

## CARACTERISATION DU CATALYSEUR PLATINE-RHENIUM /ALUMINE DE LA RAFFINERIE D'ARZEW

Soraya CHEROUANA <sup>(1)</sup>; Rachida CHEMINI<sup>(2)</sup>,

(1) Algerian Petroleum Institute IAP Spa, Avenue du 1<sup>er</sup> Novembre Boumerdès 35000, Algérie

E-mail : cherouanasoraya@yahoo.fr

(2) Sonatrach- Activité Aval, Djenane El Malik Hydra 16035 Alger, Algérie

E-Mail: rchemini@avl.sonatrach.dz

**Résumé :** la désactivation des catalyseurs est reliée généralement à la perte d'acidité par cokage, et l'éluion du chlore, et d'autre part à la diminution de la surface métallique accessible par frittage et par dépôt de coke.

Après un suivi rigoureux de la régénération du catalyseur platine- rhénium sur support alumine de reformage catalytique de la raffinerie d'Arzew, depuis sa mise en service en 1999 à 2004, la caractérisation microscopique et macroscopique, nous a permis de mettre en évidence la structure du catalyseur neuf, qui est rugueuse formée d'alternance de matière et de creux. Ce dernier de couleur grisâtre évolue vers une couleur brune, et même d'un noir très foncé et homogène pour le catalyseur après régénération.

Les spectres des rayons X et d'Infrarouge pour les différents échantillons du catalyseur Pt-Re n'ont pu détecter que le support alumine, à cause de la faible teneur en métaux.

Une caractérisation plus détaillée des spectres du microscope électronique à balayage, a révélé la présence de quelques métaux tels que le potassium, le fer et le brome à des teneurs faibles admissibles et un pic de soufre pour le catalyseur après régénération. Les tests mécaniques ont révélées que le catalyseur Pt-Re perd de sa résistance à l'écrasement, et à l'attrition d'un cycle à l'autre durant toute la période de son exploitation.

L'étude de la performance de la régénération a montré clairement l'hétérogénéité de la combustion au sein du catalyseur.

Le suivi d'une nouvelle charge de catalyseur Pt-Re de la raffinerie d'Arzew nous permet de recommander l'étape de tamisage pendant la première régénération, car dans les premiers temps de fonctionnement, une masse élevée de coke se dépose sur le catalyseur à cause de son hyperactivité au démarrage.

### 1. INTRODUCTION

De nombreuses recherches ont été menées pour réduire la vitesse de désactivation et augmenter la

Stabilité des catalyseurs [1]. D'où le passage progressive des catalyseurs monométalliques à base de platine, par des catalyseurs bimétalliques à base de platine associé à l'un des éléments tels que le rhénium, l'iridium, le germanium et l'étain [2].

En effet, l'activité de tous les catalyseurs de reformage chute au cours du fonctionnement, et quand l'activité et la sélectivité deviennent insuffisantes, il faut régénérer le catalyseur. Les informations existantes dans la littérature ont révélé que le frittage des catalyseurs, la structure du coke, et son mode de combustion ne sont pas clairement établis [1].

De ce fait, nous avons utilisé diverses techniques de caractérisation pour étudier les performances du catalyseur platine-rhénium de reformage catalytique (platforming), après un suivi rigoureux de la régénération du catalyseur Pt-Re de la raffinerie d'Arzew durant la période 1999 à 2004 [3].

### 2. DETERMINATION DU DEPOT DE COKE

Les caractéristiques du catalyseur utilisé dans le platforming de la raffinerie d'Arzew sont données par le fabricant UOP [4] (Tableau.1).

Catalyseur bimétallique	Pt/Re (Platine/Rhénium)
Nom commercial	R62
Composition chimique	0,22% en poids Pt 0,44% en poids Re
Support	Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,34% en poids Contient 0,9 à 1,1 % en poids de chlore
Couleur	Grisâtre
Densité apparente	0,710
Densité de chargement	0,663
Surface active	220 m <sup>2</sup> /g
Type bifonctionnel	Fonction acide due au support Fonction hydrogénante due au métal
Forme	Sphérique de 1/16" de diamètre (1,59 mm)
utilisation	Platforming catalytique (fabrication des essences)

Tableau.1. Propriétés physico-chimiques du catalyseur Pt-Re

La Fig.1 donne les résultats du dépôt de coke déposé, pendant la phase de combustion au cours des sept régénérations des années 1999 à 2004.

