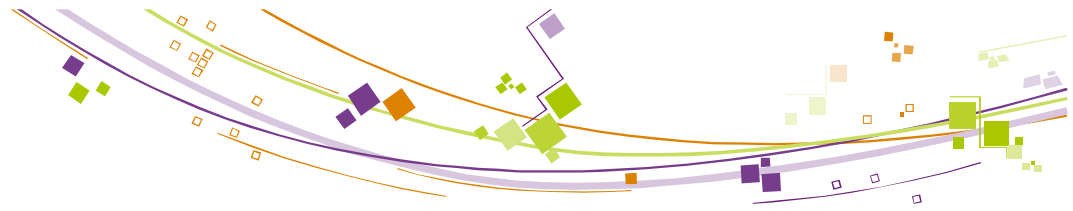


Denis Guillaume IFP-Lyon

Direction Catalyse et Séparation
Département Catalyse par les Sulfures





Travaux de recherche

Catalyse par les Métaux

- * Reformage Catalytique (Thèse, IFP)
- * HydroDéAromatisation (Ing, IFP)

Catalyse par les Acides :

- * Isomérisation des n-paraffines (Post-Doc, LCS-Caen)

Catalyse par les Sulfures :

- * HDT de GO (Ing, IFP)
- * HDT et HDC de résidus (Ing et CdP, IFP)
- * RdB (CdDpt, IFP)



Diaporama des travaux en HDT

Direction Catalyse
et Séparation



Direction Conception
Modélisation Procédés



Catalyse par les Sulfures
(denisjm.guillaume@ifp.fr)

Modélisation cinétique
de réseaux complexes
(denis.guillaume@ifp.fr)

IFP-Lyon

Diaporama des travaux en hydrotraitement



Contexte

Sévérisation des spécifications sur la teneur en S des produits pétroliers :

GO : 350 ppm S (2000) \Rightarrow 10 ppm de S (2009) : RVA \times 2

Fuels (375°C+) : BTS (1% poids), TBTS (<0,5% poids)

Besoin de conversion : + 6 à 9 Mbpsd de résidus en DM sur 2005 -2015

~ 100 à 150 unités HDK/HDC d'environ 60 kbpsd
ou 35 à 50 cokers avec d'énormes unités d'HDT/HDK en aval

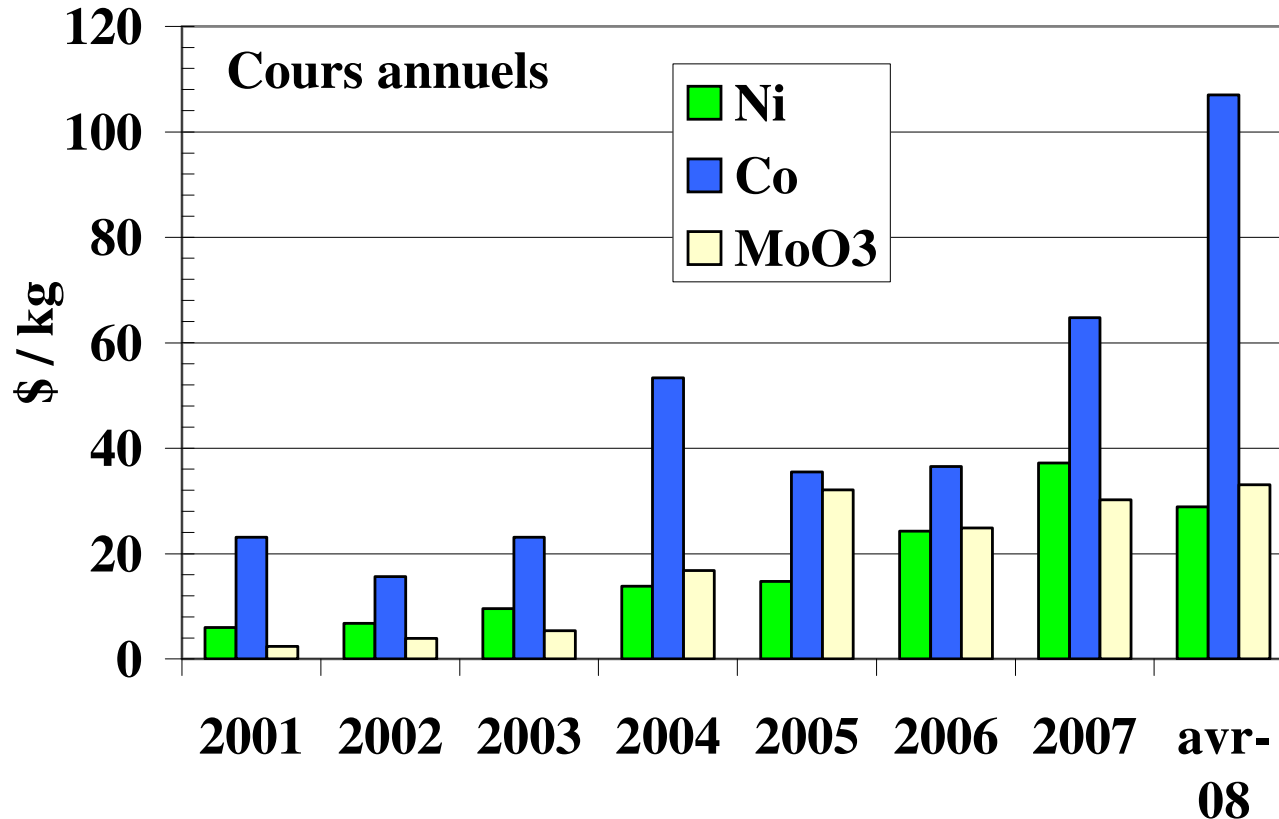
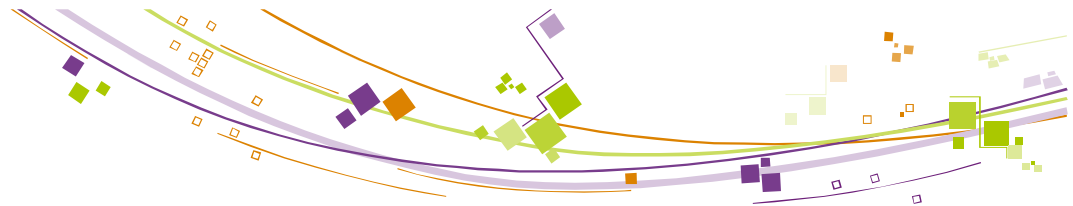
autant sur la période 2015-2025

