

INFLUENCE DES CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES SUR LE COTRAITEMENT D'UN LIGNITE DU BERGUEDÀ AVEC UN RÉSIDU DE DISTILLATION SOUS VIDE

**C. BENGOA, J. FONT, A. MOROS,
A. FORTUNY, A. FABREGAT et F. GIRALT**

Universitat Rovira i Virgili¹

Cet article étudie le cotraitement catalytique sous atmosphère d'hydrogène d'un lignite de la Catalogne (Espagne) avec un résidu de distillation sous vide, en utilisant sept catalyseurs hétérogènes différents. Cinq d'entre eux sont de conception propre : quatre à base de fer avec des quantités respectives de 6, 10, 18 et 25 % en poids d'oxydes et un à base de fer-molybdène avec des quantités de 25 et 10 % respectivement. Tous ces catalyseurs sont déposés sur γ -alumine. Les deux autres sont des catalyseurs commerciaux d'hydrotraitement à base de cobalt-molybdène et nickel-molybdène. Des essais à blanc ont été également réalisés avec de la γ -alumine et sans catalyseur. Les résultats expérimentaux montrent que la performance des catalyseurs a été modifiée à cause de la présence d'une grande quantité de matière minérale contenue dans le charbon. Ces résultats sont confirmés par le fait que les trois valeurs maximales de conversion du charbon ont été obtenues lors de l'utilisation du catalyseur à base de fer à 25 %, avec ou sans molybdène, et sans catalyseur. Le pourcentage de fer dans les autres catalyseurs n'affecte pas de façon significative la conversion du charbon ou la production d'huile. Par ailleurs, la production d'huile augmente lors de l'utilisation des catalyseurs commerciaux d'hydrotraitement, mais la qualité des produits obtenus ne diffère pas réellement de celle obtenue avec les autres catalyseurs.

INFLUENCE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS ON THE COPROCESSING OF BERGUEDÀ LIGNITE WITH A VACUUM RESIDUE

Seven different heterogeneous catalysts are tested for the catalytic coprocessing of a Catalan lignite with vacuum residue under atmosphere of hydrogen. Four of these catalysts were iron-based catalysts supported on γ -alumina with increasing loading of iron oxide. The fifth was a bimodal catalyst of iron and molybdenum. The last two catalysts were commercial hydrotreatment catalysts. Also, tests were conducted with γ -alumina and without catalyst. The experimental results show that the catalytic performance of these catalysts is modified by the high level of mineral matter present in this lignite. The highest values of coal conversion are obtained without catalyst and with the catalysts containing the

(1) Departament d'Enginyeria Química,
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria,
Universitat Rovira i Virgili,
Carretera de Salou, s/n,
43007 Tarragona, Catalunya - España

highest loading of iron. However, the increase of the percentage of iron does not produce considerable influence on both coal conversion and production of oils. The conversion in oils increases with the hydrotreatment catalysts, though the quality of the products yielded is not much better than that obtained with other catalysts.

INFLUENCIA DE DIVERSOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOBRE EL COPROCESADO DE UN LIGNITO DEL BERGUEDA CON UN RESIDUO DE VACÍO

Este trabajo estudia el coprocesado catalítico, bajo atmósfera de hidrógeno, de un lignito catalán con residuo de vacío, utilizando siete catalizadores heterogéneos distintos. Cuatro de estos catalizadores están constituidos por diferentes cargas de hierro soportadas sobre γ -alúmina; en uno de ellos se añadió molibdeno. Los otros dos catalizadores son catalizadores comerciales de hidrotratamiento. También se realizaron pruebas con γ -alúmina y sin catalizador. Los resultados experimentales demuestran que su acción catalítica se ve alterada por el alto nivel de materia mineral presente en el lignito. Los máximos valores de conversión de carbón fueron obtenidos sin catalizador y con los catalizadores de mayor carga de hierro. Sin embargo, la variación del porcentaje de hierro no produce cambios remarcables en la conversión de carbón o la producción de aceites. Por el contrario, la conversión en aceites es más alta con los catalizadores de hidrotratamiento, aunque la calidad de los productos obtenidos depende del catalizador utilizado.

INTRODUCTION

La demande croissante de fractions légères dérivées du pétrole a entraîné l'intensification des études destinées à obtenir des produits légers pouvant être distillés à partir d'autres ressources. Ces études ont mené au cotraitement de charbon et de résidus de distillation sous vide. Ce procédé, qui dérive de l'hydroliquéfaction du charbon, substitue l'huile de recyclage par des résidus lourds du pétrole, comme par exemple le résidu obtenu lors de la distillation sous vide.

