

La catalyse au service de l'automobile

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Moteurs et du Pétrole de Rueil Malmaison et titulaire d'un doctorat 3^e cycle, Jean-Pierre Brunelle est actuellement directeur Innovation Procédés du groupe Solvay¹.

Sans vouloir être exhaustif dans l'analyse des nombreux procédés catalytiques utilisés pour fabriquer tous les éléments constituant une automobile, nous allons néanmoins voir que la cata-

lyse est une discipline omniprésente dans la conception de quatre éléments clés de l'automobile : le carburant, le pot catalytique, les pneumatiques et les matières plastiques (**Figure 1**).



Figure 1

Quel rapport entre la catalyse et une automobile ?

1. www.solvay.fr

1 Le carburant

L'**Encart « Les procédés catalytiques pour le carburant »** résume les principaux procédés catalytiques mis en jeu pour la production des carburants. Les catalyseurs utilisés figurent entre parenthèses.

Schématiquement, cinq procédés catalytiques clés sont mis en œuvre pour produire de l'**essence** : un hydrotraitement² de la coupe essence brute issue de la distillation du pétrole, un reformage³ catalytique de cette coupe essence pour produire de l'octane, le craquage⁴ catalytique de coupes lourdes de distillation du pétrole en coupes légères (FCC ou « *Fluid Catalytic Cracking* »), l'alkylation du butène avec de l'isobutane pour produire des isooctanes, et enfin, la synthèse de l'éther éthyle tertio-butyle (ETBE ou « *ethyl tert-butyl ether* » en anglais), qui est un booster d'octane et que l'on fabrique par alkylation de l'éthanol avec de l'isobutène (**Figure 2**).

2. L'hydrotraitement est un procédé utilisé en raffinage pétrolier visant à enlever, en présence d'hydrogène, le soufre contenu dans les fractions légères telles que le naphta léger, le naphta lourd et le naphta total.

3. Le reformage catalytique est une méthode de raffinage pour convertir les molécules naphténiques en molécules aromatiques ayant un indice d'octane plus élevé servant de base dans la fabrication des carburants automobiles.

4. Le craquage catalytique (FCC) consiste à casser une molécule organique lourde en éléments plus petits.

Pour ce qui concerne la production du carburant des voitures diesel, à savoir le **gas-oil**, trois procédés catalytiques clés sont mis en œuvre : un hydrotraitement, un craquage catalytique et un hydrocraquage des coupes lourdes de distillation du pétrole.

Les systèmes catalytiques utilisés sont des sulfures métalliques ou des métaux dispersés sur des supports en alumine de très grandes surfaces ou sur des zéolithes⁵.

2 Le pot catalytique de dépollution des gaz d'échappement

Les **véhicules à essence** sont équipés d'un pot catalytique contenant un catalyseur monolithique⁶ multifonctionnel qui permet de dégrader les trois polluants majeurs d'une voiture à essence que sont l'oxyde de carbone, les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote en vapeur d'eau, gaz carbonique et azote (**Figure 4**). Ces systèmes catalytiques équipent toutes les voitures à essence depuis 1981 aux États-Unis et au Japon, et depuis 1992 en Europe. Ils utilisent des catalyseurs à base de métaux précieux (platine, palladium, rhodium) déposés sur des oxydes mixtes de cérium-zirconium, eux-mêmes mélangés avec

5. Une zéolithe est un silico-aluminate cristallisé et microporeux possédant des propriétés de surface très acides.

6. Un monolithe est une pièce constituée de céramique (cordiérite) ou d'Inox, traversée par des canaux permettant le passage des gaz d'échappement.