Marché catalyseurs HDT

Estimé en 2008 à ~ 150 kt/an

Croissance de 3 à 5% jusqu'en 2025

Prix des métaux



× 14 pour MoO₃
 × 4,6 pour Co
 × 4,8 pour Ni

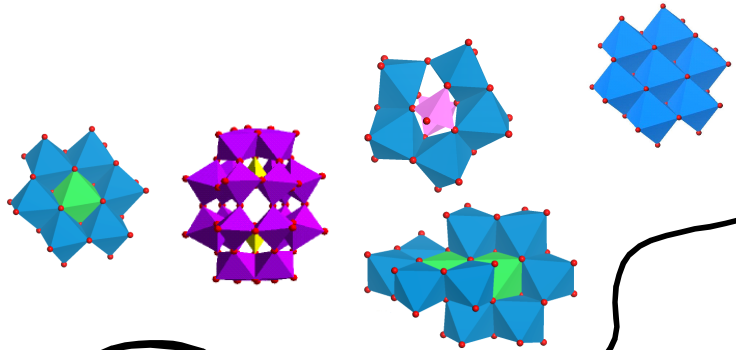
Coût des métaux dans le prix de revient des catalyseurs

2001 : < 10 %
 aujourd'hui : > 50%

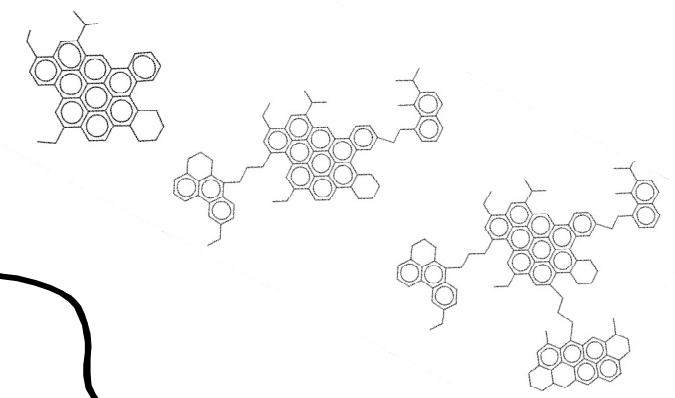
⇒ **nécessité "d'utiliser au mieux" les métaux engagés**



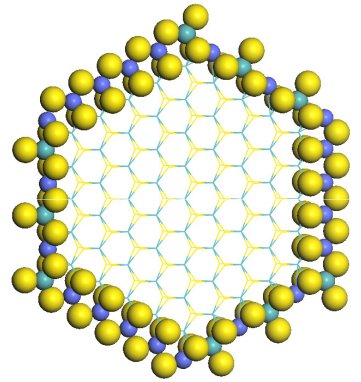
Solutions d'imprégnation à base d'HPA



Conversion des asphaltènes

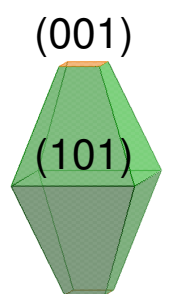


Genèse

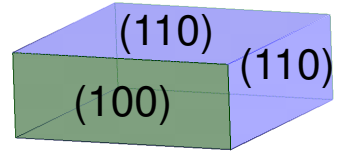


Phase Mixte

Anatase
TiO₂



γ-Al₂O₃



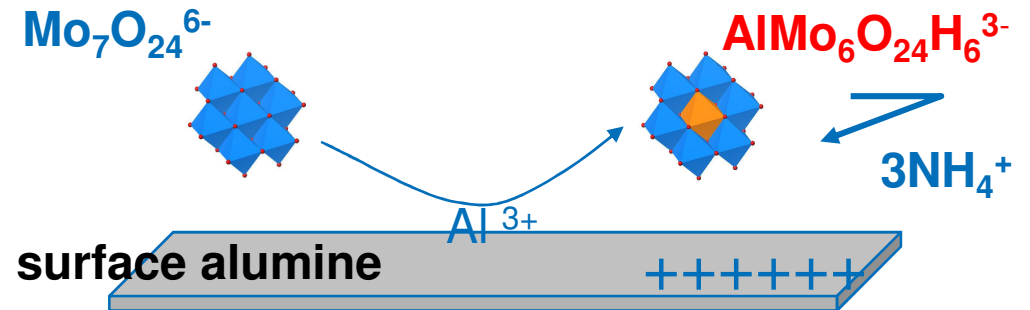
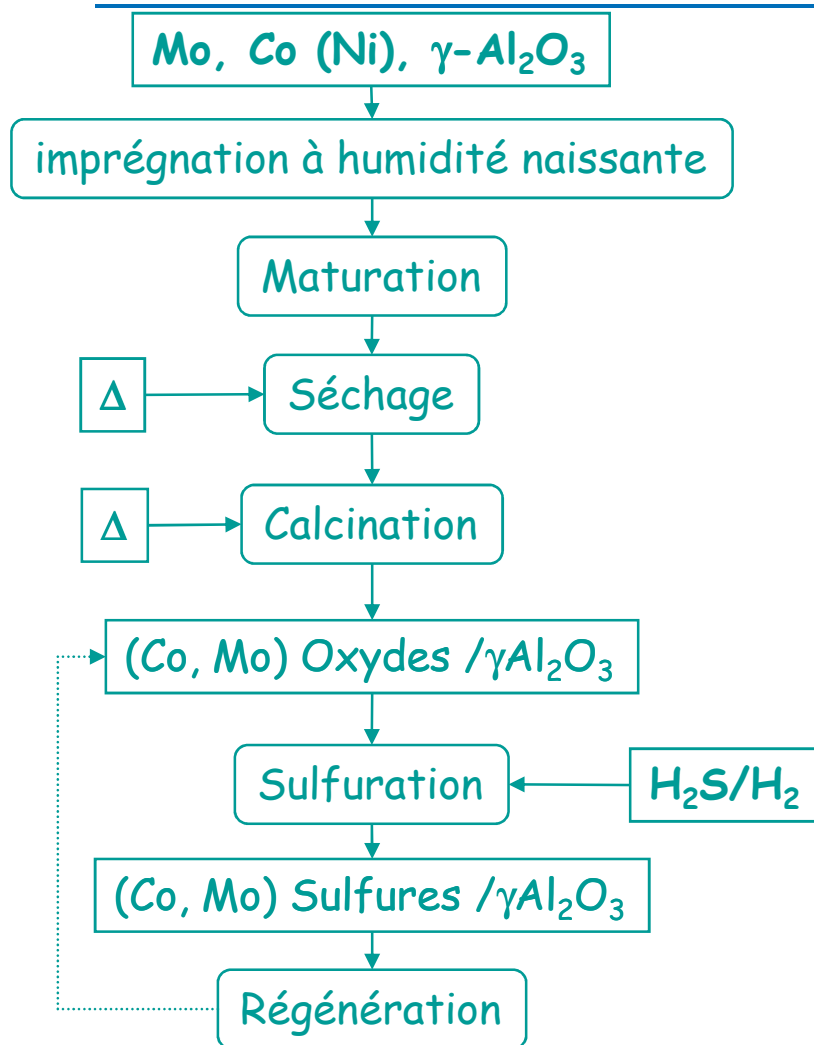
Effet de support sur la phase active

$$r = k[-V]_0 \frac{\alpha_R \alpha_{H_2}}{(1 + \alpha_R)^{0.5} (\alpha_{H_2} + \alpha_{H_2S})^{0.5} + (1 + \alpha_R)^{0.5} \alpha_{H_2}^2}$$