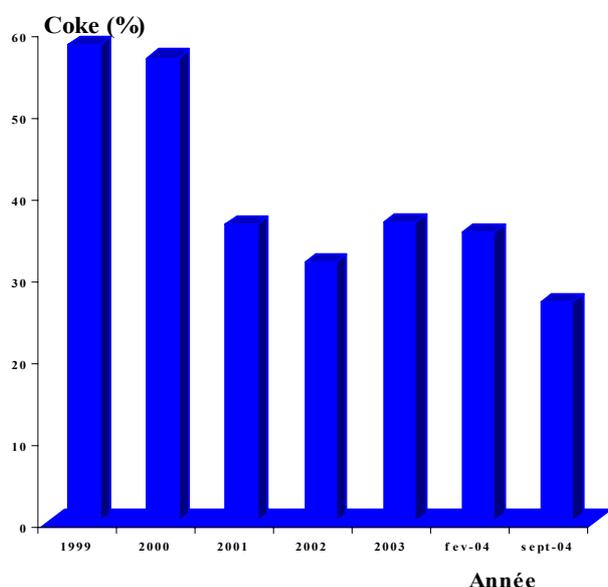


Fig.1. Dépôt de coke durant les sept régénérations

En 1999, et après deux années de mise en service, le catalyseur bimétallique Pt-Re frais a subi la première régénération, le dépôt de coke est élevé.

Aussi, on constate que les régénérations de l'année 1999 et 2000 ont donné un dépôt de coke important. Par contre, celle de l'année 2001, le dépôt de coke a diminué de 50% grâce à l'effet du tamisage effectué en 2000.

La nécessité de la régénération en 2002 provient de la teneur élevée en soufre dans la charge du reforming à 0,9ppm, alors que la teneur admissible est de 0,5ppm.

En 2003, il y'a eu contamination du catalyseur par l'azote à cause de la teneur élevée dans la charge de platforming, d'où la baisse en rendement du platformat et la chute de l'activité catalytique. Le dépôt de coke a augmenté.

A partir de 2003, le catalyseur reprend son fonctionnement régulier, et on note une variation du dépôt de coke au cours des régénérations de février et septembre 2004, qui est due essentiellement aux conditions de fonctionnement du platforming (déclenchement électrique, arrêt, démarrage).

### 3. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

La caractérisation des catalyseurs nous renseigne sur l'état physique des catalyseurs, telle que la résistance mécanique, et l'état chimique telle que la composition des constituants qui le constitue. Aussi, elle renseigne, sur l'évolution de l'activité du catalyseur pendant son utilisation.

#### 3.1. Analyse par microscopie

La Fig.2 représente une bille de catalyseur Pt-Re, d'environ 1 à 2 millimètres de diamètres.

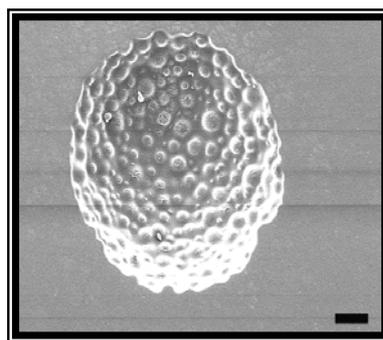


Fig.2. Bille de catalyseur Pt-Re (MEB)

La texture du catalyseur fait apparaître un ensemble de pores dont les dimensions varient de quelques microns à environ une dizaine d'angströms. Les réactifs et les produits de la réaction diffusent dans ces pores.

Les Fig.3.a à Fig.3.d représentent une vue macroscopique sur un lot d'échantillons de catalyseurs Pt-Re, neuf et après régénération des années 2000, 2002 et 2004 respectivement.

