

Désactivation de catalyseurs bifonctionnels

Anne-Claire Dubreuil¹, July Vivas¹²³, Gerhard Pirngruber¹, Alberto Servia¹, David Pérez²

¹ IFP Energies nouvelles, Etablissement de Lyon, Rond point de l'échangeur de Solaize, France.

² ECOPETROL-ICP, KM 7 via Piedecuesta, 681011 Piedecuesta, Colombia.

³ Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne

La désactivation de catalyseurs bifonctionnels a peu été étudiée, en particulier dans le cas de catalyseurs bifonctionnels constitués d'une phase sulfure déposée sur un support acide (à base de silice-alumine ou de zéolithe) comme ceux utilisés pour d'hydrocraquage de distillats sous vide. Il est néanmoins communément admis que pour ces catalyseurs les principaux phénomènes de désactivation sont la formation de coke et l'inhibition de la phase acide. La formation de coke est liée à la présence de précurseurs de polymérisation dans la charge (molécules aromatiques polynucléaires et molécules cycliques contenant des hétéroatomes) ainsi qu'aux propriétés du catalyseur (son acidité qui accélère la formation du coke, sa phase hydrogénante qui limite la formation du coke et sa porosité qui gouverne la diffusion des précurseurs intermédiaires du coke). Les sites acides du catalyseur sont inhibés par les composés azotés de la charge, en raison de leur forte adsorption sur ces sites. Enfin, les sites hydrogénants sont désactivés par frittage, ségrégation du promoteur, ou encore par dépôt de coke. L'importance relative de ces différents phénomènes de désactivation lors de l'utilisation industrielle de ces catalyseurs est encore mal identifiée.

Cette étude porte sur l'impact à la fois de la composition du catalyseur (nombre de sites hydrogénants et de sites acides, porosité, etc) et des conditions opératoires (composition de la charge, température, ratio H₂/hydrocarbures, pression, etc) sur la désactivation des catalyseurs bifonctionnels pour l'hydrocraquage de distillats sous vide. Un protocole expérimental en lit fixe de désactivation accélérée de catalyseurs a été développé à cette fin ; ce protocole est représentatif des désactivations subies en unité industrielle, sur des durée bien plus longues, comme le confirme la similitude des propriétés physico-chimiques des catalyseurs ainsi désactivés avec celles de catalyseurs désactivés en unité industrielle.

Le travail présenté ici se focalise sur la caractérisation des catalyseurs désactivés. Différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre (analyses élémentaires et texturales, thermogravimétrie, RAMAN) pour caractériser la quantité, la nature et la localisation du coke formé. Des tests catalytiques avec différents composés modèles (toluène, cyclohexane, heptane) et différentes conditions opératoires (en présence ou non de composés azotés) ont été mis en œuvre pour caractériser la désactivation de la phase hydrogénante d'une part et la désactivation de la phase acide d'autre part. Des échantillons prélevés à différents endroits du lit catalytique permettent d'étudier la désactivation le long du lit catalytique.

Les catalyseurs désactivés montrent une perte de 20 % environ de leur volume poreux et de leur surface spécifique pour un dépôt de 10 %poids de carbone environ. La fonction hydrogénante perd environ 50 % de son activité, alors que la fonction acide est très fortement désactivée (perte de 80 % environ). L'impact des conditions de désactivation sera discuté.