

La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques

Définitions

Par leurs propriétés électroniques particulières (bandes d incomplètes), les métaux sont capables d'adsorber de nombreux composés accepteurs ou donneurs d'électrons. Ils ont donc un large spectre d'utilisation en catalyse : hydrogénation, hydrogénolyse des liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome, déshydrocyclisation, oxydations totales ou ménagées...

Les principales applications des catalyseurs métalliques sont le réformage catalytique, les hydrogénations des liaisons insaturées, la dépollution automobile...

Cependant, ces mêmes propriétés d'adsorption font que les métaux sont très sensibles à la désactivation, soit par adsorption de poison (soufre principalement), soit par dépôt irréversible de résidus hydrocarbonés (coke). Nous traiterons, dans cette fiche, de cette deuxième forme d'empoisonnement.

Caractéristiques des dépôts carbonés

Les dépôts carbonés se caractérisent par leur quantité, leur localisation et leur nature chimique.

Quantité

• Par rapport à la quantité totale de réactif traité, très peu d'atomes de carbone se retrouveront dans le dépôt de coke : 1/200 000 dans le cas de réformage catalytique. Néanmoins, après plusieurs mois d'utilisation, ce dépôt peut représenter plusieurs pourcents en poids du catalyseur.

Dans le cas d'un catalyseur métallique supporté, la quantité croît en fonction du temps selon la loi de Vorrhies :

$$\% C = k t^n$$

où %C représente le pourcentage de carbone sur le catalyseur, t le temps et k et n des constantes caractéristiques du catalyseur. Le plus souvent n est très inférieur à l'unité.

• En revanche, dans le cas d'un catalyseur métallique massique (sans support), le catalyseur atteint très rapidement, dès les premiers instants de mise en contact avec le réactif hydrocarboné, un taux de recouvrement en coke qui restera constant tout au long de l'opération.

En conséquence, au cours de la réaction, le coke s'accumule essentiellement sur le support.

Localisation

Les dépôts de coke accumulés sur le métal et sur le support peuvent être identifiés par oxydation en température programmée (figure 1).

Nature chimique des dépôts

Quelle que soit la nature de l'hydrocarbure réactif, les dépôts carbonés sont des composés polyaromatiques. Dans la fraction de coke soluble dans le benzène, on a pu mettre en évidence, par chromatographie, des composés lourds tels que le naphthalène, le phénanthrène, le pyrène et le coronène. Le coke déposé sur le métal est généralement moins déshydrogéné (H/C ≈ 1) que le coke déposé sur le support (H/C ≈ 0,5) qui peut atteindre une structure graphitique.

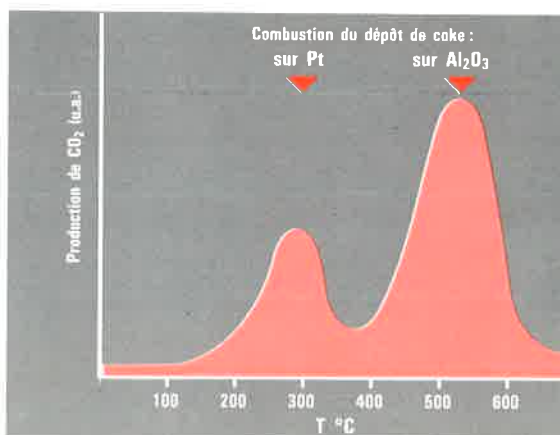


Figure 1 - Profil de l'oxydation en température programmée du coke déposé sur un catalyseur au platine sur alumine. Les propriétés catalytiques du platine permettent une oxydation à plus basse température du carbone déposé à sa surface.