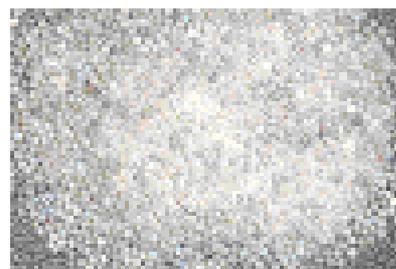


Fig.3.a. Catalyseur Pt-Re neuf



Fig.3.b. Catalyseur Pt-Re après régénération 2000

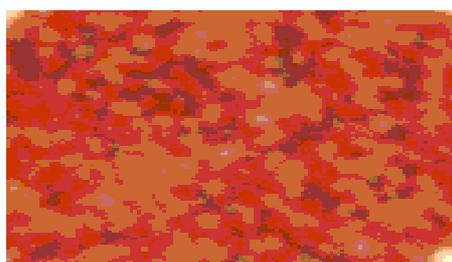


Fig.3.c. Catalyseur Pt-Re après régénération 2002



Fig.3.d. Catalyseur Pt-Re après régénération 2004

Le catalyseur Pt-Re neuf a l'aspect de cristaux blanchâtres de couleur homogène. Par contre, celui de la régénération 2000, on remarque des grains plus clairs à côté des grains plus sombres qui définissent les régions cokées. Le catalyseur Pt-Re de la régénération 2002, montre clairement des pavés de teintes brunes dus essentiellement à la contamination par le soufre. Enfin, on constate que le catalyseur Pt-Re de la régénération 2004, a repris partiellement son aspect initial de cristaux blanchâtres, à cause de la durée de cycle courte de six mois pendant cette période.

### 3.2. Analyses par infrarouge

Un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier (IFTR) permet de connaître les longueurs d'ondes (ou les fréquences) des groupements absorbés par un échantillon, et de les identifier qualitativement.

Les Fig.4.a et Fig.4.b représentent respectivement les spectres obtenus avec un catalyseur Pt-Re neuf comparé à celui après régénération.

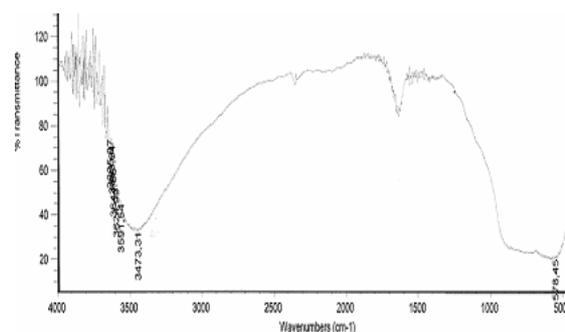


Fig.4.a. Catalyseur Pt-Re neuf

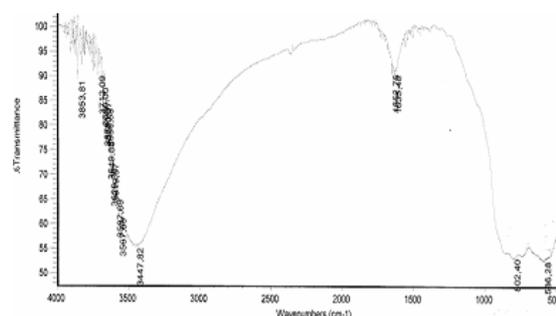


Fig.4.b. Catalyseur Pt-Re après régénération

L'examen des spectres infrarouge, de tous les échantillons de catalyseur Pt-Re neuf et après régénération, a montré une bande large avec un maximum de  $3473\text{cm}^{-1}$  de la vibration d'élongation correspondante au groupement OH de la molécule d'eau. Une seconde bande de largeur moyenne, dont le maximum est d'environ  $1630\text{cm}^{-1}$  de la vibration de déformation, est attribuée à OH de la molécule d'eau. Donc, on peut dire que le catalyseur est très sensible à l'humidité. Une troisième bande très large entre  $1000\text{cm}^{-1}$  et  $500\text{cm}^{-1}$  est celle de l'alumine ( $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ ), qui contient 99,34% d'alumine dont 0,9% à 1,1% seulement de chlore pour le catalyseur neuf tableau (1), ce qui explique la non détection des métaux par l'infrarouge.

