

Aromatisation de l'éthylène sur Zn/H-ZSM5 : Mécanisme mono ou bifonctionnel ?

A. Bonnin,^a V. Coupard,^b D. Uzio,^b Y. Pouilloux,^a L. Pinard^a

¹Université de Poitiers, CNRS UMR7285, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, B27, TSA 51106, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers CEDEX 9, France.

²IFPEN, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France.

Le gaz sec de FCC composé majoritairement d'éthylène (5 à 50% en poids), d'éthane (10-20%), d'hydrogène (5-20%), est utilisé comme combustible. En effet, une unité FCC qui traite 50 000 barils par jour brûle environ 200 tonnes de gaz soit 40 tonnes d'éthylène par jour. Il semble alors opportun de rechercher un moyen de transformer cette oléfine légère en produits à plus haute valeur ajoutée tels que les oligomères ou les aromatiques. Au cours de la dernière décennie, plusieurs entreprises ont développé des technologies pour l'oligomérisation et l'aromatisation de l'éthylène à partir de gaz sec : $3 \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$. Le procédé DTL de Beijing Huiersanji Green Chem est le plus mature, avec 12 références industrielles en opération en Chine, quant à UOP, il a commencé en 2013 à développer un procédé d'oligomérisation d'éthylène dilué.

La zéolithe H-ZSM-5 dopée avec Zn s'avère un bon catalyseur pour l'aromatisation de C_2H_4 [1] en raison des performances particulières de déshydrogénation/hydrogénation du cation métallique et de la sélectivité élevée en aromatique liée à la taille et à la forme des micropores de la zéolithe. Le mécanisme d'aromatisation d'oléfines légères sur Zn/MFI, est souvent décrit dans la littérature comme bifonctionnel : la première étape étant l'oligo-cyclisation des oléfines sur les sites protoniques suivi d'une déshydrogénation des naphènes sur les sites métalliques. Cependant ce mécanisme bifonctionnel implique dans le cas de l'éthylène un ion carbenium primaire (espèce instable). Un mécanisme monofonctionnel faisant intervenir uniquement des sites Zn^{2+} confinés a récemment été établi pour l'aromatisation des oléfines [2,3], ouvrant ainsi un débat sur le caractère monofonctionnel de l'aromatisation de l'éthylène sur des catalyseurs bifonctionnels

Dans notre étude nous avons montré que le rendement en aromatiques est proportionnel avec la teneur en Zn^{2+} . Ce site catalytique est capable de faire croître une chaîne carbonée, de la cycliser (en raison du confinement) puis de déshydrogéner le naphène formé. Par contre à haute conversion, il est aussi responsable de l'hydrogénation de l'éthylène, cette réaction secondaire limite ainsi le rendement en aromatique ((Figure 1). Quant à la stabilité, elle dépend de la balance entre Zn^{2+} et les sites protoniques. Elle diminue avec l'augmentation du rapport $[\text{M}]/[\text{H}^+]$. Les sites acides nécessaires à la formation du site actif Zn^{2+} , impactent négativement la stabilité du catalyseur. Les sites acides de Brønsted catalysent la formation de coke, accélérant ainsi la désactivation. Alors que l'aromatisation de l'éthylène suit un mécanisme monofonctionnel, celui de la formation de coke est bifonctionnel.

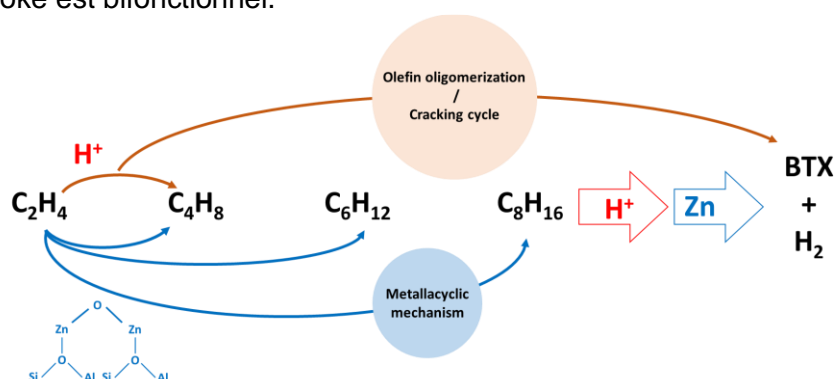


Fig. 1 .Mécanisme d'aromatisation de l'éthylène sur catalyseur Zn-H-ZSM-5

[1] H. Coqueblin, A. Richard, D. Uzio, L. Pinard, Y. Pouilloux, F. Epron, Catal. Today, 289, 2017.

[2] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov. J. Phys. Chem. C. 2020

[3] A. Bonnin; J. Comparot, Y. Pouilloux; V. Coupard; D. Uzio; L. Pinard, Applied Catalysis A : General. 611, 2021