



Caractérisation d'un catalyseur commercial utilisé pour l'hydrodémétallation du gasoil sous vide VGO (Characterization of a spent catalyst used for hydro-demetalization of vacuum gas oil VGO)

J. Elayane¹, R. Bchitou¹ et A. Bouhaouss

Laboratoire de Nanostructure, Génie des Procédés et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.

Received 24 Apr 2015, Revised 14 Sep 2015, Accepted 15 Sep 2015

*Corresponding Author. E-mail: jawadely@gmail.com, bchitou@hotmail.com

Abstract

This article concerns the quantitative and qualitative characterization of spent catalyst used in a hydro-demetalization process of vacuum gas oil of different quality depending on the nature and origin of the crude processed. In this setting item, we sought to identify and characterize a catalyst used in hydrodémétallation HDM a heavy gas oil (VGO), to be able to recover, regenerate or reuse in another process. This characterization based on several analysis methods such as BET, SEM, SET, DEX, DFX and Determination of Carbon and Sulfur. This will give a clear idea about the composition and morphology of the catalyst for new, used and calcined at 550 ° C for 3 hours.

Keywords: Catalysts, HDM, Calcination, Coke, Nickel, Vanadium

Résumé

Le présent article concerne la caractérisation quantitative et qualitative du catalyseur utilisé dans un procédé de l'hydrodémétallation de gasoil sous vide de différente qualité selon la nature et l'origine du brut traité. Dans cette mise au point, nous avons cherché à bien identifier et caractériser un catalyseur de l'hydrodémétallation HDM d'une charge pétrolière lourde (VGO), pour pouvoir le valoriser, régénérer ou le réutiliser dans un autre procédé. Cette caractérisation a été réalisée par plusieurs techniques d'analyses comme le BET, MEB, MET, DEX, DFX et dosage du Carbone et du Soufre. Ceci a permis de donner une idée claire sur la composition et la morphologie de ce catalyseur à l'état neuf, usé et calciné à 550 °C pendant 3 heures.

Mots clés : Catalyseur usé, HDM, Calcination, Coke, Nickel, Vanadium

1. Introduction

La valorisation des déchets de catalyseur constitue à l'heure actuelle un enjeu économique, environnemental et énergétique considérable. Les progrès réalisés durant ces dix dernières années, avec le développement ou l'amélioration des performances de nombreuses méthodes physiques et chimiques d'analyses ont permis de mieux appréhender les phénomènes d'adsorption des phases actives.

Les catalyseurs hétérogènes sont des matériaux solides à base des oxydes de métaux et/ou des sulfures, généralement utilisés dans un milieu liquide ou gazeux pour accélérer des réactions chimiques.

Le catalyseur est toujours caractérisé principalement par deux critères :

- l'activité catalytique dont la définition est le rapport entre la vitesse de la réaction et la quantité du catalyseur mis en œuvre [1, 2].
- La sélectivité du catalyseur qui se fait au niveau de sa capacité à orienter la transformation du réactif selon une réaction désirée pour aboutir au produit voulu [1, 2].

La compréhension des propriétés des activités catalytiques nécessite plusieurs analyses effectuées sur le catalyseur à l'état neuf, usé et calciné. Pour pouvoir faire des comparaisons au niveau de la composition, la

morphologie, la structure microscopique et la résistance mécanique, le contrôle de son efficacité est nécessaire dans le but d'augmenter la durée de vie et de le réutiliser dans un autre procédé comme un additif ou pour l'extraction des métaux [2 -5].

En se basant sur la figure 1, qui représente le suivi et l'évolution d'un catalyseur dont les conditions de marche de la charge traitée, la différence de pression du premier lit et celle du réacteur total (figure 2) en fonction de sa durée de vie (entre Février 2012 et Novembre 2013), il a été remarqué qu'au cours de son utilisation, ce catalyseur se désactive progressivement, notamment du fait de dépôt de coke sur sa surface. Ce coke est constitué principalement par des hydrocarbures lourds, des résidus de carbone et des impuretés métalliques. Ces dépôts de coke réduisent la porosité du catalyseur, bloquent l'accès aux sites catalytiques actifs et désactivent ces derniers [6-8].

De ce fait, l'augmentation de la différence de pression totale du réacteur et de la différence de pression du premier lit catalytique (indice de bouchage des pores de catalyseur) ont causé la réduction de la charge traitée au cours du temps dont le but est de garder le même taux de conversion avant de remplacer le catalyseur désactivé par un autre plus neuf.