Dans les procédés de liquéfaction du charbon, il est usuel d'utiliser deux types de catalyseurs : ceux dits homogènes et les catalyseurs hétérogènes [1]. Les premiers s'utilisent surtout pour favoriser la dissolution du charbon dans l'huile de recyclage, tandis que les seconds jouent normalement un rôle sélectif ayant pour objectif l'hydrogénation des fragments de charbon produits par la rupture thermique de sa structure interne.

L'emploi d'un catalyseur améliore la capacité de stabilisation des radicaux avec l'hydrogène [2] ; ainsi, le rôle principal du catalyseur est de diminuer la fraction de radicaux libres présente dans le milieu réactionnel [3] et [4]. Les difficultés que rencontrent les radicaux libres pour accéder à la surface active des catalyseurs hétérogènes ont une influence directe sur les réactions de stabilisation entre ces radicaux et l'hydrogène présent dans le milieu réactionnel. Le fait de ne pas utiliser de catalyseur a pour conséquence directe une augmentation de la quantité de coke produite, ainsi que l'obtention de produits ayant un poids moléculaire très élevé.

Par ailleurs, les solvants utilisés dans le cotraitement peuvent être directement donneurs d'hydrogène ou non. Dans ce dernier cas, le rôle du catalyseur est encore plus important parce que la concentration d'hydrogène est très faible [3] et [5]. Ce rôle est bien plus important lorsque la température de réaction est très élevée, car en raison des fortes températures, le nombre de ruptures de liaisons est très important, ainsi la concentration de radicaux est très élevée et le procédé nécessite une quantité encore plus élevée d'hydrogène, afin d'éviter des réactions de recombinaison des radicaux avec une formation de coke. Il est alors essentiel de maintenir une très grande activité catalytique. D'autre part, lorsque le temps de séjour se prolonge, la surface catalytique se couvre progressivement de précurseurs de coke en provenance du charbon ; l'activité du catalyseur décroît alors très rapidement. Pour un temps de séjour fixé,

l'activité catalytique est proportionnelle à la quantité du catalyseur, une quantité suffisante permet d'éviter alors ce phénomène de recouvrement [2].

Les catalyseurs hétérogènes utilisés pour le cotraitement sont généralement des combinaisons de divers métaux, comme le cobalt, le nickel ou le molybdène, déposés sur de l'alumine. Ces types de catalyseurs sont habituellement utilisés pour le raffinage du pétrole, ou bien pour l'hydrotraitement de liquides légers dérivés du charbon. Tous ces catalyseurs présentent l'inconvénient de perdre plus ou moins rapidement leur activité en raison de l'obstruction progressive de la surface catalytique par des dépôts de résidus provenant du charbon. Dans ces catalyseurs bifonctionnels, chaque métal doit pourvoir à des fonctions différentes et complémentaires [6] et [7], par exemple, un métal catalyse la fragmentation des grandes structures du charbon et le second, l'hydrogénation et la désulfuration des produits obtenus.

Les catalyseurs commerciaux d'hydrotraitement, par exemple le Co-Mo/Al₂O₃ ou le Ni-Mo/Al₂O₃, ont été largement utilisés pour le cotraitement. Généralement, ils présentent des avantages, tant sur la conversion du charbon que sur la production d'huiles [7] et [8], ainsi que sur l'obtention de fractions légères d'une plus grande valeur économique [9].

Le fer est un des métaux les plus utilisés dans le cotraitement, surtout sous forme d'oxyde [5] et [10]. L'oxyde de fer permet d'améliorer la conversion du charbon et d'augmenter la production des fractions légères pouvant être distillées [11] et simultanément, d'augmenter la conversion du résidu de pétrole tout en minimisant les productions d'eau et de gaz [12]. Cependant, les catalyseurs au fer peuvent être peu efficaces en présence de solvants très lourds [8] et [13]. Avec des petites concentrations de catalyseur dans le milieu réactif, l'oxyde de fer a une activité supérieure au Ni-Mo/Al₂O₃ [5] et [12], alors que certains auteurs affirment que l'activité du fer est moindre [14]. L'activité de ce catalyseur peut être grandement améliorée avec des petites quantités de molybdène, car leur association possède une meilleure activité initiale que l'oxyde de fer et une plus grande action sur la désulfuration [2]. Les performances ainsi obtenues sont similaires à celles d'un catalyseur nickel-molybdène commercial ayant le même pourcentage de molybdène [10].