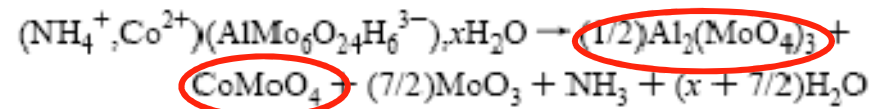
Cinétique d'inhibition hydrogénation des aromatiques

Etapes de préparation des catalyseurs d'HDT

Phénomène de dissolution - précipitation



salts	Solubility of Mo (mol/L)
$(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$	0,12
HMA	1,74



J.L. Paulhiac *et al.* JACS 115 (24) (1993) 11602

X. Carrier *et al.* JACS. 119(42) (1997) 10137

X. Carrier *et al.* J. Mol. Struct. 656 (2003) 231

L. Le Bihan *et al.*, J. Chem. Soc. Far. Trans. 1 (1998) 937

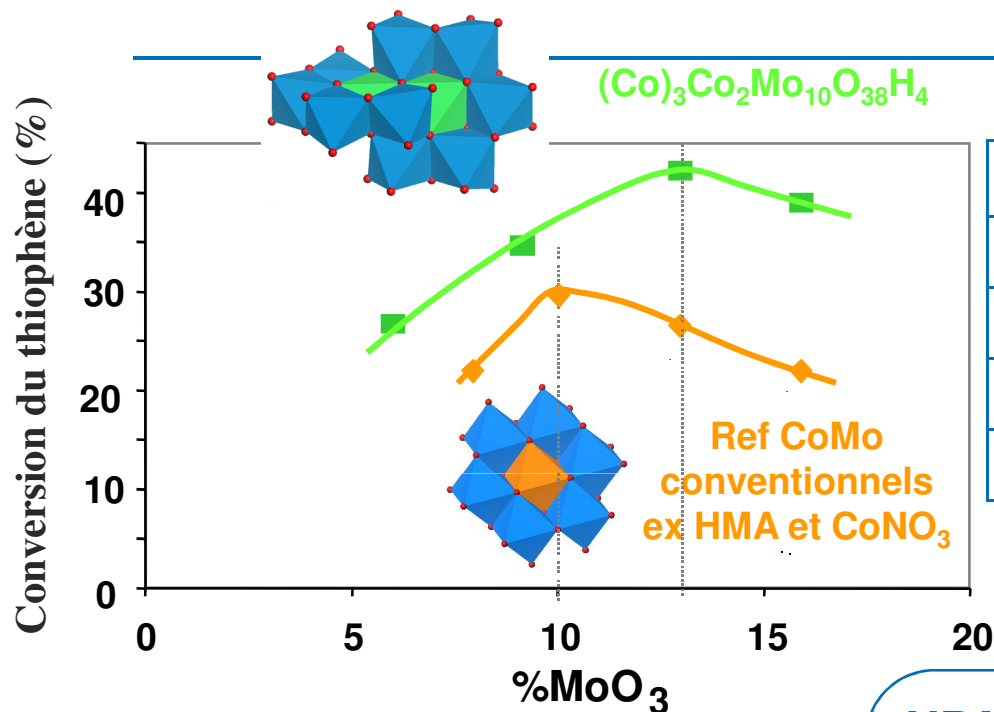
C. Martin *et al.* Inorg. Chem. 43 n° 15 (2004) 4636



Solutions d'imprégnation à base d'HPA (1/2)

Collaboration avec UCCS-Lille : Ed. Payen, C. Lamonier, M. Fournier, C. Martin, J. Mazurelle
IFP : V. Harlé

HPA d'Anderson



sels	Solubilité (mol Mo / L)
$(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$	0.12
$(\text{Co})_{3/2}\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$	0.18
$(\text{Co})_{3/2}\text{CoMo}_6\text{O}_{38}\text{H}_4$	1.08
$(\text{Co})_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$	1.46

support $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$

S~200m²/g, VHg~0,65 cm³/g

📖 C. Cabello *et al.* Appl. Catal. A 197 (2000) 79

📖 E. Payen *et al.* Inorg. Chem. 43 (2004) 4636,

Chem. Eur. J. 11 (2005) 4591, Chem. Mater. 17

(2005) 4438, 13th ICC (2004), ACS (2003)

HPA d'Anderson :

- * Amélioration de la dispersion du Mo
- * Complexation mutuelle du Co et du Mo (↘ int métal-support)
- * Proximité Co - Mo ⇒ ↗ promotion

Solutions d'imprégnation à base d'HPA (2/2)

Collaboration avec UCCS-Lille : Ed. Payen, C. Lamonier, M. Fournier, C. Martin, J. Mazurelle
IFP : K. Marchand

Performances GO



à iso teneur en Mo

Entre 15 et 25% MoO₃

"(Co₃)Co₂Mo₁₀" > CoMoP $\Delta T \geq 5^\circ\text{C}$

Entre 10 et 15% MoO₃

CoMoP > CoMo $\Delta T \geq 5^\circ\text{C}$

P = 30b, VVH = 1h-1, H₂/HC = 250 NL/L,

T = 335, 345, 355 °C

GOSR S = 1,2 % poids N = 130 ppm



Genèse la phase mixte (1/1)