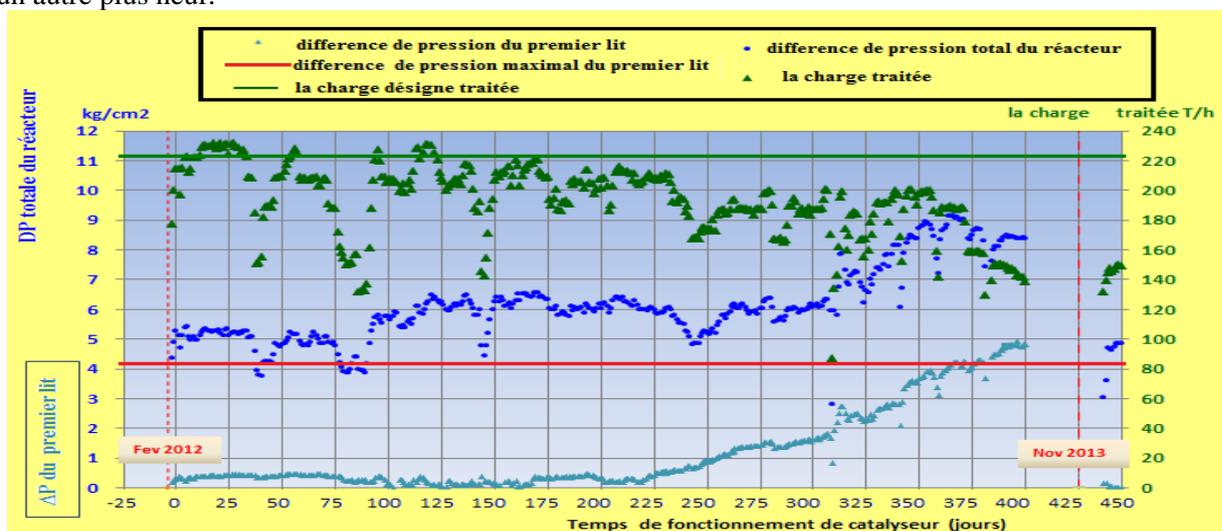


Figure 1 : Historique des paramètres de fonctionnement de catalyseur étudié de HDM de VGO

La figure 2 représente un schéma explicatif d'un réacteur possédant 5 lits catalytiques avec les différences de pression du premier lit et celle du réacteur total.

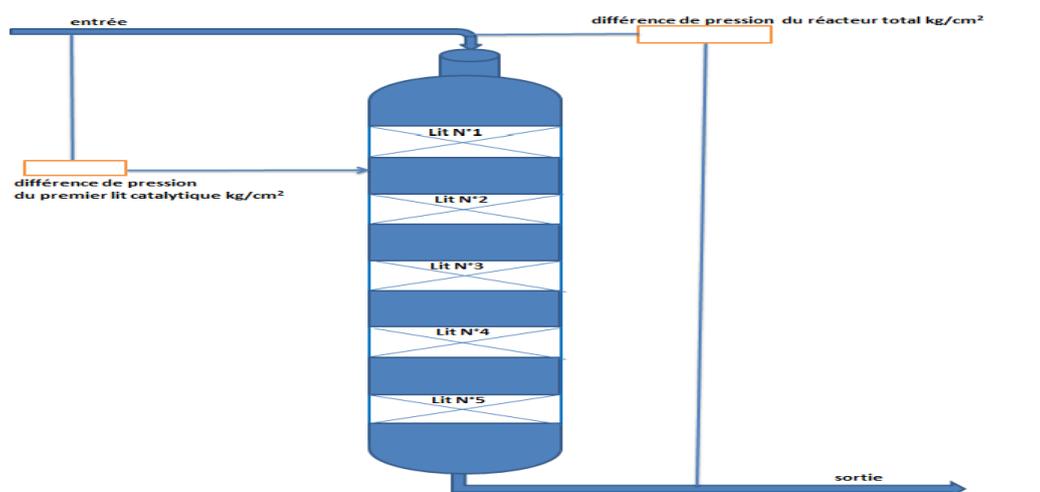


Figure 2 : Schéma représentatif du réacteur avec une différence de pression du premier lit catalytique et celle du réacteur total

Ceci nous ramènera à caractériser ce catalyseur pour comprendre le principe de désactivation de ce dernier dont le but de trouver un procédé de valorisation ou de réutilisation.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matériels

- Four programmable à une température supérieur à 600°C.
- Creuset en porcelaine résistant à des températures supérieures à 600°C.
- Broyeur.
- Matière première (catalyseur neuf et usé).
- Balance avec incertitude de 0,1g.