Il a également été vérifié que certains constituants de la matière minérale contenue dans le charbon, i.e. la pyrite, présentent une action catalytique dans la

liquéfaction du charbon [15]. De cette façon, les charbons ayant une grande quantité de cendres et étant traités sans catalyseur, présentent des résultats élevés de conversion du charbon [4]. Il a été amplement démontré que l'activité catalytique de la pyrite présente dans les charbons augmente la conversion du charbon et la consommation d'hydrogène mais non la production d'huiles [12, 16, 17, 18].

En somme, il convient de signaler que les catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement ne sont pas toujours les meilleurs pour le cotraitement, car les catalyseurs homogènes donnent, en général, de meilleurs résultats que les hétérogènes. Cependant, il faut remarquer que les catalyseurs homogènes doivent être éliminés du milieu réactionnel afin de pouvoir traiter les produits obtenus [9, 14, 19]. Enfin, signalons que les catalyseurs hétérogènes ont une durée de vie plus courte, qu'ils sont difficiles à remplacer et régénérer et enfin, qu'ils sont d'un coût élevé. En conséquence, il est nécessaire d'activer la recherche sur ce type de catalyseurs, afin de les rendre encore plus actifs et augmenter leur durée de vie.

Le but du présent travail est de tester les activités en conversion du charbon et en production d'huiles de toute une série de catalyseurs, tout en utilisant les conditions optimales de température (380 °C) et de pression (12 MPa) obtenues auparavant [20, 21, 22, 23]. À ces fins, sept catalyseurs hétérogènes différents déposés sur de la γ -alumine ont été essayés à 380 °C et 12 MPa de pression d'hydrogène. Cinq d'entre eux sont de conception propre, les quatre premiers à base de fer, avec des quantités respectives de 6, 10, 18 et 25 % en poids d'oxydes de fer, et le dernier à base de fer-molybdène, avec des quantités de 25 et 10 % respectivement. Les deux catalyseurs restants sont des catalyseurs commerciaux d'hydrotraitement, à base de cobalt-molybdène et nickel-molybdène. Pour compléter le travail expérimental, deux essais à blanc furent réalisés : le premier en utilisant de la γ -alumine comme catalyseur et le deuxième sans catalyseur.

1 PARTIE EXPÉRIMENTALE

1.1 Réactifs

Les tableaux 1 et 2 présentent les analyses immédiates, élémentaires et pétrographiques effectuées sur le lignite du Berguedà (Catalogne), ainsi que certaines

TABLEAU 1
Caractéristiques du charbon
Characterization of the coal

Analyse immédiate^(a)	
Humidité ^(b)	10,2
Cendres ^(c)	48,5
Carbone fixe	13,9
Matière volatile	27,4
Analyse élémentaire^(a)	
Carbone	38,0
Hydrogène	2,6
Azote	1,1
Soufre	5,1
Sulfate	0,5
Pyrite	2,0
Organique	2,6
H/C rapport molaire	0,8
Analyse pétrographique^(d)	
Vitrinite	53,5
Liptinite	6,9
Inertinite	39,6
Pouvoir calorifique^(e)	3465-3600

(a) % en poids ; (b) tel que reçu ; (c) base sèche ; (d) % en volume ; (e) kcal/kg.

TABLEAU 2
Caractéristiques du résidu de distillation sous vide
Characterization of the vacuum residue

Analyse immédiate	
Densité ^(a)	1,02
Cendres ^(b)	0,2
IOM ^(b)	0,0
Asphaltènes ^(b)	15,3
Huiles ^(b)	84,7
Paraffines ^(b)	23,4
Aromatiques ^(b)	44,0
Polaires ^(b)	17,3
Analyse élémentaire^(a)	
Carbone	85,0
Hydrogène	10,6
Azote	0,6
Soufre	3,6
Oxygène ^(c)	0,2
H/C rapport molaire	1,5

(a) g/cm³ à 20 °C ; (b) % en poids ; (c) par différence.

des caractéristiques physiques et chimiques du résidu de distillation sous vide utilisé durant ce travail de recherche.

Le lignite du Berguedà présente des pourcentages élevés de matière minérale et de soufre, par contre, il

possède un rapport H/C assez élevé ce qui en fait un charbon prédisposé à être traité par un procédé de type cotraitement ou autre. D'autre part, on peut remarquer que le lignite du Berguedà présente des pourcentages élevés pour sa fraction d'asphaltènes et pour sa fraction d'huiles aromatiques. Enfin, il faut aussi signaler que le résidu de distillation sous vide présente une teneur en soufre élevée.