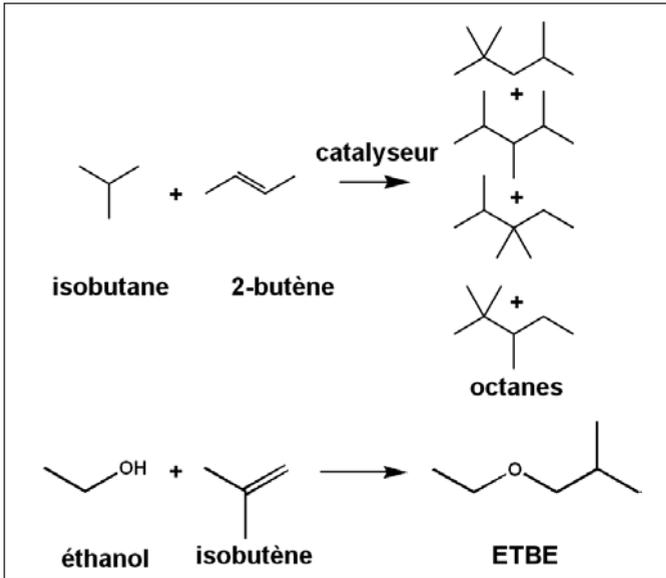


Figure 2

Alkylation de l'isobutane avec du 2-butène en octanes et alkylation de l'éthanol avec de l'isobutène en ETBE.

de l'alumine, et le tout déposé sur des monolithes. Le système est globalement assez complexe, mais il est efficace et continue de faire l'objet d'améliorations, notamment pour essayer de diminuer les

teneurs en métaux précieux utilisées.

Le problème est différent pour les **véhicules diesel**, pour lesquels la priorité des constructeurs a été l'élimination des particules de suies. En France,

LES PRINCIPAUX PROCÉDÉS CATALYTIQUES POUR LE CARBURANT (FIGURE 3)

Essence : 5 procédés catalytiques

- hydrotraitement (CoS-MoS/alumine) et reformage catalytique (Pt-Re/alumine) de la coupe essence brute de distillation du pétrole ;
- craquage catalytique de coupes lourdes [Zéolithe Y dopée La] ;
- Alkylation de butènes et isobutane en iso-octane (HF, H₂SO₄) ;
- ETBE/alkylation de l'éthanol avec l'isobutène (résine).

Gas-oil : 3 procédés catalytiques

- hydrotraitement de la coupe gas-oil (CoS-MoS/alumine) ;
- craquage catalytique de coupes lourdes [Zéolithe Y dopée La] ;
- hydrocraquage de coupes lourdes (NiS-MoS/Zéolithe).

Figure 3

Les carburants font appel à au moins huit procédés catalytiques.



Figure 4

Monolithes céramiques et métalliques.

**Figure 5**

Filtre à particules pour les véhicules diesel.



c'est Peugeot qui a installé en 2000 les premiers filtres à particules sur son modèle de 608. Les filtres à particules ont ensuite été systématiquement installés sur toutes les voitures diesel commercialisées à partir de 2009. Ils sont capables de piéger plus de 99,9 % des particules de suies (**Figure 5**).

Comme ces filtres à particules piègent les suies, ils s'encrassent et il faut donc régulièrement les régénérer par combustion des suies. C'est alors que la catalyse intervient avec deux systèmes différents : le système des filtres à particules dits « additivés » qui consiste à ajouter une infime quantité d'un catalyseur à base de cérium ou de fer dans le gazole, ce qui va ensuite aider à régénérer plus efficacement les filtres à particules en diminuant de 150 °C la température de combustion des suies.

L'autre système est le système des filtres à particules dits « catalysés » qui consiste à utiliser un catalyseur à base de métal précieux (palladium dispersé sur de l'alumine) déposé directement sur le filtre à particules.

Ce sont les deux systèmes couramment utilisés aujourd'hui pour l'élimination des particules de suies. Ajoutons qu'un autre procédé catalytique complémentaire sera mis en œuvre dès l'an prochain pour éliminer les oxydes d'azote et respecter les nouvelles normes européennes Euro VI⁷. Sa fonction sera de réduire sélectivement les oxydes d'azote avec de l'urée sur des systèmes catalytiques à base de métaux (type fer) déposés sur zéolithes.