Un examen attentif du spectre IR du catalyseur après régénération, révèle la présence d'un nouveau pic à  $802\text{cm}^{-1}$  qu'on attribue à l'alumine ( $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ ) d'intensité plus faible que le catalyseur neuf. D'autres pics sont apparus à  $702\text{cm}^{-1}$  et  $586\text{cm}^{-1}$  correspondants respectivement au  $\text{Re}@\text{O}$  et  $\text{Pt}@\text{O}$ .

### 3.3. Analyses par Rayons X

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la nature des phases cristallisées au sein d'un échantillon, ainsi que la taille des cristallites. La Fig.5 regroupe les spectres correspondants aux échantillons de catalyseur Pt-Re neuf, et ceux après régénération des années 2000, 2002 et 2004.

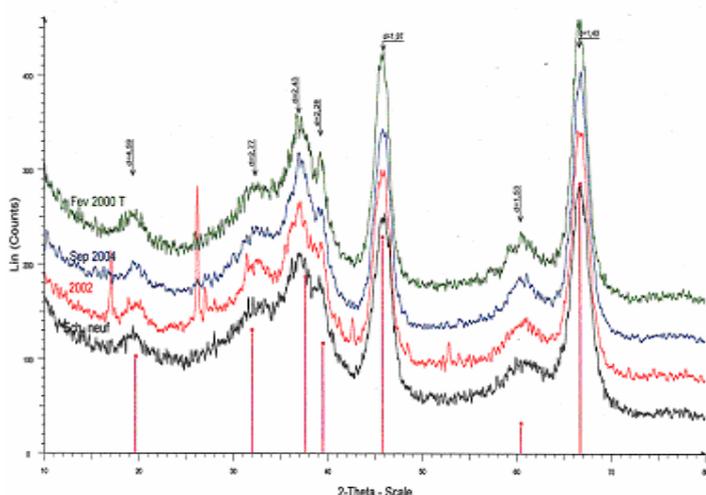


Fig.5. Spectres Rayons X du catalyseur Pt-Re

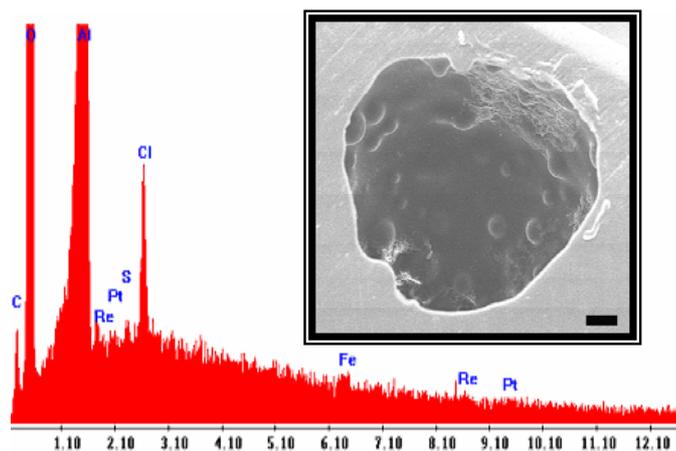


Fig.6.b. Catalyseur Pt-Re après régénération

Etant donné que la teneur en poids en métal Pt-Re est faible (tableau 1), l'analyse aux rayons X des échantillons de catalyseurs n'a pu détecter que le support ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) révélé par la présence des pics à 1,83 et 1,43.

### 3.4. Analyses par microscope électronique à balayage (MEB)

Nous avons étendu les observations sur le catalyseur Pt-Re, en utilisant la technique de la microscopie électronique à balayage. Les Fig.6.a et Fig.6.d donnent le spectre et la morphologie des échantillons de catalyseur Pt-Re neuf, et après régénération.