Collaboration avec UCCS-Lille : Ed. Payen

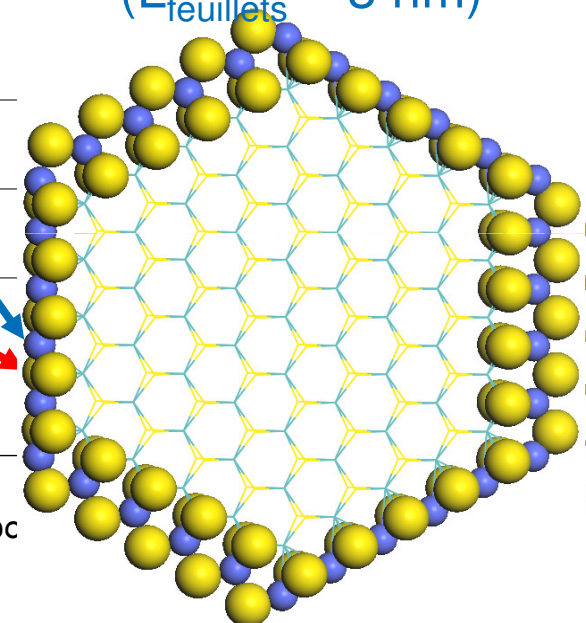
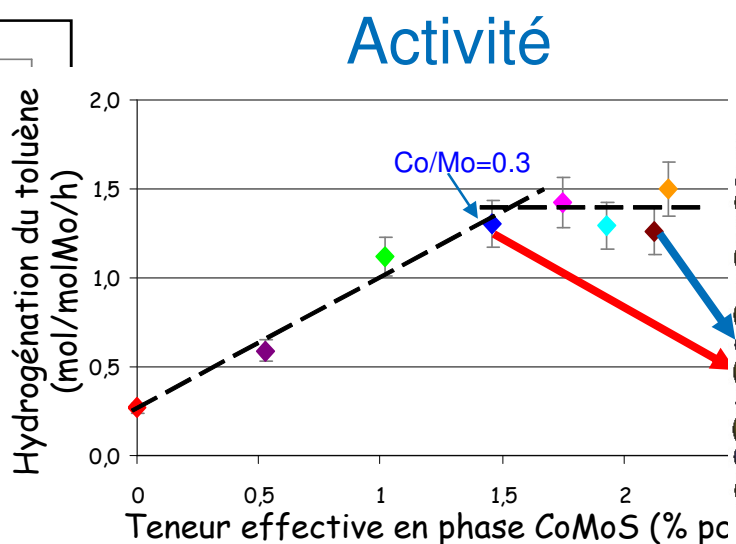
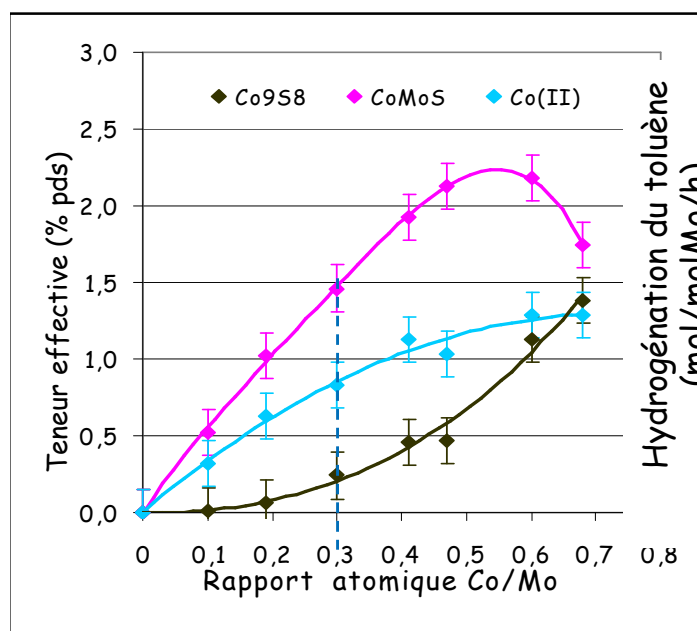
IFP : A. Gandubert, Ch. Legens, P. Raybaud, E. Krebs

Collaboration avec LRS : D. Costa

Préparation, activation et caractérisation de catalyseurs ex sels de Co d'HPA de Strandberg ($P_2Mo_5O_{23}^{6-}$) à Co/Mo variable

XPS

Modèle morphologique ($L_{\text{feuillets}} \sim 3 \text{ nm}$)



Optimisation de Co/Mo 0,35

A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, E. Payen, *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38, p206-209.

A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, and E. Payen, *Oil & Gas Science and Technology*, vol 62 (2007), n°1, p79-89.

A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud. *Catalysis Today* 130, 149-159 (2008).



Effet de support sur la phase active (1/1)

Collaboration avec UCCS-Lille : Ed. Payen, C. Lamonier, M. Fournier, J. Mazurelle, D. Soogund
IFP : P. Raybaud

Activité HDS de $\text{Mo/TiO}_2 > \text{Mo/Al}_2\text{O}_3$

Pas d'effet promoteur du Ti (" $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$ " / $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{H}_3\text{PMo}_{12}$ " / Al_2O_3)

➔ Effet de dispersion (feuillets moins empilés)

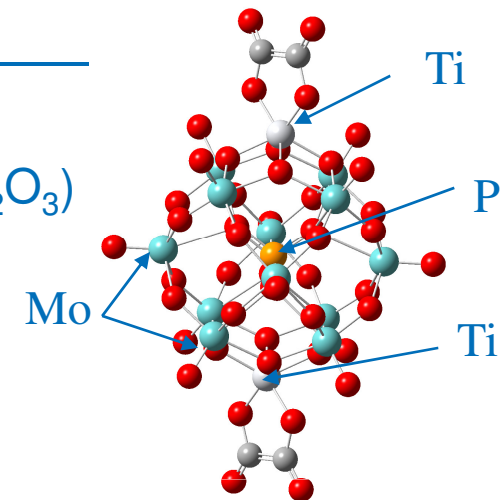
📖 R.G. Leliveld, (1997) *Journal of catalysis* 171: 115

📖 Arrouvel, C., et al., *Journal of Catalysis*, 2004. 222(1): p. 152-166

Activité HDS $\text{CoMo/TiO}_2 < \text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$

Même quantité de Co en promotion (XPS)

➔ Qualité des sites actifs différente ?



« $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$ »
bleu

Relation d'épitaxie entre Mo edge et plan (101) de l'anatase

📖 "Edge wetting Effects of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Anatase- TiO_2 Supports by MoS_2 and CoMoS

Active Phases: a DFT study." D. Costa, C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P.

Raybaud. *Journal of Catalysis* 246, 325-343 (2007)

Approche micro-cinétique (1/2)

Effet de la p_{H_2S} sur la fonction hydrogénante des catalyseurs d'HDT

IFP : S. Kasztelan, N. Marchal-Georges, S. Mignard

➔ mécanisme d'hydrogénation mettant en jeu l'addition de H^- suivie de H^+



$$r_a = k[*-V]_0 \frac{\alpha_R \alpha_{H_2} (1 + \alpha_R)^{-0,5} (\alpha_{H_2} + \alpha_{H_2S})^{-0,5}}{((\alpha_{H_2} + \alpha_{H_2S})^{0,5} + (1 + \alpha_{H_2})^{0,5})^2}$$

$n/H_2S \rightarrow -0,5$

r_a : limitante à $p_{H_2S} = 100-2500$ Pa

r_b : limitante à $p_{H_2S} > 10000$ Pa

📖 S. Kasztelan and D. Guillaume, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, No. 2, p. 203-210, 1994.

📖 N. Marchal, D. Guillaume, S. Mignard and S. Kasztelan, *Hydrotreating Technology for Pollution Control*, Ocelli and Chianelli (Editors), Marcel Dekker, inc. (Publisher), New York, Ch. 19, p. 277-290, 1996. E.

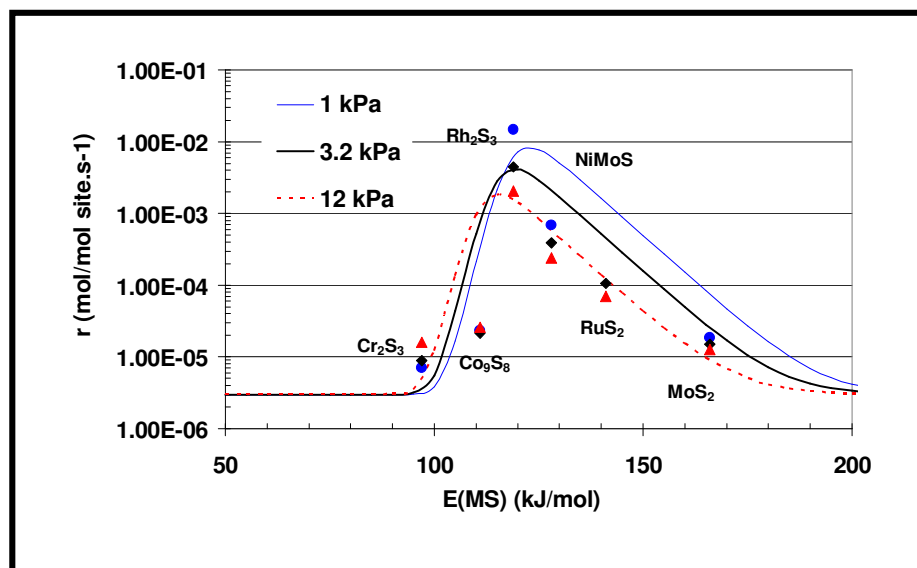
$$r_b = k[*-V]_0 \frac{K_H \alpha_R \alpha_{H_2} \alpha_{H_2S} (\alpha_{H_2} + \alpha_{H_2S} (1 + K_H \alpha_R))^{-1}}{((\alpha_{H_2} + \alpha_{H_2S} (1 + K_H \alpha_R))^{0,5} + (1 + \alpha_R)^{0,5})^2}$$

