

La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques

Généralités

La grande acidité des zéolithes et la sélectivité particulière que leur donne leur structure poreuse (fiche Catalyse n° 2, *L'Actualité Chimique*) les rend particulièrement intéressantes pour les transformations d'hydrocarbures et pour la synthèse de composés fonctionnels. Des catalyseurs zéolithiques sont déjà utilisés dans de très nombreux procédés industriels opérant par catalyse acide : ex. craquage, transalkylation des aromatiques... ou par catalyse bifonctionnelle (zéolithe + composant hydrogénant) : ex. hydroisomérisation des alcanes légers ou des hydrocarbures aromatiques, hydrocraquage...

Le dépôt dans les micropores ou sur la surface externe des cristallites de composés carbonés lourds résultant de la transformation secondaire des réactifs (« coke ») constitue la principale cause de désactivation des zéolithes. La formation de coke (et par conséquent la désactivation) est plus rapide en catalyse acide qu'en catalyse métallique (fiche Catalyse n° 25) et ceci d'autant plus que la charge traitée est plus lourde : ainsi, en craquage de coupes pétrolières lourdes, plus de 5 % de la charge sont transformés en coke ce qui impose la régénération du catalyseur après quelques secondes de fonctionnement (fiche Catalyse n° 9, *L'Actualité Chimique*).

Caractéristiques des dépôts carbonés et localisation

La caractérisation de ces dépôts est souvent limitée à la mesure de leur rapport atomique hydrogène/carbonate (H/C). La figure 1 montre une évolution typique de H/C avec le temps de travail t. H/C supérieur à l'unité (composés non aromatiques ou peu aromatiques) pour t petit devient voisin de 0,5 (composés polyaromatiques) pour t long. L'analyse de ces dépôts confirme l'évolution de leur nature chimique et permet de localiser leur position :

- pour t petit, les molécules formées sont assez volatiles et peu aromatiques : leur taille est

intermédiaire entre celle des pores et celle des cavités ou des intersections de canaux (figure 2). Ces molécules sont donc bloquées dans les cavités de la zéolithe (« coke interne »).

- pour t grand, les molécules sont très encombrées et polyaromatiques. Leur taille étant supérieure à celle des cavités, ces molécules sont nécessairement localisées sur la surface externe des cristallites de zéolithe (« coke externe »). Ces

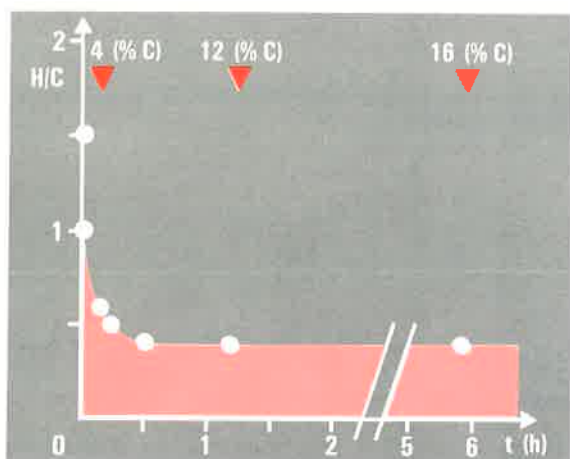


Figure 1 - Craquage du n-heptane sur une zéolithe USHY. Evolution du rapport atomique hydrogène/carbonate (H/C) du coke en fonction du temps de travail (h) et du pourcentage de coke (% C).

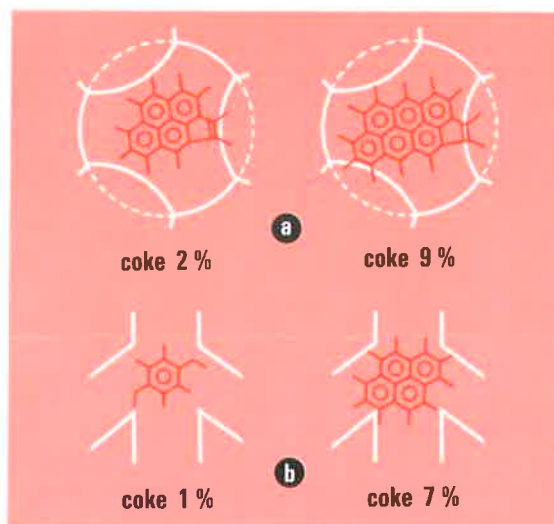


Figure 2 - Coke interne : exemple de molécules de « coke » bloquées dans les cavités de la zéolithe Y(a) ou aux intersections de canaux de la zéolithe ZSM5 (b).