2.2 Méthodes

La première étape consacrée à la compréhension du principe de désactivation du catalyseur est la calcination de catalyseur (prélevé à différents points du lit catalytique) à une température suffisante pour éliminer totalement les impuretés disposées sur la surface de catalyseur.

Ainsi, l'opération de calcination consiste à un traitement thermique pendant 3 heures au milieu oxygéné à une température maximale de 550°C pour minimiser les fortes interactions des oxydes des éléments composés et/ou déposés de catalyseur formés avec l'alumine du support du catalyseur [1, 9]. Ce qui aurait pour conséquence de limiter l'efficacité d'extraction des métaux par un traitement chimique ultérieur [10].

Trois échantillons de catalyseur usé de différentes masses (M1, M2, M3), sont introduits dans un four programmable sous courant d'air. Les différents paliers de la calcination sont présentés sur la figure 3.

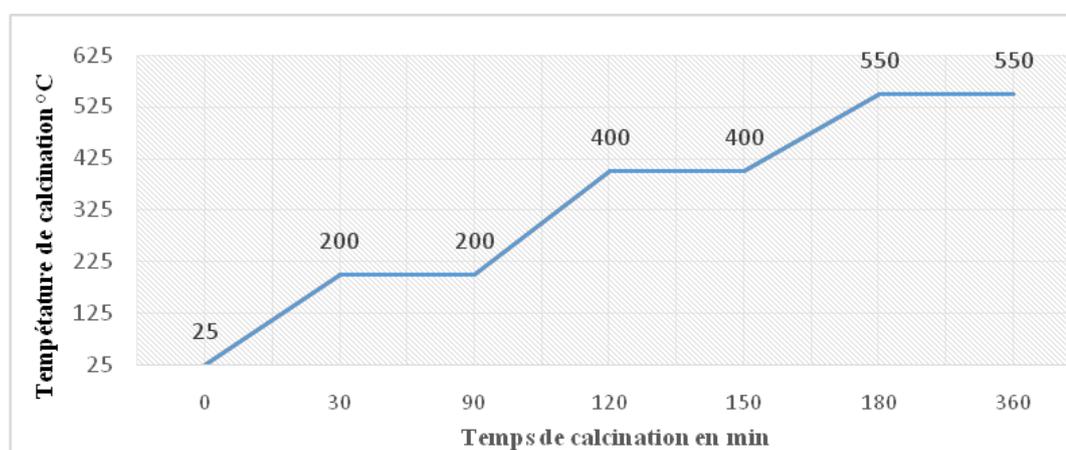


Figure 3 : Courbe des paliers de la calcination de catalyseur usé.

2.3 Caractérisation physico-chimique

Dans ce travail, les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse tels que :

- L'Analyseur EMIA-320V2 qui fournit des informations sur la constitution de catalyseur en carbone et en soufre.
- La méthode BET qui donne des informations sur l'aire spécifique. Les surfaces sont mesurées par la méthode dynamique de physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide.
- L'analyse par spectrométrie de fluorescence X qui donne la composition en pourcentage massique des oxydes métalliques constituant le catalyseur.
- La microscopie électronique à balayage MEB associée à la microanalyse EDAX fournit des informations sur la morphologie texturale et la composition chimique superficielle des catalyseurs.
- La microscopie électronique en transmission MET couplée à l'analyse chimique EDX permet de visualiser l'état de dispersion et la morphologie des phases sulfures des catalyseurs à l'état étudié, lorsqu'elles sont sous forme de feuillets.

3. Résultats et interprétation

Les analyses effectuées citées ci-dessus ont conduit à l'obtention des résultats sur la composition de catalyseur de HDM en trois états : neuf, usé et calciné. Ceci nous a permis de comprendre mieux les modifications de compositions et celles de la surface de catalyseur qui sont dues à la formation du coke et au dépôt métallique.

3.1 Pourcentage de coke déposé sur la surface de catalyseur usé

Les résultats mentionnés dans le tableau 1 représentent les masses des trois échantillons (M₁, M₂, M₃) de catalyseur avant et après calcination.