3 Les pneumatiques

Les pneumatiques sont plus largement décrits dans le **Chapitre de D. Aimon**, et nous limiterons ici à la présentation de quelques procédés catalytiques de fabrication des deux principaux élastomères synthétiques classiquement utilisés dans la conception des pneumatiques pour voitures de tourisme : le **SBR** (« styrene-butadiene rubber » ou caoutchouc styrène-butadiène), et le **polybutadiène**. L'**Encart « Les procédés catalytiques et les pneumatiques »** rappelle que le styrène est fabriqué à partir d'éthylbenzène,

7. Les normes Euro sont des règlements de l'Union européenne qui fixent les limites maximales de rejets polluants pour les véhicules roulants, en vue de réduire la pollution atmosphérique (par les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures, les particules, etc.). La norme Euro VI entrera en vigueur en septembre 2014 pour l'homologation des nouveaux types de véhicules, et en septembre 2015 pour la mise en service des véhicules.

LES PROCÉDÉS CATALYTIQUES ET LES PNEUMATIQUES (FIGURE 6)

Caoutchouc styrène-butadiène : 6 procédés catalytiques

- hydrotraitement de la coupe essence ($CoS-MoS/alumine$) ;
- benzène : reformage catalytique de la coupe essence ($Pt-Re/alumine$) puis extraction du benzène ;
- éthylène : hydrogénation sélective de la coupe C2 de vapocraquage ($Pd/alumine$) puis extraction de l'éthylène ;
- éthylbenzène : alkylation du benzène par l'éthylène (zéolithe ZSM5 - procédé Mobil) ;
- styrène : deshydrogénation de l'éthylbenzène ($Fe_2O_3/Cr_2O_3/KOH$) ;
- SBR : polymérisation anionique ($BuLi$).

Caoutchouc polybutadiène : 2 procédés catalytiques

- butadiène : purification de la coupe C4 de vapocraquage par hydrogénation sélective ($Pd/alumine$) puis extraction du Bd ;
- polybutadiène : polymérisation du butadiène (dérivés du Nd).



Figure 6

Quelques procédés catalytiques dans les pneumatiques.

lui-même obtenu par alkylation du benzène par de l'éthylène, et qu'environ six procédés catalytiques sont mis en œuvre pour fabriquer le SBR à partir de pétrole.

Pour ce qui concerne le polybutadiène, deux procédés sont mis en œuvre à partir de la coupe C4 de vapocraquage du naphta, une purification du butadiène puis une polymérisation sur un catalyseur homogène à base de néodyme.

4 Les matières plastiques pour les pièces techniques de l'automobile

Les matériaux plastiques peuvent représenter aujourd'hui jusqu'à 22 % du poids d'une voiture fabriquée en Europe. On dénombre plus d'une dizaine de matériaux plastiques différents. Les plus importants sont, par ordre décroissant : le polypropylène (PP), le polyuréthane (PU), les

polyamides (PA), le polychlorure de vinyle (PVC), les polyesters (PES), le polyéthylène (PE), l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène), les polycarbonates (PC) et les polyacétates.

La fonction première de ces matériaux plastiques est de remplacer des pièces métalliques et de réduire le poids de la voiture, et par voie de conséquence de réduire sa consommation de carburant ainsi que ses émissions de gaz carbonique.

Examinons maintenant le cas de quatre des plus importants : PP, PU, PES, PA.

4.1. Le polypropylène (PP)

Le polypropylène est utilisé pour la conception de nombreuses pièces techniques d'une voiture : le pare-choc (**Figure 7**), mais aussi le tableau de bord, les rangements, les habillages de portières, les baguettes de protection.

Quatre procédés catalytiques sont utilisés pour sa fabrication :

- la purification de la coupe C3 de vapocraquage du naphta par hydrogénation sélective sur un catalyseur au palladium dispersé sur alumine, puis l'extraction du propylène ;
- ensuite, différentes variantes de procédés catalytiques sont

utilisées pour polymériser le propylène : $TiAlR_3$, chrome, et les plus sophistiqués : les metallocènes⁸ du zirconium.