molécules résultent de la croissance des molécules de coke interne, situées vraisemblablement dans les cavités au voisinage de la surface externe (figure 3b).

peut apparaître aux sites acides des cavités (ou intersections de canaux) dans lesquelles sont situées les molécules de coke (fig. 3a). Par la suite, le coke peut bloquer l'accès des réactifs à la structure poreuse de la zéolithe, y compris l'accès aux sites acides situés dans des cavités ne contenant pas de coke (fig. 3b). L'effet désactivant du coke est alors très prononcé.

Vitesse de formation du « Coke » (v_c). Paramètres déterminants :



Incidence économique

La désactivation par le « coke » des catalyseurs zéolithiques a une incidence considérable sur la conduite et l'économie des procédés. Lorsque la désactivation est très rapide (ex. craquage), le procédé est nécessairement régénératif, le catalyseur circulant en permanence du réacteur au régénérateur (et vice versa). Lorsque la désactivation est lente, elle est généralement compensée par une augmentation de la température de réaction. Cette augmentation étant limitée par le développement de réactions secondaires, le catalyseur doit être régénéré périodiquement. Dans tous les cas, les conditions sévères de régénération (température élevée, présence d'eau) ont souvent un effet négatif sur la cristallinité de la zéolithe et par conséquent sur son activité.

Mode de désactivation

La désactivation des zéolithes se produit plutôt par limitation ou blocage de l'accès du réactif aux centres acides que par leur empoisonnement. En début de réaction, cette limitation (ou ce blocage)

Conclusions

La formation de composés hydrocarbonés lourds (coke) est la principale cause de désactivation des catalyseurs zéolithiques. La localisation de ces composés (sur la surface externe des cristallites, dans les cavités) et leur nature (polyaromatique ou non) dépendent des variables opératoires et en particulier du temps de réaction. La désactivation est essentiellement due au blocage de l'accès des réactifs aux sites actifs. Selon le procédé industriel considéré et en particulier selon la « lourdeur » de la charge à transformer, la régénération des catalyseurs par combustion du coke est réalisée en continu ou périodiquement.

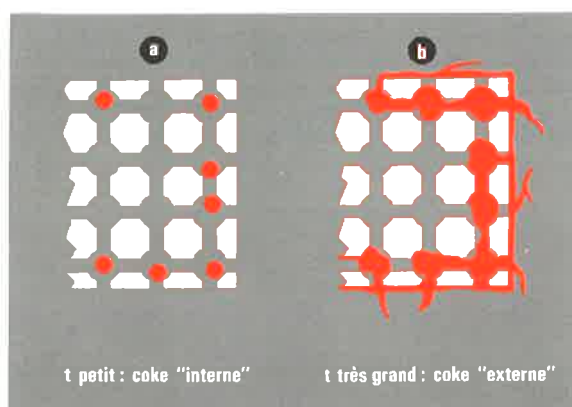


Figure 3 - Formation de coke dans les zéolithes à divers temps de travail t .

Pour en savoir plus

- E.G. Derouane, *Catalysis by Acids and Bases*, 1985, B. Imelik *et al.*, Eds. Elsevier, *Surface Science and Catalysis*, 20, 221-240.

- Catalyst deactivation, 1987, B. Delmon et G.F. Froment, Eds. Elsevier, *Surface Science and Catalysis*, 34.

- M. Guisnet and P. Magnoux, *Applied Catalysis*, 1989, 54, 1-27.

Cette fiche a été préparée avec le concours de M. Guisnet et C. Canaff.