Tableau 1 : Masse des trois échantillons de catalyseur avant et après calcination

| | Masse avant calcination (g) | Masse après calcination (g) | Masse du coke (g) | % du coke |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------|
| M ₁ | 51,5 ± 0,1 | 44,3 ± 0,1 | 7,2 | 13,98 |
| M ₂ | 50,3 ± 0,1 | 43,8 ± 0,1 | 6,5 | 12,90 |
| M ₃ | 50,5 ± 0,1 | 43,8 ± 0,1 | 6,7 | 13,26 |

Les résultats de ce tableau montrent une différence entre les masses de catalyseur utilisé avant et après calcination. Ceci est expliqué par le fait que le pourcentage en coke qui existe sur la surface du catalyseur pour les trois échantillons est presque le même et varie entre 13 et 14%. Cette variation de pourcentage de coke est due à la mauvaise distribution de la charge lors du traitement à l'entour de la surface du lit catalytique.

3.2 Dosage de carbone et soufre à l'aide d'Analyseur EMIA-320 V 2

Les teneurs en carbone et en soufre total du coke déposé sur la surface de catalyseur utilisé avant et après calcination sont mesurées à l'aide d'un analyseur carbone-soufre Horiba EMIA 320 V2 [11]. Les résultats de ce dosage sont représentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Pourcentages en soufre et en carbone de deux échantillons de même catalyseur utilisé avant calcination (C₁ et C₂) et deux échantillons après calcination (C₃ et C₄).

| Echantillon | % Soufre | % Carbone |
|--|----------|-----------|
| Catalyseur utilisé avant calcination(C ₁) | 2 | 20 |
| Catalyseur utilisé avant calcination (C ₂) | 2,6 | 18 |
| Catalyseur utilisé après calcination (C ₃) | 0,08 | 0,54 |
| Catalyseur utilisé après calcination (C ₄) | 0,06 | 0,45 |

L'analyse par l'Horiba EMIA-320 V 2 montre un pourcentage massique significatif de carbone et de soufre dans le catalyseur utilisé, par rapport au catalyseur calciné. Ceci confirme les résultats du pourcentage de coke obtenus par calcination.

3.3 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Les résultats mentionnés dans le tableau 3 représentent les surfaces spécifiques de trois échantillons de catalyseur neuf, utilisé et calciné mesurées par la méthode BET.

Tableau 3 : Résultats de l'analyse des surfaces spécifiques BET des échantillons de catalyseur (Neuf, utilisé et calciné).

| Echantillon de catalyseur | Surface spécifique $S_{BET} \pm 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ |
|---------------------------|---|
| Catalyseur neuf | 320 |
| Catalyseur utilisé | 25 |
| Catalyseur calciné | 85 |

Ces résultats montrent que les aires spécifiques du catalyseur utilisé sont très faibles par rapport à celles des catalyseurs calciné et neuf. Ce résultat est tout à fait prévisible, puisque les échantillons de catalyseur utilisé contiennent un pourcentage significatif du coke et des impuretés métalliques qui bloquent les pores et les sites actifs de catalyseur. Ceci cause une réduction de volume total des pores et par conséquent une réduction de la surface spécifique [12,13].

3.4 Analyse par spectrométrie de fluorescence X

L'analyse élémentaire a été réalisée par fluorescence des rayons X sur poudre pastillée des éléments constituant les différents états de catalyseur (neuf, utilisé et calciné). Les résultats sont portés sur le tableau 4.

Les résultats sont présentés sur la figure 4 sous forme d'histogramme qui représente les différents pourcentages de chaque élément dans les catalyseurs neuf, utilisé et calciné.

Tableau 4 : Pourcentages massiques en oxydes de quelques éléments obtenus par l'analyse fluorescence des rayons X (avec P.a.f* : perte au feu)