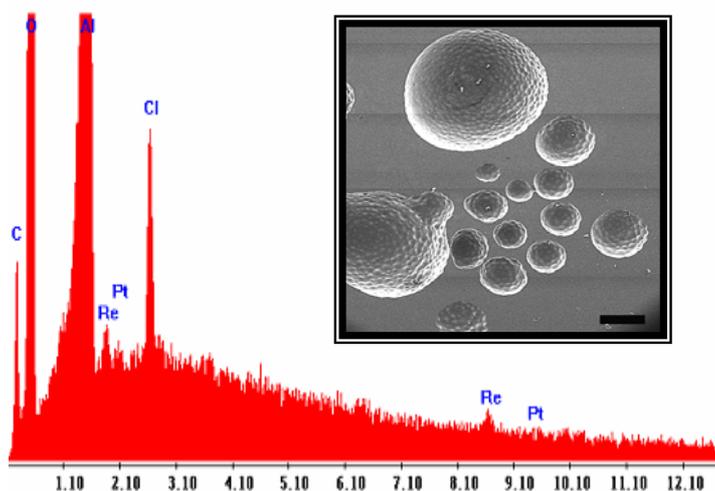


Fig.6.a. Catalyseur Pt-Re neuf

Une analyse détaillée du spectre donné par le MEB concernant le catalyseur Pt-Re neuf, confirme la présence de ses constituants qui sont le Pt, Re,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le chlore. On constate que la majeure partie du catalyseur est sous forme d'alumine (support) et du chlore représentés par des pics d'intensité plus élevée. Pratiquement, les mêmes observations sont remarquées pour le spectre de l'échantillon de catalyseur après régénération, avec la présence de nouveaux pics correspondants au potassium, le fer et le brome à des teneurs faibles admissibles, dont l'augmentation peut éventuellement entraîner l'empoisonnement définitif du catalyseur, et l'apparition d'un pic correspondant au soufre déjà détecté par la diffraction des rayons X.

### 3.5 Résistance mécanique

Le catalyseur est soumis à des contraintes mécaniques diverses (chargement dans le réacteur, démarrage, arrêt de l'unité, tassement, fonctionnement dans l'unité, déchargement, régénération, rechargement). La résistance aux dégradations mécaniques est une propriété physique qu'il importe de contrôler à chaque régénération, pour permettre au raffineur de connaître l'état physique du catalyseur au cours de son exploitation.

#### 3.5.1 Résistance à l'écrasement (Méthode Shell)

La résistance à l'écrasement en lit d'un catalyseur est la pression en Méga Pascal (Mpa) exercée par l'intermédiaire d'un piston sur l'échantillon de catalyseur contenu dans une éprouvette cylindrique, pour laquelle la quantité de fines passant à travers un tamis de 400 micromètres représente 0,5% du poids de l'échantillon initial [5]. La Fig.7 illustre les résultats de ce test.

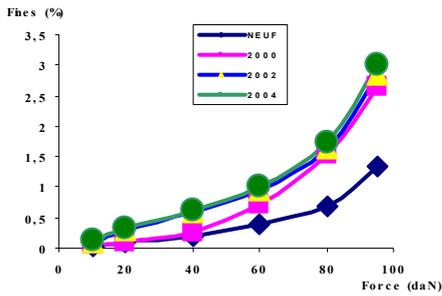
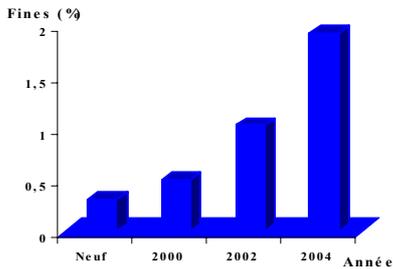


Fig.7. Taux de fines obtenus par écrasement

On constate que la résistance à l'écrasement décroît d'un cycle à un autre (temps écoulé entre deux régénérations). Le catalyseur neuf est plus résistant par rapport au catalyseur après régénération. La présence de coke et la durée de cycle diminuent la résistance mécanique du catalyseur.

3.4.2. Résistance à l'attrition (Méthode AIF)

La méthode AIF permet de déterminer la résistance mécanique aux chocs et aux frottements d'un catalyseur [6]. La Fig.8 donne le pourcentage en fines produites par ce test, pour tous les échantillons de catalyseur Pt-Re neuf et après régénération.



