLY (J.-F.). – *Reformage catalytique* [J5915] Chimie verte (2001).
- THOMAZEAU (C.) et BOYER (C.). – *Hydrogénation des hydrocarbures* [J5500] Chimie verte (2011).
- ALARIO (F.), MARCILLY (C.) et BARRAQUÉ (M.). – *BTX : benzène, toluène, xylènes* – [J6175] Procédés chimie-bio-agro (2017).
- MAZAUD (J.-P.). – *Ammoniac* [J6135] Procédés chimie-bio-agro (2017).
- BADOUAL (C.). – *Acide nitrique* [J6085] Procédés chimie-bio-agro (1996).
- CLÉMENT (H.). – *Acide sulfurique* [J6095] Procédés chimie-bio-agro (1992).
- SASSI (A.), ROHART (E.) et BELOT (G.). – *Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne – Moteurs à allumage par compression* [BM2509]. Mécanique (2011).
- BOYER (C.). – *Hydrogène* [J6368]. Procédés chimie-bio-agro (2012).
- GIROUDIÈRE (F.) et LE GALL (A.). – *Production des gaz de synthèse par vaporeformage* [J5480]. Procédés chimie-bio-agro (2016).

## Sites Internet

Axens :

<https://www.axens.net/our-offer/by-market/oil-refining.html>  
European Cluster on Catalysis Initiative :  
<http://www.catalysiscluster.eu/>  
F3 Factory :  
<http://www.f3factory.com/scripts/pages/en/home.php>

Société Chimique de France (SCF) :

<http://www.societechimiquedefrance.fr/archives-des-fiches-catalyse.html#ficheac>  
<http://www.aecc.eu/>

La Catalyse en France : une aventure :  
[http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD\\_Catalyse/PrefaceFr.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/PrefaceFr.html)



# GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre**, **leurs compléments et mises à jour**, et bénéficiez des **services inclus**.



RÉDIGÉE ET VALIDÉE  
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR  
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE  
SUR TOUS SUPPORTS  
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS  
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- |                                                       |                                                     |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <input type="radio"/> Automatique - Robotique         | <input type="radio"/> Innovation                    |
| <input type="radio"/> Biomédical - Pharma             | <input type="radio"/> Matériaux                     |
| <input type="radio"/> Construction et travaux publics | <input type="radio"/> Mécanique                     |
| <input type="radio"/> Électronique - Photonique       | <input type="radio"/> Mesures - Analyses            |
| <input type="radio"/> Énergies                        | <input type="radio"/> Procédés chimie - Bio - Agro  |
| <input type="radio"/> Environnement - Sécurité        | <input type="radio"/> Sciences fondamentales        |
| <input type="radio"/> Génie industriel                | <input type="radio"/> Technologies de l'information |
| <input type="radio"/> Ingénierie des transports       |                                                     |

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,  
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

**[www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)**

**CONTACT :** Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : [infos.clients@teching.com](mailto:infos.clients@teching.com)

# LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

## ACCÈS



### Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



### Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



### Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

## SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



### Questions aux experts\*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



### Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



### Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



### Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



### Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



### Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

\*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

## ILS NOUS FONT CONFIANCE



**www.techniques-ingenieur.fr**

**CONTACT :** Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : [infos.clients@teching.com](mailto:infos.clients@teching.com)