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Nom du Composée | Al ₂ O ₃ | P.a.f* | MoO ₃ | CoO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | MgO | SiO ₂ |
| % Massique de catalyseur neuf | 74,300 | 9,667 | 8,240 | 3,560 | 1,880 | 0 | 0,497 | 0,427 |
| % Massique de catalyseur Usé | 41,500 | 16,300 | 3,095 | 1,025 | 0,362 | 17,100 | 0,533 | 5,900 |
| % Massique de catalyseur calciné | 61,200 | 7,540 | 6,180 | 3,150 | 1,490 | 4,025 | 0,520 | 1,240 |
| Nom du Composée | ZnO | CaO | Na ₂ O | Cl | Fe ₂ O ₃ | NiO | SeO ₂ | ThO ₂ |
| % Massique de catalyseur neuf | 0,145 | 0,104 | 0,179 | 0,164 | 0,023 | 0,004 | 0,014 | 0,000 |
| % Massique de catalyseur Usé | 0,106 | 0,736 | 1,40 | 0,263 | 3,490 | 3,130 | 0,004 | 0,730 |
| % Massique de catalyseur calciné | 0,044 | 0,366 | 1,940 | 0,072 | 2,470 | 4,890 | 0,011 | 0,520 |
| Nom du Composée | V ₂ O ₅ | WO ₂ | BaO | Cr ₂ O ₃ | MnO ₂ | K ₂ O | CuO | TiO ₂ |
| % Massique de catalyseur neuf | 0 | 0,237 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| % Massique de catalyseur Usé | 2,958 | 1,084 | 0,072 | 0,041 | 0,039 | 0,039 | 0,037 | 0,013 |
| % Massique de catalyseur calciné | 4,030 | 0,298 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

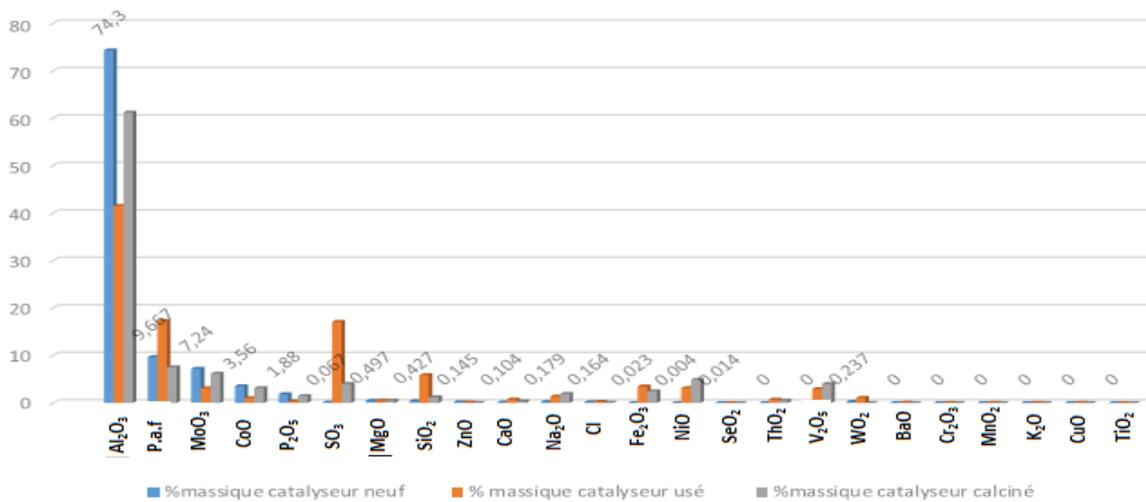


Figure 4 : Pourcentages massiques obtenues par l'analyse fluorescence de rayon X.

Ces résultats montrent que les oxydes constitutifs majoritaires de base qui sont Al₂O₃, MoO₃ et CoO et qui sont communs dans les trois états et presque identiques du côté pourcentage massique, si on enlève le pourcentage des éléments de coke (13% en poids).

Par contre, les autres éléments de base appelés les dopants de catalyseur sont responsables de l'acidité de catalyseur et peuvent ajuster la texture poreuse comme le phosphate, le calcium, le magnésium et le silicium [14 ,15].

D'autres éléments comme Ni, V, S et Fe existent dans le catalyseur utilisé et calciné, avec des pourcentages différents et significatifs, dont l'origine peut être de la charge traitée et/ou de la corrosion des lignes de transfert. Ceci nous donne une idée claire sur les éléments déposés sur la surface de catalyseur et qui peuvent causer la désactivation de ce dernier.

La valeur élevée de la perte au feu dans les analyses de catalyseur usé est due à la présence de pourcentage très élevée de coke dans cet état.

3.5 Analyses par microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme, les dimensions des phases solides et de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées grâce à sa capacité d'observer les objectifs avec des agrandissements très importants jusqu'à 5000X de la surface du catalyseur de différents états. Cela permet la détection des défauts en surface d'échantillon.

Les résultats sont donnés sur la figure 5 qui représente les morphologies des trois types de catalyseur avec un agrandissement de 5000X et une taille de 20micromètres.