$n/H_2S \rightarrow 0$

Approche micro-cinétique (2/2)

Perspectives

Rôle de l' H_2S sur la courbe en volcan reliant act. hydro et $E(MS)$

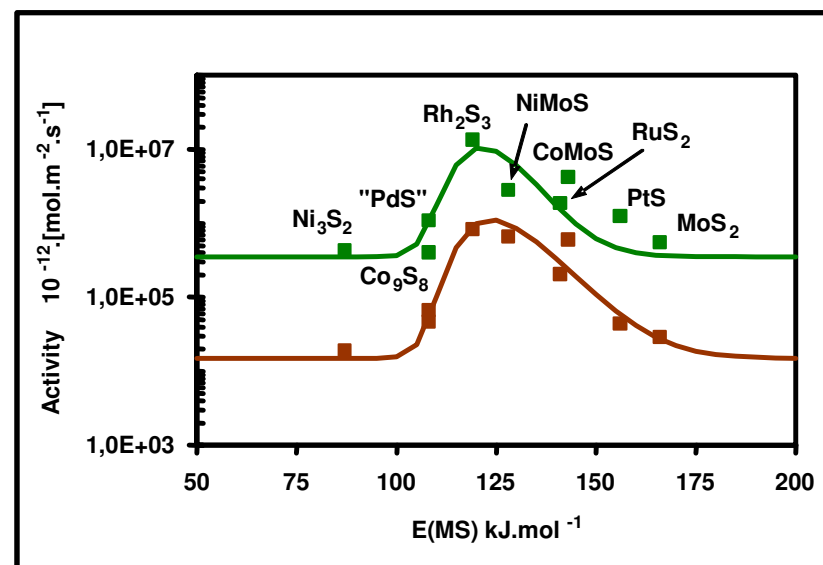


Thèse N. Guernalec (IRCELYON - IFP)

N. Guernalec, C. Geantet, P. Raybaud, T. Cseri, M. Aouine and M. Vrinat. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 61, 515-525 (2006).

N. Guernalec, T. Cseri, P. Raybaud, C. Geantet, M. Vrinat, *Catalysis Today* 98, 61-66 (2004).

Activités **HYDO** et **HDS**
(HDS sélective des essences de FCC)



Thèse Antoine Daudin (LACCO-IFP)

A. Daudin, A.F. Lamic, G. Perot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy. *Catalysis Today* 130, 221-230 (2008).

A. Daudin, S. Brunet, G. Perot, P. Raybaud, C. Bouchy, *Journal of Catalysis* 248, 111-119 (2007).

Conversion des asphaltènes (1/4)

IFP : J. Marquès, I. Merdrignac, D. Espinat, M. Tayakout-Fayolle, Ch. Ferreira

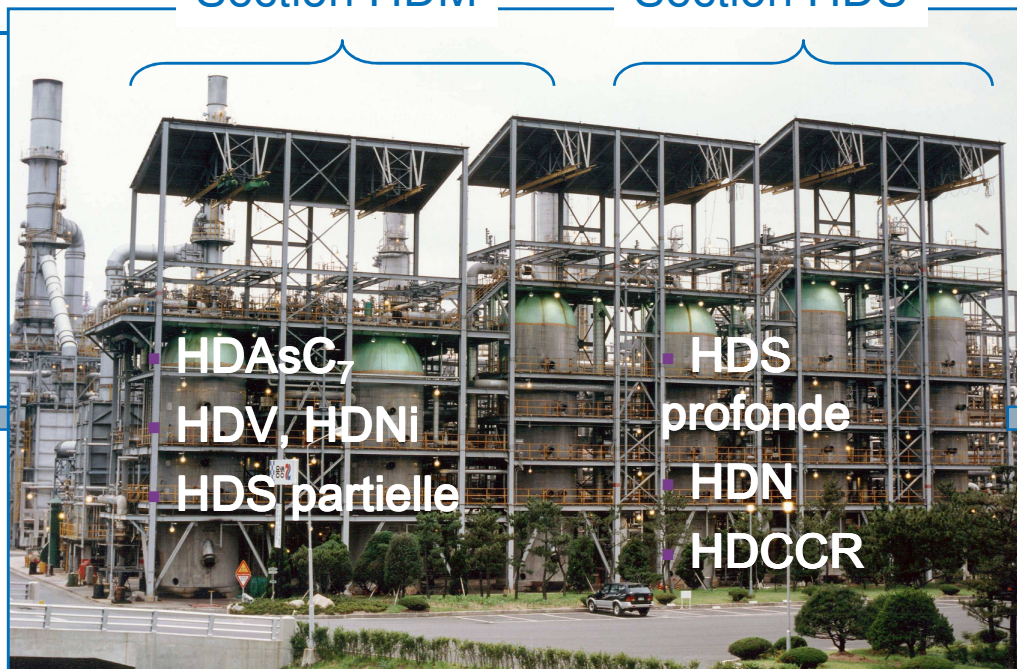
Collaboration avec LACCO : S. Brunet

Section HDM

Section HDS

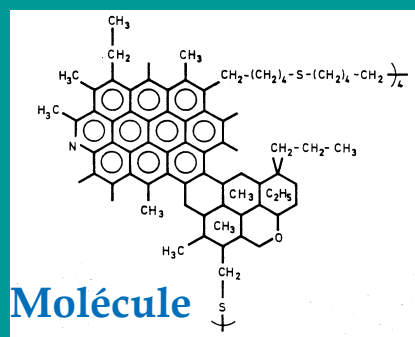
Contexte

RA/RSV
2 - 6% pds S
0,1 - 0,5% pds N
10 - 25% pds CCR
40 - 250 ppm Ni+V
2 - 15 % asphaltènes

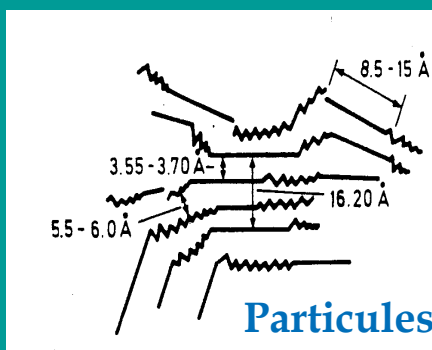


Fuels TBTS
 (<0,5% S)