4.2. Les polyuréthanes (PU) et les polyesters (PES)

Les mousses des sièges sont généralement constituées de polyuréthane. Le polyuréthane est un diisocyanate de toluène. Pas moins de onze procédés catalytiques sont utilisés pour le produire à partir du pétrole, qui est la matière première de base. Quant aux tissus des sièges, ils sont souvent constitués de polyester (**Encart « Les sièges : polyuréthane et polyesters »**).

4.3. Les polyamides (PA)

Les polyamides PA 6,6 (ou nylon 6,6) et PA 6 (ou nylon 6) sont prioritairement utilisés sur les voitures quand des performances de résistance chimique ou thermique alliées à leur légèreté sont exigées. On les retrouve effectivement dans un certain nombre de pièces sous le capot (**Figure 9**) comme par exemple les couvercles de moteurs, les carters d'huiles, les admissions d'air. Mais on les utilise aussi pour un certain nombre de pièces qui ne sont pas sous le capot, comme l'airbag, les pédales ou les leviers de sièges (**Figure 9**). Le tissu des airbags est généralement en PA 6,6, qui a une grande résistance mécanique.

Figure 7

Le polypropylène, composant du pare-choc.



8. Les metallocènes sont des complexes organométalliques dans lesquels un métal de transition tel que le fer, le ruthénium, l'osmium ou le zirconium, est lié à deux ligands cyclopentadiényle disposés parallèlement.

LES SIÈGES : POLYURÉTHANE ET POLYESTERS (FIGURE 8)

Les mousses en polyuréthane : 11 procédés catalytiques

- hydrotraitement de la coupe essence (CoS-MoS/alumine) ;
- toluène : reformage catalytique de la coupe essence (Pt-Re/alumine) puis extraction du toluène ;
- CO/H₂ : vaporeformage du méthane (Ni-K₂O/alumine) ;
- hydrogène : conversion à la vapeur du CO/H₂ (CuO-Cr₂O₃) ;
- hydrogène : purification (Ni/alumine) ;
- ammoniac : synthèse à partir d'hydrogène et d'azote (Fe/alumine) ;
- acide nitrique : oxydation de l'ammoniac (toile de Pt-Rh) ;
- TDA (toluènediamine) : nitration du toluène en DNT (dinitrotoluène) + hydrogénation du DNT en TDA (Nickel de Raney) ;
- TDI : synthèse du phosgène à partir de CO + Cl₂ (noir de carbone) puis phosgénéation de la TDA en TDI (toluènediisocyanate) ;
- éthylène : purification de la coupe C2 de vapocraquage (Pd/alumine) puis extraction de l'éthylène ;
- oxyde d'éthylène : oxydation de l'éthylène (Ag/alumine) ;
- éthylèneglycol : hydrolyse de l'oxyde d'éthylène ;
- polyuréthane : polycondensation de l'éthylèneglycol avec le TDI.

Les tissus en polyester : 5 procédés catalytiques

- éthylène : purification de la coupe C2 de vapocraquage (Pd/alumine) puis extraction de l'éthylène ;
- oxyde d'éthylène : oxydation de l'éthylène (Ag/alumine) ;
- éthylèneglycol : hydrolyse de l'oxyde d'éthylène ;
- paraxylène : hydrotraitement & reformage catalytique de la coupe essence (Pt-Re/alumine) puis extraction du paraxylène ;
- acide téréphtalique : oxydation du para-xylène (acétate Co/Mn - procédé Amoco) ;
- polyesters : polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylèneglycol (acétate de Cu, Co ou Zn).

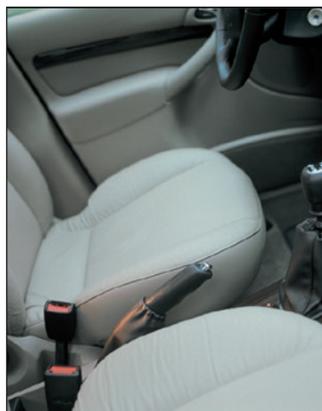


Figure 8

Polyuréthane et polyesters, composants des sièges.

Figure 9

Les polyamides dans l'automobile.