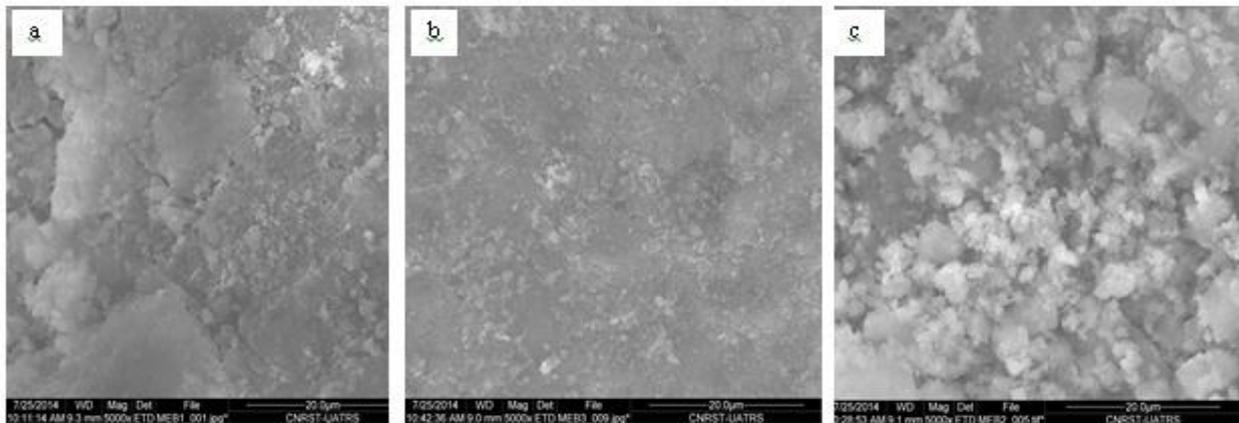


Figure 5 : Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur CoMo/Al₂O₃
(a) neuf, (b) usé et (c) calciné après l'usage).

Puisque l'étude est basée sur la comparaison de trois échantillons de catalyseur neuf, usé et calciné après utilisation, une étude de la morphologie des pores et la texture s'est avérée nécessaire.

3.5.1 Etude de la texture

Une grande différence entre la morphologie de trois échantillons a été observée. Dans l'image (b), on observe que les phases absorbées sur la surface de catalyseur usé se présentent sous la forme d'une couche opaque sur toute la surface [16]. Ainsi Furimsky E. et Al [8] ont observé le dépôt carboné par MEB se présente sous forme d'un film des espèces absorbées, par contre les images (a) et (c) ont indiqué une surface rugueuse avec une hétérogénéité de composition et de forme des petites graines.

On peut déduire selon ces images que la calcination élimine la couche de dépôt carboné. Ce qui favorise d'étudier l'activité catalytique de catalyseur à nouveau (régénération de catalyseur) en contrôlant d'autres paramètres comme la résistance mécanique.

3.5.2 Morphologie des pores

La morphologie externe des matériaux a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La figure 6 présente les images MEB des surfaces de catalyseur, usé, calciné et neuf.

Ces figures illustrent en particulier la présence des macros pores cylindriques parallèles et dont le diamètre varie entre 1 et 2 µm pour le catalyseur neuf. Pour le catalyseur calciné, ces pores sont remplis totalement par des impuretés métalliques sauf l'orifice des pores qui apparaîtrait sur la surface de ce dernier [17].

Pour le catalyseur usé, le coke forme une couche mince sur toute la surface de catalyseur, ce qui rend l'identification des pores très difficile et fait convertir la surface rugueuse de catalyseur en surface lisse.

3.6 Analyses par microscope électronique en transmission MET

L'analyse avec le microscope électronique en transmission a été réalisée sur les échantillons de catalyseur neuf, usé et calciné après utilisation. Ces échantillons ont été broyés avant l'analyse, disposés sur grille de carbone. L'analyse par la méthode MET permet de recueillir un grand nombre d'information sur les échantillons (taille,

forme des cristaux, porosité et composition) grâce à la précision et capacité de grandissement des images jusqu'aux quelques nanomètres.