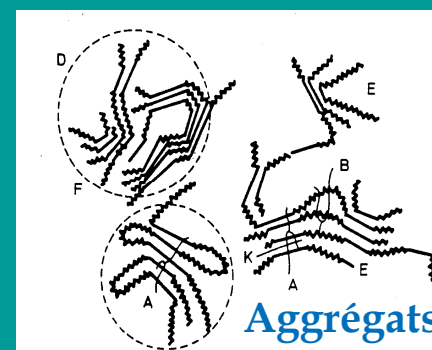
Charge R2R
CCR < 8%
N < 0,15%
Ni+V < 20ppm



500-1000 g/mol



5000-10000 g/mol



< 100 000 g/mol

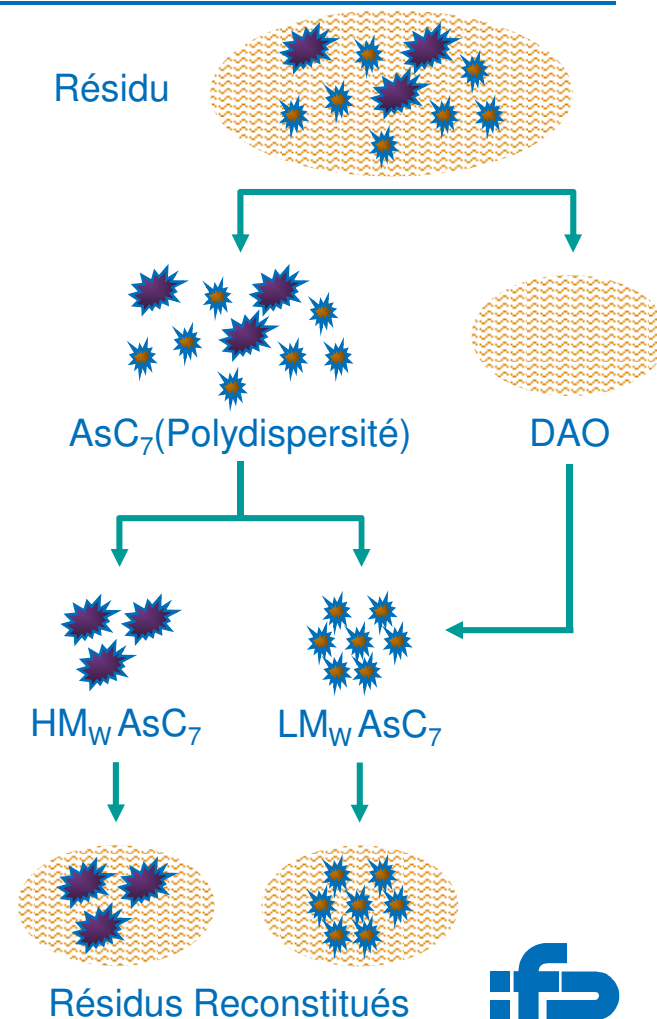
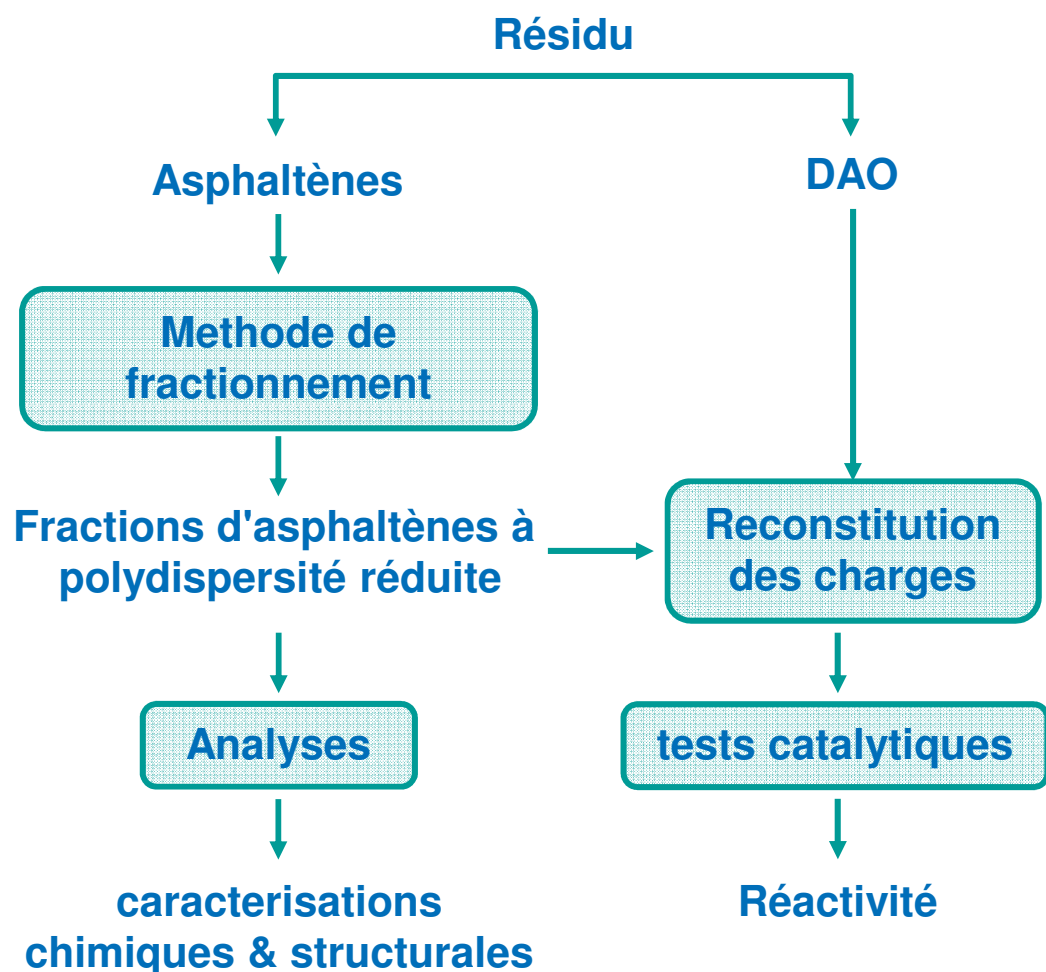
tion
e
nment

Conversion des asphaltènes (2/4)

