

L'hydrodésazotation des fractions pétrolières : L'HDN

Au sein d'une raffinerie de pétrole les procédés d'hydroraffinage ont une importance fondamentale car ils permettent, en préalable à toute valorisation des fractions pétrolières, de purifier celles-ci en éliminant les hétéroatomes présents dans les charges tels que le soufre, l'azote, les métaux et bien d'autres impuretés. En concentration trop élevée, ces impuretés présentent diverses nuisances : *empoisonnement* des catalyseurs métalliques et acides utilisés en aval, *corrosion* (soufre) et enfin *pollution atmosphérique* (soufre et azote).

Jusqu'au début des années 1970, l'élimination du soufre, était l'unique préoccupation du raffineur. Aujourd'hui, l'élimination de l'azote est devenue, dans bon nombre de cas, une nécessité supplémentaire. Ce besoin est apparu peu à peu à la suite de l'utilisation de pétrole brut de plus en plus lourd contenant de plus en plus d'azote comme en témoigne la *figure 1*.

L'élimination du soufre correspond à l'opération d'hydrodésulfuration ou HDS qui a fait l'objet de la fiche n° 3 de cette série. L'élimination de l'azote, hydrodésazotation ou HDN, présente de nombreuses similarités avec l'hydrodésulfuration. Ainsi, de la même manière que pour l'HDS, il s'agit de faire réagir de l'hydrogène sur les molécules contenant les hétéroatomes. L'HDS conduit à des hydrocarbures et de l'hydrogène sulfuré tandis que l'HDN donne des hydrocarbures et de l'ammoniac :



Les catalyseurs employés sont du même type que ceux utilisés pour l'HDS, c'est-à-dire sulfures de molybdène ou de tungstène promus de préférence par le sulfure de nickel, le tout étant déposé sur un support oxyde de grande aire spécifique. Le procédé est également similaire à celui de l'HDS tel qu'il est décrit dans la fiche n° 3. Cependant, les réactions d'HDN sont beaucoup plus difficiles à réaliser que celle d'HDS ce qui conduit à des conditions opératoires nettement plus sévères faisant de l'HDN un procédé spécifique.

Les réactions d'hydrodésazotation

L'azote est présent dans les pétroles presque uniquement sous la forme de molécules hétérocycliques. Deux grandes familles sont en général

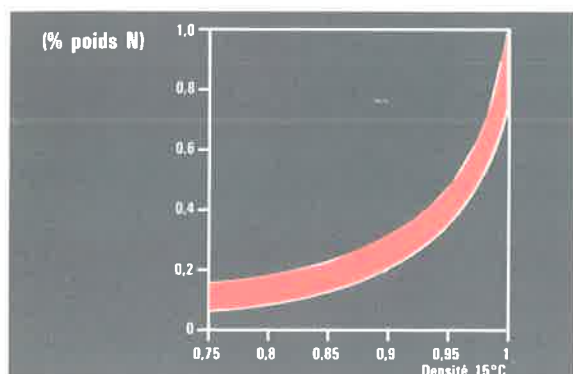


Figure 1 - Quantité d'azote dans les pétroles en fonction de leur densité.

distinguées : les molécules azotées basiques pour lesquelles l'atome d'azote est dans un cycle à six atomes (la pyridine, la quinoléine, l'acridine sont des molécules modèles de cette classe de composés), les molécules azotées non basiques contenant l'atome d'azote dans un cycle à cinq atomes. Celles-ci constituent la deuxième famille dont les modèles sont le pyrrole, l'indole et le carbazole. Ces diverses molécules sont utilisées en laboratoire pour l'étude de réactions d'HDN.



Figure 2 - Comparaison des schémas réactionnels de l'HDS du dibenzothiophène et de l'HDN du carbazole.

Toutes ces molécules contiennent des liaisons Csp^2-N qui sont très peu réactives par rapport aux liaisons Csp^2-S des molécules soufrées d'où la plus grande difficulté d'enlever l'azote. Il est donc nécessaire de passer par une hydrogénation préalable des cycles aromatiques concernés afin de provoquer la transformation des liaisons Csp^2-N en Csp^3-N plus facile à rompre. L'hydrogénation des noyaux aromatiques et hétéroaromatiques est donc une étape essentielle de l'HDN ce qui n'était pas le cas pour l'HDS (fig. 2).