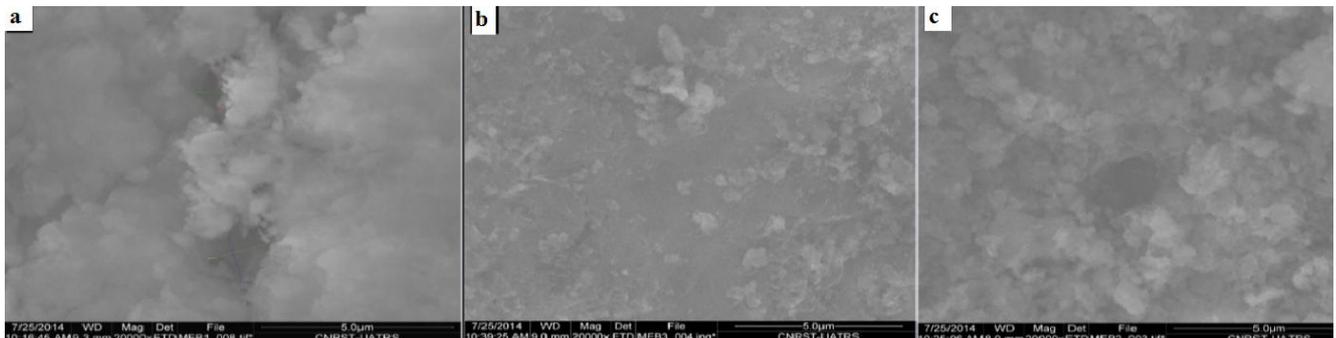


Figure 6 : Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur CoMo/Al₂O₃ ((A) neuf, (B) usé et (C) calciné après l'usage)

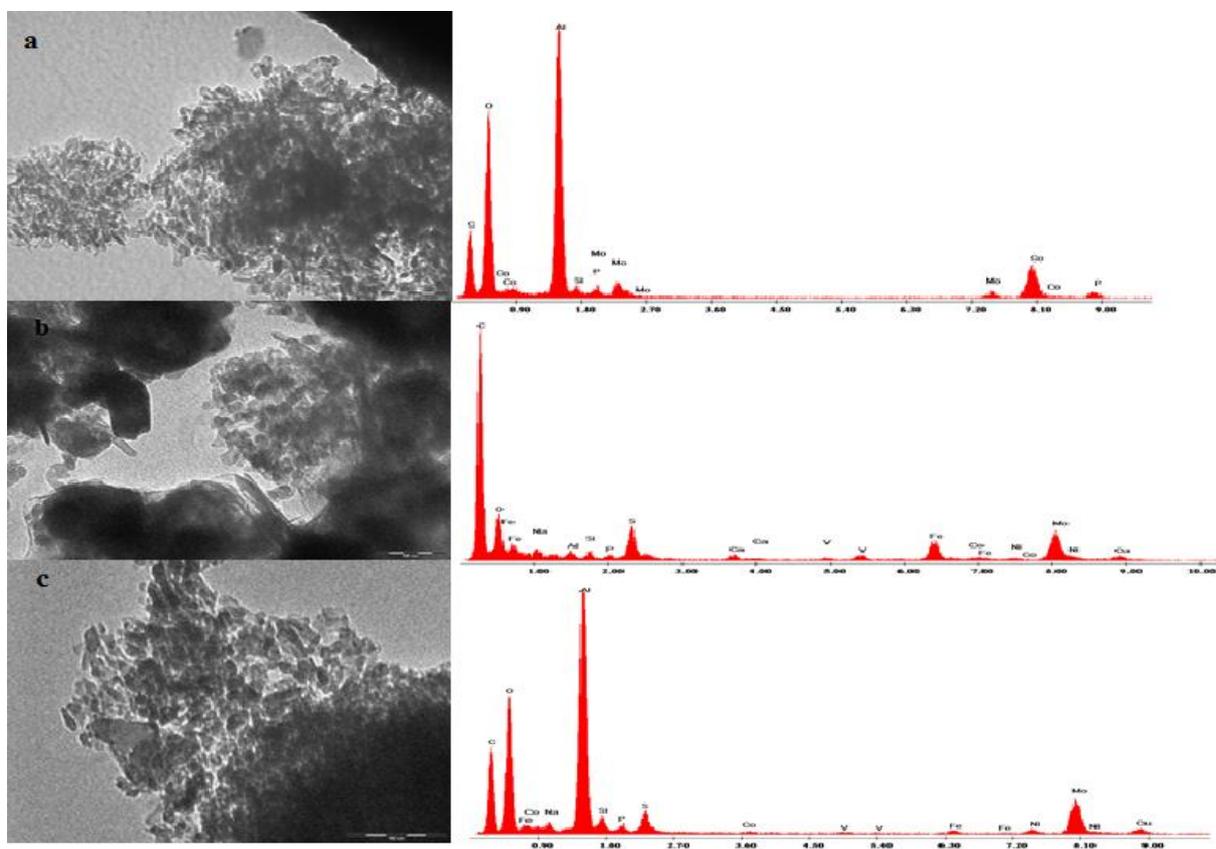


Figure 7 : Images de microscopie électronique en transmission couplée avec analyse de EDX du catalyseur CoMo/Al₂O₃ (a) neuf (b) et usé (c) calciné après l'usage.