8. Taux de fines obtenus par attrition

La méthode AIF a mis en évidence le phénomène d'attrition révélé par la production de fines particules. Ces dernières augmentent avec le temps, ce qui montre que le catalyseur Pt-Re perd de sa résistance.

Le mécanisme d'attrition est régi par deux phénomènes qui sont l'abrasion et la brisure. En effet, le microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence ces deux phénomènes représentés dans les Fig.9.a et Fig.9.b.

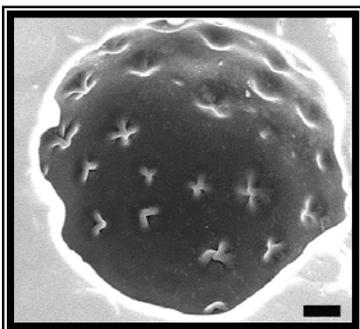


Fig.9.a. Abrasion du catalyseur Pt-Re

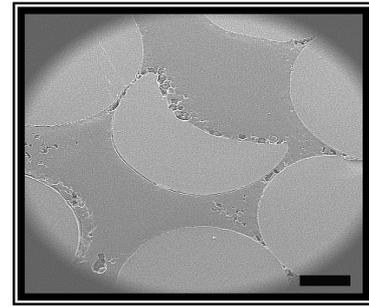


Fig.9.b. Brisure du catalyseur Pt-Re

En effet, le phénomène d'abrasion a eu lieu lorsque l'énergie appliquée est insuffisante pour provoquer une fracture significative des billes de catalyseur. On observe alors un détachement de petites surfaces qui créent une distribution de fines particules. Par contre, la brisure a eu lieu lorsque l'énergie appliquée est suffisante et donne naissance à des particules de tailles inférieures à celles des particules initiales [7].

Les Fig.10.a et Fig.10.b montrent les particules fines et les fragments de catalyseur récupérées par tamisage après la régénération.

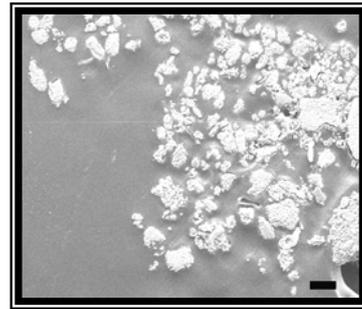


Fig.10.a Fines de catalyseur Pt-Re après régénération

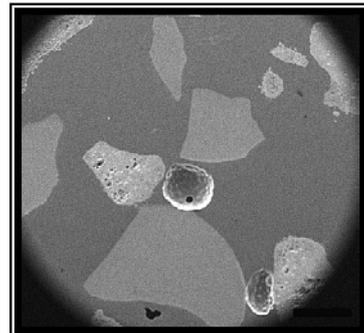


Fig.10.b. Fragments de catalyseur Pt-Re après régénération

On note aussi, certaines billes friables qui peuvent par la suite être brisées rapidement, en subissant des collisions pouvant les détruire, et les fragments produits sont suffisamment solides pour résister aux chocs subséquents.

#### 4. PERFORMANCES DE LA REGENERATION

Le microscope électronique à balayage a permis d'observer des échantillons de catalyseur Pt-Re après régénération Fig.11.a et Fig.11.b.