Une autre différence essentielle entre l'HDS et l'HDN est la très forte adsorption de certaines molécules azotées sur la surface du catalyseur ce qui conduit à l'inhibition de la réaction des molécules azotées les moins fortement adsorbées. Ceci est le cas des molécules de la famille de l'aniline qui apparaissent comme produits de la réaction des composés azotés hétérocycliques (fig. 2). La réaction des alkyl-anilines est inhibée par les composés hétérocycliques qui s'adsorbent très fortement sur la surface active du catalyseur. On observe expérimentalement, par exemple, que la diéthylaniline se convertit 10 fois moins vite en présence de quinoléine que lorsqu'elle est seule (fig. 3).

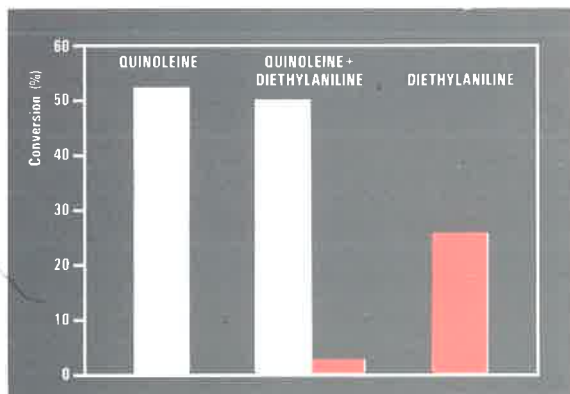


Figure 3 - Inhibition de l'HDN de la diéthylaniline par la quinoléine sur catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ HR346 de Procatalyse. D'après G. Pérot et coll., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, vol. 96, p. 865 (1987).

Lors de l'HDN d'une charge pétrolière, on observe également l'apparition, dans les effluents, d'alkyl-anilines qui restent difficiles à convertir totalement, d'où la nécessité d'accroître la sévérité des conditions opératoires.

Les catalyseurs

Les catalyseurs d'HDN ont des caractéristiques très voisines des catalyseurs d'HDS décrit dans la fiche n° 3. Le couple sulfure de molybdène-sulfure de nickel est cependant privilégié par rapport au couple sulfure de molybdène-sulfure de cobalt utilisé en HDS. Ceci résulte de la meilleure activité en hydrogénation et désazotation de la formule $NiMo$. Les quantités de phase actives, les proportions de sulfure de nickel par rapport au sulfure de molybdène sont également similaires. De nombreux travaux en recherche se poursuivent afin de mieux définir cette phase active. Celle-ci est constituée de petites particules de sulfure de molybdène MoS_2 contenant un nombre limité de feuillets (1 à 5) de ce composé à structure lamellaire. Le nickel, de la même manière que le cobalt serait en interaction à la périphérie de ces feuillets, générant ainsi de nouveaux sites plus actifs.

Le procédé

Le réacteur en lit fixe traversé par le mélange hydrogène-charge est le procédé le plus couramment employé. Il s'applique au traitement des coupes de distillation directe tels que gasoles et distillats sous vide et aux effluents des procédés de cokage et viscoréduction. Ces charges, après désazotation, sont destinées à alimenter le craquage catalytique ou l'hydrocraquage. Celles-ci peuvent contenir de grandes quantités de soufre (de 0,1 à 2 %) et d'azote (0,02 à 0,8 %). Les conditions opératoires sont nettement plus sévères que pour l'HDS comme le montre le tableau 1.

Toute amélioration des catalyseurs d'HDN a donc des conséquences au niveau de la qualité des effluents et de la réduction de la sévérité des conditions opératoires. La recherche de nouveaux catalyseurs d'HDN est intensive de par le monde car ce procédé est l'une des clefs essentielles de l'utilisation plus complète et plus noble des pétroles et fractions pétrolières lourdes.

	HDS	HDN
Pression (bar)	20-40	80-120
Température (°C)	320-380	380-420
Vitesse spatiale (kg charge/kg cata./heure)	2-6	0,5-2

Tableau 1 - Comparaison des conditions opératoires de l'HDS et de l'HDN d'un gasole

Pour en savoir plus

• Catalyse de contact, J.F. Le Page et coll., édition Technip, (1978).

• R. Kessas et H. Toulhoat, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, vol. 41, p. 511 (1984).

Cette fiche a été préparée avec le concours de S. Kasztelan.