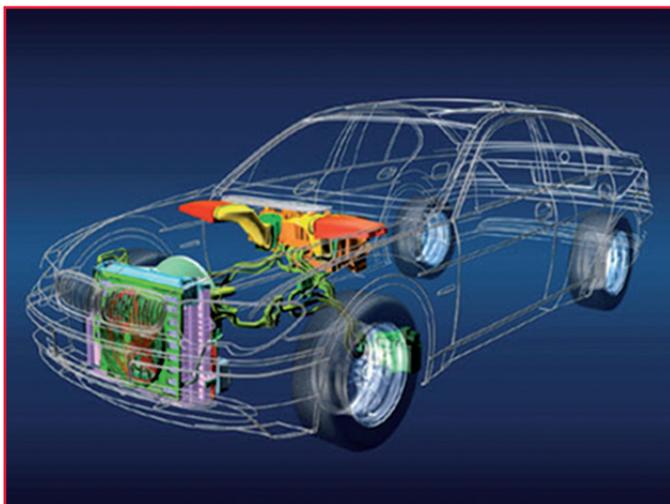
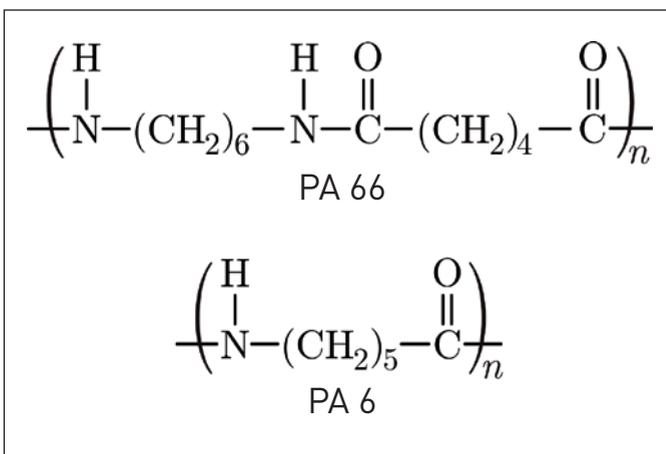


Figure 10

Les polyamides dans l'automobile : le PA 6,6 (ou polyhexaméthylène adipamide) et le PA 6 (ou polycaprolactame).



La chaîne de production de ces matières plastiques est particulièrement complexe. En effet, pas moins de seize procédés catalytiques sont

utilisés pour la production du PA 6,6 et douze pour celle du PA 6 (**Encart « Le circuit de refroidissement en polyamide »**).

LE CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT EN POLYAMIDE

Polyamide 6,6 : 16 procédés catalytiques

- CO/H₂ : reformage à la vapeur du gaz naturel en CO/H₂ (*Ni-K₂O/alumine*) ;
- hydrogène : conversion à la vapeur du CO/H₂ en hydrogène (*CuO-Cr₂O₃*) ;
- hydrogène : purification (*Ni/alumine*) ;
- ammoniac : synthèse à partir d'azote et d'hydrogène (*Fe/alumine*) ;
- acide cyanhydrique : synthèse à partir de gaz naturel, d'ammoniac et d'air (*toile de Pt-Rh*) ;
- butadiène : hydrogénation sélective de la coupe C4 de vapocraquage (*Pd/alumine*) ;
- adiponitrile : synthèse à partir du butadiène et d'acide cyanhydrique (*complexe Ni-phosphite*) ;
- propylène : purification de la coupe C3 de vapocraquage du naphta (*Pd/ alumine*) puis extraction du propylène ;
- acrylonitrile : synthèse à partir de propylène, d'ammoniac et d'air (*molybdates de Bi-Fe*) ;
- adiponitrile : électrohydrodimérisation de l'acrylonitrile ;
- hexaméthylènediamine : hydrogénation de l'adiponitrile (*nickel de Raney*) ;
- benzène = hydrotraitement et reformage catalytique de la coupe essence (*Pt-Re/alumine*) puis extraction du benzène ;
- cyclohexane : hydrogénation du benzène en cyclohexane (*Ni/alumine*) ;
- olone : oxydation du cyclohexane en olone (*Cr*) ;
- acide nitrique : oxydation de l'ammoniac (*toile de Pt/Rh*) ;
- acide adipique : oxydation nitrique du cyclohexanol en acide adipique (*Cu-V*) ;
- polyamide 6,6 : synthèse du sel nylon 6,6 puis polycondensation en polyamide 6,6 (*acide phosphonique...*) ;