IFP : J. Marquès, I. Merdrignac, D. Espinat, M. Tayakout-Fayolle, Ch. Ferreira

Collaboration avec LACCO : S. Brunet

Stratégie

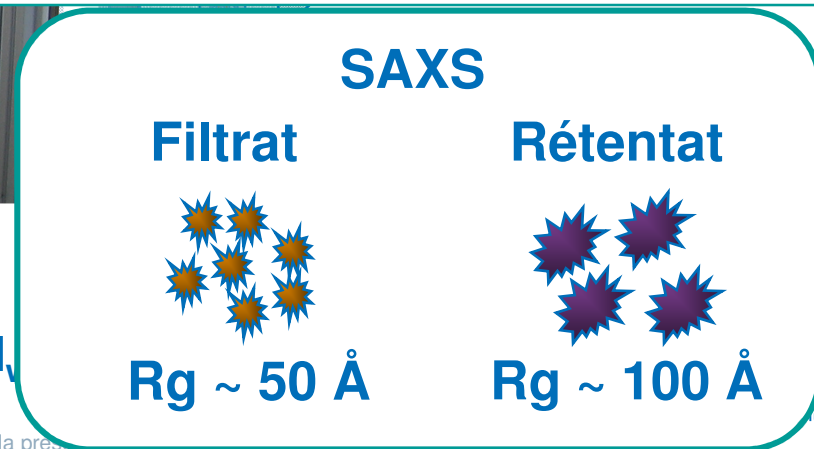
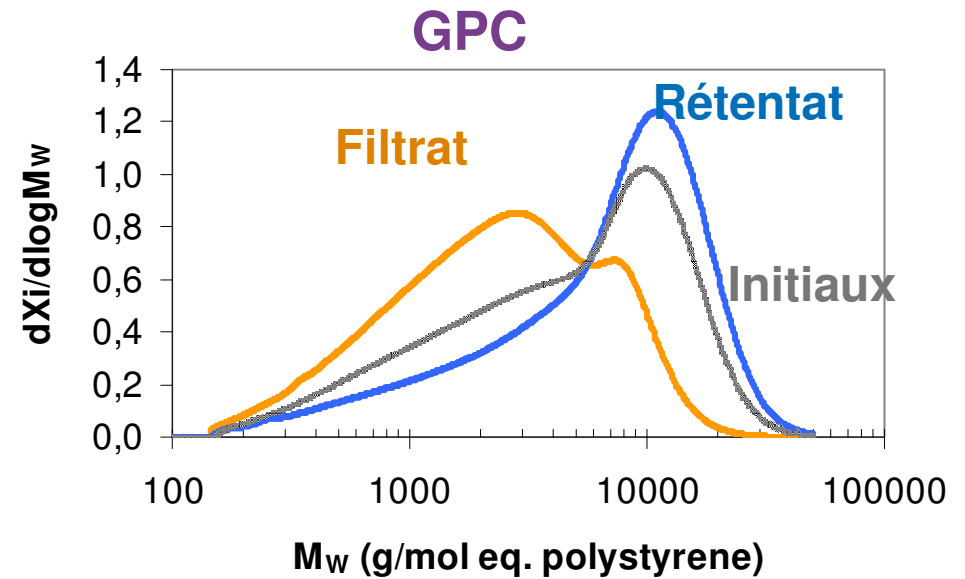
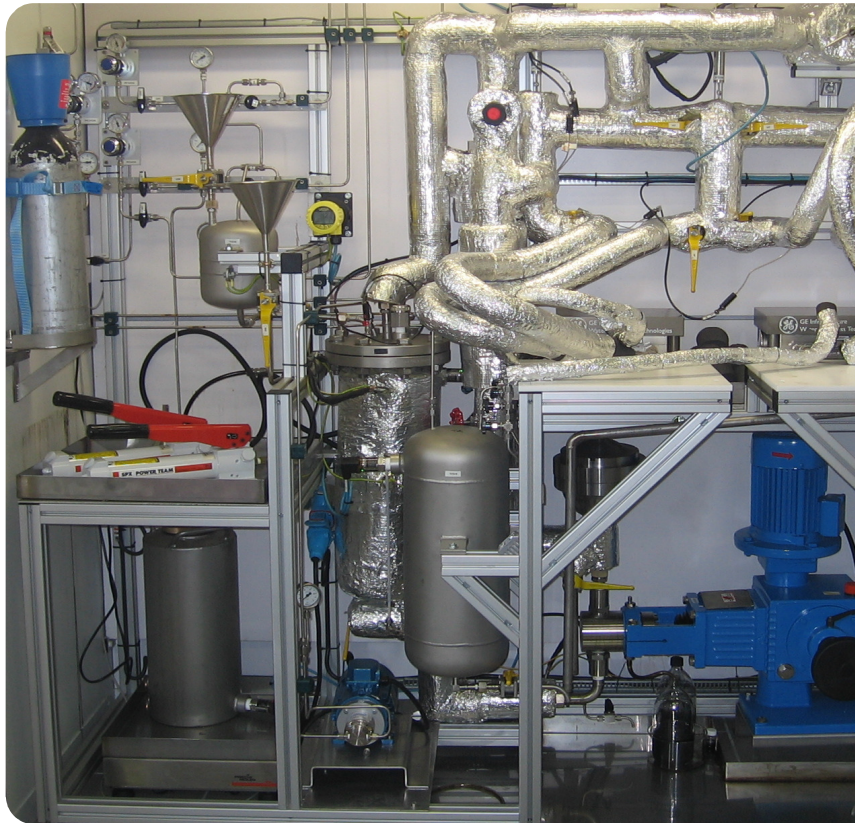


Conversion des asphaltènes (3/4)