Effet du coke sur les performances catalytiques

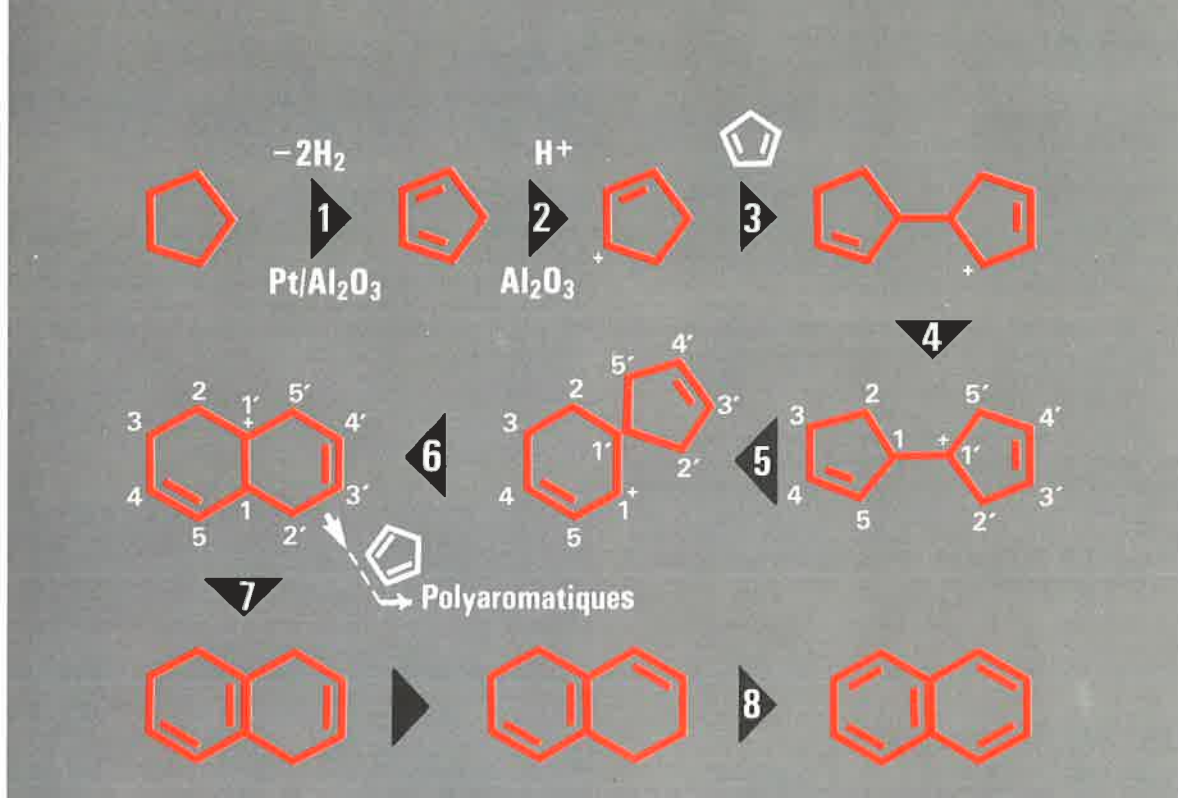
Les dépôts de carbone diminuent dans tous les cas l'activité métallique globale. Cependant, cet effet inhibiteur dépend de la nature du métal (rôle du rhénium et de l'iridium ajouté au platine des catalyseurs de réformage), de sa dispersion (les petites particules résistent mieux au cokage que les grosses), des conditions opératoires (une augmentation de la pression diminue fortement le dépôt carboné surtout sur le métal), de l'acidité du support qui permet une graphitisation du coke loin des particules métalliques.

Enfin, le coke peut avoir un rôle bénéfique sur les sélectivités dans le cas de réactions parallèles. Ainsi, il inhibe plus la fonction hydrogénolyse (coupe C-C) que la fonction hydrodéshydrogénante.

Mécanisme de cokage des métaux supportés

La réaction de cokage est la résultante entre la production de précurseurs de coke et leur destruction. Dans le cas d'un composé hydrocarboné (exemple : le cyclopentane), le métal produira des composés oléfiniques et dioléfiniques

(cyclopentène, cyclopentadiène) qui se polymériseront, soit sur le métal, soit sur les sites acides du support (polymérisation cationique ou polymérisation de type Diels-Alder), pour donner des composés polyaromatiques.



Incidence économique

La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques a une incidence considérable sur l'économie des procédés. Pour pallier la désactivation, l'option prise est généralement d'augmenter la température de fonctionnement pour

maintenir la même conversion. Néanmoins, le catalyseur doit être régénéré lorsque la température devient trop élevée. L'opération nécessite l'arrêt de l'unité et la combustion des dépôts dans des conditions parfaitement contrôlées. Dans certains cas, la régénération n'est pas possible et le catalyseur doit être changé. Il importe donc de bien connaître et de maîtriser les processus de formation de ces dépôts carbonés.

Conclusion

Au cours de la réaction catalytique, il se produit un dépôt de résidus hydrocarbonés sur les catalyseurs métalliques. Ce dépôt, appelé coke, a une structure qui peut être plus ou moins graphitique. La quasi-totalité est localisée sur le support mais, dans tous les cas, le coke diminue l'activité métallique. Cette désactivation nécessite de régénérer régulièrement le catalyseur et dans certains cas de le changer.

Pour en savoir plus

• J.B. Butt, dans « Advances in Chemical Series », Vol 109, p. 259, (1972).

• J. Barbier, dans « Applied Catalysis », Vol. 23, p. 225, (1986), Elsevier.

• J. Biswas *et al.*, dans « Catalysis Review-Science and Engineering », Vol. 30 (2), p. 161 (1988), M. Dekker.

Cette fiche a été préparée avec le concours de J. Barbier et D. Duprez.