Polyamide 6 : 12 procédés catalytiques

- hydrodésulfuration de la coupe essence brute de distillation (*CoS-MoS/alumine*) ;
- benzène : reformage catalytique de la coupe essence (*Pt-Re/alumine chlorée*) et extraction du benzène ;
- cyclohexane : extraction du benzène puis hydrogénation (*Ni/alumine*) ;
- cyclohexanol : oxydation du cyclohexane (*Cr*) ;
- cyclohexanone : déshydrogénation du cyclohexanol (*CuO ou ZnO*) ;
- CO/H₂ : vaporeformage du méthane (*Ni-K₂O/alumine*) ;
- hydrogène : vapoconversion du CO/H₂ (*CuO-Cr₂O₃*) ;
- hydrogène : purification (*Ni/alumine*) ;
- ammoniac : synthèse à partir d'hydrogène et d'azote (*Fe/alumine*) ;
- acide nitrique : oxydation de l'ammoniac (*toile de Pt-Rh*) ;
- hydroxylamine : synthèse à partir de nitrate d'ammonium (*Pd/charbon ou alumine*) ;
- caprolactame : synthèse à partir de cyclohexanone et d'hydroxylamine (*acide sulfurique/oléum*) ;
- polyamide 6 : polymérisation du caprolactame.

La catalyse, un outil stratégique de la chimie au service du transport automobile

Le **Tableau** résume d'une manière non exhaustive les procédés catalytiques mentionnés auparavant et mis en œuvre pour concevoir une voiture de tourisme. Pas moins d'une quarantaine de procédés catalytiques sont utilisés pour produire les carburants, les systèmes de dépollution des gaz d'échappement, les pneumatiques, ainsi que les quatre principaux matériaux plastiques utilisés dans une voiture, à partir des ressources naturelles que sont le pétrole, le gaz naturel, le sel, l'eau et l'air. Ces procédés utilisent une grande diversité de systèmes catalytiques hétérogènes (en bleu dans le **Tableau**) ou homogènes (en rouge).

En fait, on retrouve quasiment toutes les grandes classes de **systèmes catalytiques hétérogènes** : des catalyseurs à base de sulfures, des catalyseurs métalliques, des catalyseurs d'oxydation ménagée et des catalyseurs acides. Même si leur nombre est moins élevé, un certain nombre de **catalyseurs homogènes** sont aussi utilisés, du plus simple comme l'acide sulfurique aux plus compliqués tels que les complexes organométalliques du type nickel-phosphite ou zirconium métallocènes.

Malheureusement, toutes ces chimies sont cachées du grand public. Le consommateur que nous sommes, l'acheteur d'une voiture, ne les voit pas...

Au moins trois axes importants d'évolution sont en cours pour les véhicules du futur, en plus des améliorations continues qui continueront d'être apportées aux pots catalytiques,

à l'optimisation des plateformes de raffinage, à l'élaboration des pneumatiques ainsi qu'aux pièces techniques.

Le premier est l'**allègement** : comme cela est évoqué dans divers chapitres de cet ouvrage (*Chapitres de L. Vaucenat, B. Dubost et D. Aimon*), tous les fabricants de voitures ont des objectifs sévères à atteindre en matière de diminution des émissions de gaz carbonique. Pour cela, il faut économiser le carburant, et l'un des leviers, même si ce n'est pas le seul, est de diminuer le poids des voitures. L'un des moyens est de remplacer chaque fois qu'on le peut les pièces métalliques par des matières plastiques plus légères : 10 % de diminution de poids, c'est 5 à 7 % d'économie de carburant, donc autant d'économie sur l'émission de gaz carbonique.