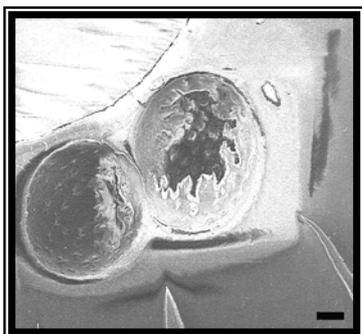


Fig.11.a. Catalyseur Pt-Re après régénération

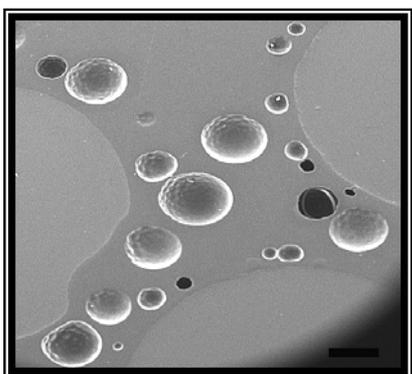


Fig.11.b. Catalyseur Pt-Re après régénération

Le catalyseur après régénération montre clairement l'hétérogénéité de la combustion au sein du catalyseur, qui semble toucher plus particulièrement certaines régions. Le centre de la bille d'un catalyseur Pt-Re apparaît noir, alors que la zone périphérique est de couleur claire (Fig.11.a). L'oxygène n'atteint pas tous les pores où le coke se localise, il y a donc une résistance au transfert de matière qui ne permet pas une combustion complète du coke pour toute la masse catalytique dans les réacteurs durant la phase de combustion.

Aussi, on constate que la majeure partie de la masse catalytique est régénérée. Néanmoins, il apparaît que la combustion est aléatoire car pour des billes de catalyseur de même dimension, on retrouve celles qui sont encore cokées. On constate aussi des fines de coke non brûlées (Fig.11.b).

#### 5. CONCLUSION

Une bonne corrélation existe entre les résultats obtenus par le suivi de la combustion, en calculant la quantité de dépôt de coke pour toutes les régénérations effectuées sur les catalyseurs Pt-Re depuis son emplacement, et sa caractérisation, en particulier par la détermination de la résistance mécanique et la visualisation par la microscopie électronique.

En effet, durant la régénération de l'année 1999, il y'a eu un dépôt de coke important (58,29%), et le tamisage n'a pas eu lieu.

La durée de cycle a été de deux années, ce qui a provoqué une diminution importante de la résistance mécanique par attrition entre le catalyseur neuf et celui de la régénération 2000 et 2002. Le tamisage est donc une opération importante qui permet au catalyseur de réduire sa désactivation. On conclut aussi que la vitesse de cokage élevée au départ diminue progressivement avec le temps d'exploitation du catalyseur.

Des observations par microscopie ont montré clairement l'hétérogénéité du cokage au sein du catalyseur. La combustion se révèle donc non uniforme à la surface du catalyseur, ce qui entraîne le bouchage de certains pores qui deviennent inactifs et par conséquent son activité diminue, le cokage semble donc toucher plus particulièrement certaines régions bien définies. Des contaminants tels que le potassium, le brome, le fer et le soufre ont été détectés dans la masse catalytique, apportés par la charge de platforming qui normalement a subi un prétraitement dans la section hydrobon.

Le suivi de la deuxième charge de catalyseur Pt-Re de la raffinerie d'Arzew nous permet de recommander l'étape de tamisage pendant la première régénération, car dans les premiers temps de fonctionnement, une masse élevée de coke se dépose sur le catalyseur à cause de son hyperactivité au démarrage. En raison de la plus grande sensibilité du catalyseur Pt-Re et des perturbations de fonctionnement, le raffineur doit analyser la charge sortante de la section prétraitement pour protéger le catalyseur de platforming contre les inhibiteurs et les poisons.

#### REFERENCES

- [1] D.Espinat, « Contribution à l'étude du vieillissement par dépôt de coke des catalyseurs de reformage catalytique ». Thèse de docteur. Ingénieur, E.N.S.P.M, France, 1982.
- [2] P. Leprince, « Procédés de transformations ». Tome III, Editions Technip, 1998.
- [3] S. Cherouana, « Etude des performances du catalyseur Platine- Rhénium/ Alumine de l'industrie de raffinage ». Thèse de magister, Institut Algérien du Pétrole de Boumerdès, Algérie, 2005.
- [4] « Rapports de la raffinerie d'Arzew de la section reformage catalytique », Raffinerie d'Arzew.
- [5] « Essai de résistance à l'écrasement en lit (Méthode Shell) ». Edition Technip géoproduction, France, 1986.
- [6] « Essai de Résistance à l'attrition (Méthode AIF) ». Edition Technip géoproduction, France, 1986.
- [7] R. Chemini, « Analyse des mécanismes d'attrition dans un cristalliseur. Discrimination des chocs cristaux-parois par un test ». Th.doctorat, INP Toulouse, France, 1992.