IFP : J. Marquès, I. Merdrignac, D. Espinat, M. Tayakout-Fayolle, Ch. Ferreira

Collaboration avec LACCO : S. Brunet

Fractionnement des asphaltènes

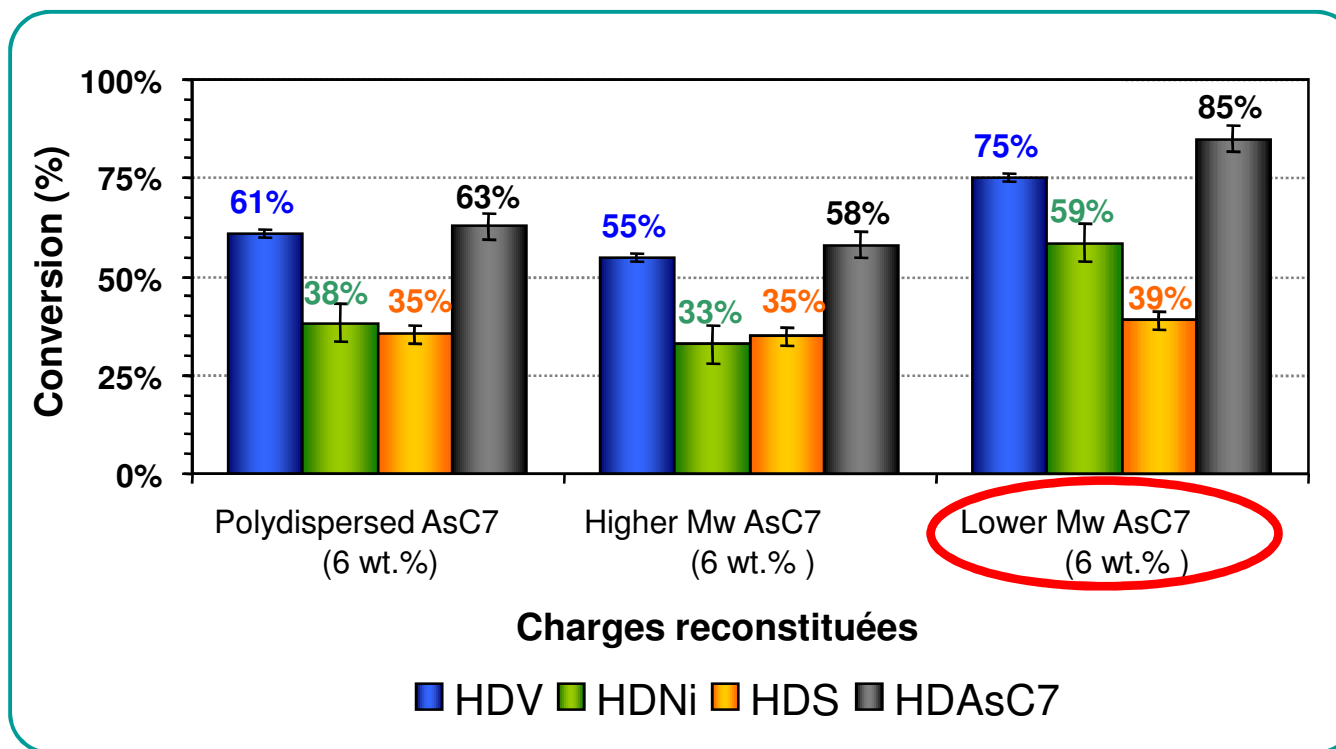


Conversion des asphaltènes (4/4)

IFP : J. Marquès, I. Merdrignac, D. Espinat, M. Tayakout-Fayolle, Ch. Ferreira

Collaboration avec LACCO : S. Brunet

Réactivité



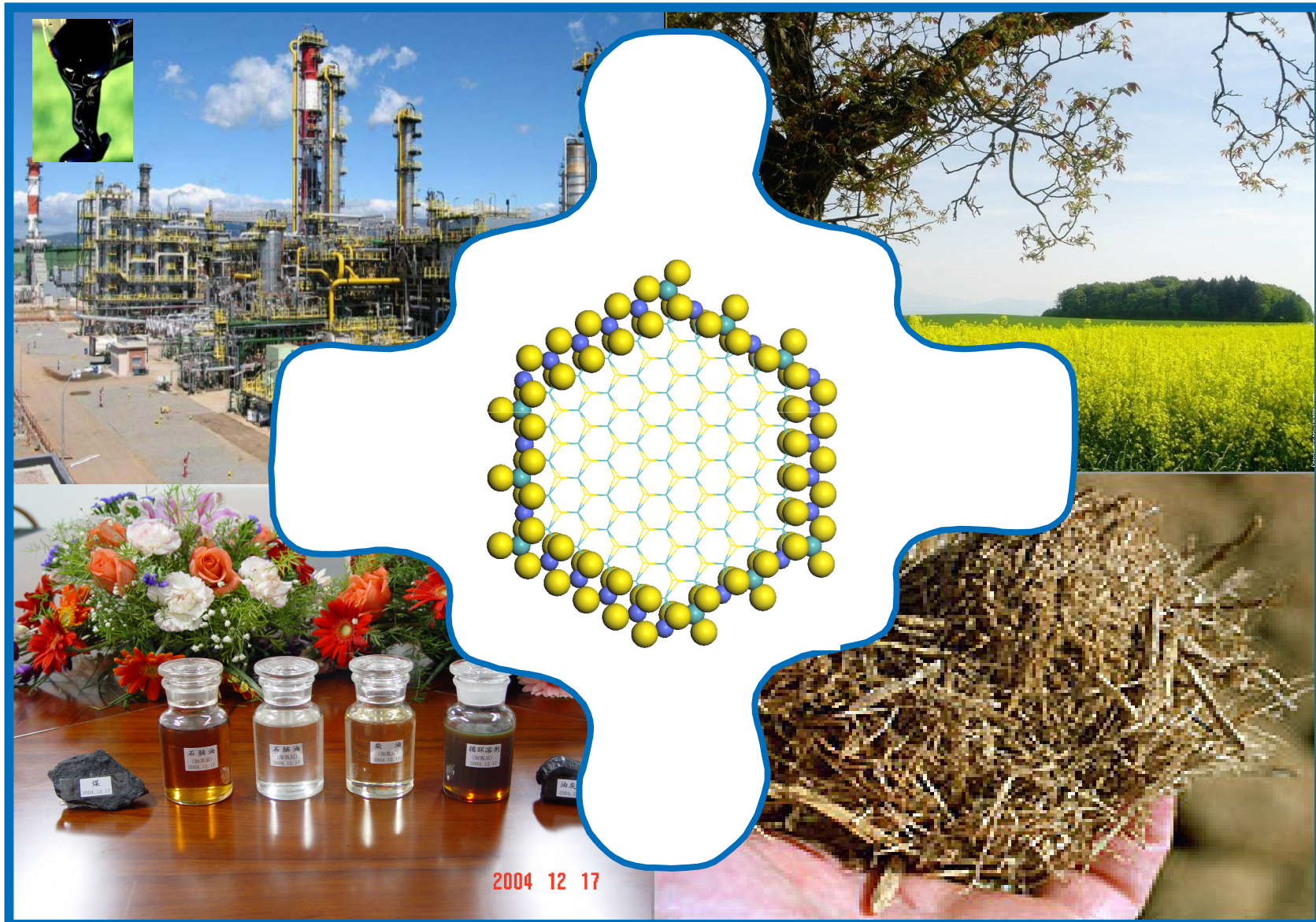
plus forte réactivité

Dans les conditions d'HDT de résidus en lit fixe :

Coexistence de la polydispersité des asphaltènes
Réactivités différentes... (≠ limitations diffusionnelles, adsorptions)



Conclusions / perspectives



Remerciements



IFP : *O. Clause, S. Kasztelan, P. Beccat, S. Kressmann, V. Harlé, T. Cseri, F. Diehl, K. Marchand, Ch. Legens, D. Espinat, H. Toulhoat, P. Raybaud, M. Digne, N. Schildnecht, M. Tayakout-Fayolle, S. Gautier, JM Devès, F. Alario, D. Uzio, Ch. Pichon, J. Marquès, A. Gandubert, S. Lopez, ...*

LCS-Caen : *JC Lavalley, JC Duchet, JP Gilson, J. Van Gestel, ...*

UCCS-Lille : *Ed. Payen, C. Lamonier, M. Fournier, C. Martin, J. Mazurelle, H. Loboue, D. Soogund, ...*

LACCO-Lille : *S. Brunet*

LRS-Paris VI : *M. Breysse, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerverg, F. Letellier, D. Costa, ...*

IRCELYON : *M. Vrinat, Ch. Geantet, P. Afanasiev, ...*

Axens : *C. Plain, F. Morel, E. Benazzi, JC Plumail, JP Boitiaux, P. Euzen, JL Le-Loarer, N. Barthel, J Giraud,...*



Merci
de votre
attention

AICHE – Avril 2006 - Orlando