Le second est l'**utilisation de matériaux bio-sourcés**. Certains constructeurs automobiles se sont donnés comme priorité d'essayer de remplacer les matériaux plastiques issus des matières premières fossiles par des matériaux issus de matières premières renouvelables (bio-sourcées). L'exemple le plus classique est le bio-polyéthylène fabriqué à partir du bioéthanol issu de la canne à sucre. De même, il y a les bio-pneumatiques (voir *Chapitre de D. Aimon*). Il faut d'ailleurs rappeler que les pneumatiques des camions sont des bio-pneus puisqu'ils sont fabriqués majoritairement à partir de caoutchouc naturel.

Le troisième, **les voitures électriques ou les hybrides**, va aussi apporter son lot d'innovations. Il reste donc encore énormément de travail à réaliser, et la catalyse est et restera encore pour longtemps un outil clé et stratégique de la chimie.

Tableau

Procédés catalytiques mis en œuvre pour faire rouler une voiture de tourisme.

	ESSENCE	GASOIL	POT CATALYTIQUE	PNEUMATIQUE	POLY-PROPYLÈNE	POLY-URÉTHANE	POLYESTER	POLYAMIDE 6,6	POLY-AMIDE 6
HDT	CoS-MoS/ alumine	Cos-MoS/ alumine		Cos-MoS/ alumine		CoS-MoS/Alu	CoS-MoS/Alu	CoS-MoS/ Alu	CoS-MoS/ Alu
Reformage catalytique	Pt-Re/ alumine			Pt-Re/alumine		Pt-Re/alumine	Pt-Re/ alumine	Pt-Re/ alumine	Pt-Re/ alumine
Alkylation	HF/H ₂ SO ₄								
FCC	zéolithe Y	zéolithe Y							
Hydro-craquage		NiS-MoS/ zéolithe							
C ₄ vapo-craquage				Pd/alumine				Pd/alumine	
C ₃ vapo-craquage					Pd/alumine			Pd/alumine	
C ₂ vapo-craquage				Pd/alumine		Pd/alumine	Pd/alumine		
Éthylbenzène									
Styrène				ZSM5					
SBR				Fe-Cr-K					
Polybutadiène				BuLi					
Polypropylène				Nd					
Vaporef en CO/ H ₂					Ti-AIR ₃ /Zr-métalloène				
						Ni-K/alumine		Ni-K/ alumine	Ni-K/ alumine

ESSENCE	GASOIL	POT CATALYTIQUE	PNEUMATIQUE	POLY-PROPYLÈNE	POLY-URÉTHANE	POLYESTER	POLYAMIDE 6,6	POLY-AMIDE 6
Vapo-conversion en H ₂					CuO-Cr ₂ O ₃		CuO-Cr ₂ O ₃	CuO-Cr ₂ O ₃
Purification H ₂					Ni/alumine		Ni/alumine	Ni/alumine
NH ₃					Fe/alumine		Fe/alumine	Fe/alumine
HNO ₃					PtRh		PtRh	PtRh
TDA					Ni Raney			
TDI					Noir carbone			
Oxyde d'éthylène					Ag/alumine	Ag/alumine		
PTA						Acétate Co/Mn		
PES						Acétate Cu, Co, Zn		
HCN							Pt/Rh	
ADN							Ni/phosphite	
HMD							Ni Raney	
Cyclohexane							Ni/alumine	Ni/alumine
Cyclohexanol							Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Acide adipique							Cu-V	
P A66							Dérivés du P	

ESSENCE	GASOIL	POT CATALYTIQUE	PNEUMATIQUE	POLY-PROPYLENE	POLY-URÉTHANE	POLYESTER	POLYAMIDE 6,6	POLY-AMIDE 6
Cyclohexanone								CuO ou ZnO
Hydroxylamine								Pd/C
Caprolactame								H ₂ SO ₄ / O ₂ / Feum
Acrylonitrile							Oxydes Mo-Bi-Fe	
Post Combustion essence		Pt-Rh-Pd / Ce-Zr/Al						
FAP additivé pour diesel		CeO ₂ ou Fe ₂ O ₃						
FAP catalysé pour diesel		Pd/alumine						
Denox SCR pour diesel		zéolithe						