Les analyses réalisées par une microscopie électronique en transmission MET couplée à l'analyse chimique (EDX) ont permis d'observer une distribution hétérogène des feuillets sur le support catalytique et les zones présentant des plaquettes sont regroupées en petites agrégats. Les tailles des articles de support sont similaires sur les deux images (a) et (c), par contre sur l'image (b), nous observons que les cristaux sont disparus et une apparition remarquable des espèces indésirables absorbés sur la surface catalytique qui se traduit par un brunissement du catalyseur.

Les proportions atomiques obtenues par analyses EDX semblent cohérentes avec les autre analyses. Ainsi J.J. Delgado et al. [18] ont remarqué que les espèces absorbées recouvrant la surface d'une manière uniforme et compacte.

Conclusion

Les principaux aspects observés de catalyseur de HDM de charge lourde pétrolière VGO ont été caractérisés par le pourcentage de coke disposé sur la surface du catalyseur, les éléments métalliques qui sont des handicaps du catalyseur, le changement de la structure et la morphologie de catalyseur. Ceci repose sur l'emploi de l'ensemble des méthodes physiques dont nous disposons pour permettre de bien connaître et améliorer notre connaissance du catalyseur et de mieux sérier les problèmes qui heurtent la caractérisation de ce dernier.

Dans ce travail, nous avons comparé les compositions des différents états de catalyseur commercial, afin de chercher la méthode spécifique de la récupération des métaux. Il est indispensable d'approfondir l'étude des systèmes catalytiques et celui de désactivation des sites catalytiques afin d'utiliser plus des méthodes de caractérisation et surtout les méthodes couplées dont des résultats sont fiables et précis. Ceci rendra la valorisation de catalyseur usé soit par la réutilisation, soit par l'extraction de ces métaux plus facilement.

Références

1. Leprince P., *Tome 3*, Technip, Paris, (1998).
2. Chitour S. E., 2^{ème} Ed. Office des Publications Universitaires, Alger, (1981).
3. Karolina B. R., Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, France, (2012).
4. Kijenski J., Baiker A., *Catal. Today*, 5 (1989) 1-119.
5. Payen E., Kaszatelan S., Houssenbay S., Szymanski R., Grimblot J., *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 6501.
6. Cerqueira H.S., Magnoux P., Martin D., Guisnet M., *Appl. Catal. A: Gen.*, 208 (2001) 359-367.
7. Jong K.P., Mesters C., Peferoen D., Van Burgee P., Groot C., *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 2053-2060.
8. Ancheyta J., Mohan Ranaa S., Furimsky E., *Catal. Today*, 109 (2005) 3-15.
9. Galliou P., Register européen des brevets, EP217412A2. (2010).
10. Dinh C.T., Eric L., Register européen des brevets, EP 0487368A2. (1992).
11. Paul B., Dany S., Sarah-Jane B., *Geostand. Geoanal. Res.*, 32-2 (2008) 203-208.
12. Lionel B., Thèse de Doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, France, (2004).
13. Bourseau P., Murat G., Saillour C., Toulhuat H., *Oil Gas Sci. Technol.*, 5-40 (2006) 595-607.
14. Kressman S., Morel F., Kasztelan. S., *Catal. Today*, 43 (1998) 203-215.
15. Marion P., Jacquot R., Ratton. S., Guisnet M., Gilson J.P., *Imperial College Press*, (2002) 281.
16. Bellussi G., Pazzuconi G., Perego C., Girotti G., Terzoni G., *J. Catal.*, 157 (1995) 227-34.
17. Bourseau P., Murat G., Saillour C., Toulhoat H., *Oil Gas Sci. Technol.*, 5-40 (2006) 595-607.
18. Delgado J.J., Pérez-Omil J.A., Rodríguez-Izquierdo J.M., Cauqui M.A., *Catal. Commun.*, 7 (2005) 639-643.

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>