Dans le tableau 3, sont présentées les dénominations, les compositions et certaines des caractéristiques des sept catalyseurs hétérogènes utilisés dans ce travail de recherche. Les cinq catalyseurs contenant du fer sont de fabrication propre au laboratoire et ont été élaborés selon la méthode *dry soaking* ou *pore filling*. Ce procédé a été utilisé antérieurement avec succès [20]. Les deux autres catalyseurs sont des catalyseurs bifonctionnels hétérogènes utilisés commercialement afin de traiter et améliorer des fractions lourdes de pétrole. Ces catalyseurs sont respectivement des associations à base de cobalt-molybdène (ICI 416) et nickel-molybdène (TK-551).

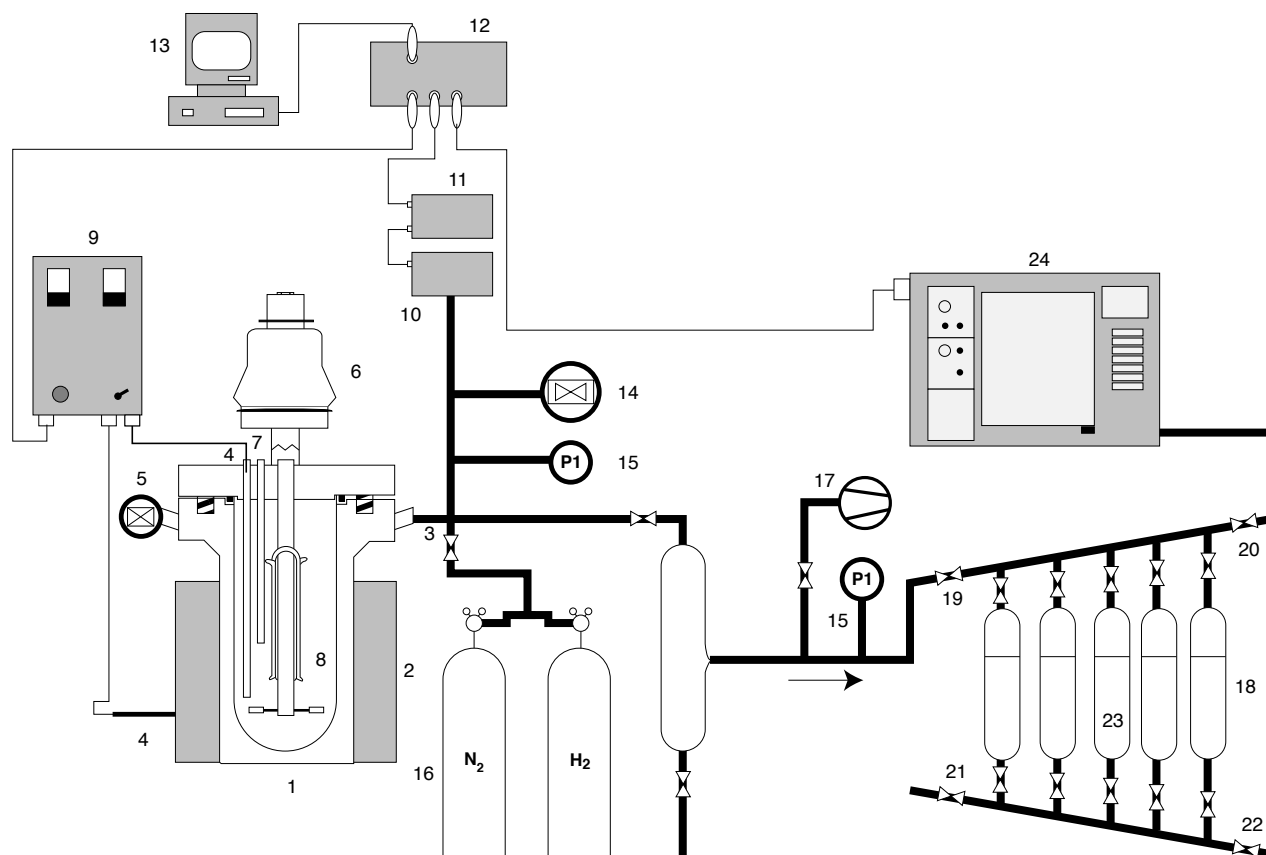
1.2 Processus

Les expériences ont été réalisées dans un autoclave de 300 cm³ travaillant en discontinu et pourvu d'une agitation magnétique. Sur la figure 1 est représenté un schéma du montage expérimental. Pendant toute la durée des expériences, la vitesse d'agitation est maintenue constante et égale à 500 tours par minute. La quantité initiale de réactifs dans le réacteur a toujours été de 45 g de résidu, 11,25 g de charbon (la matière minérale et l'humidité étant incluses) et 2,25 g de catalyseur. Le réacteur a été ensuite pressurisé à 12 MPa avec de l'hydrogène gazeux, cette pression étant mesurée à la température du laboratoire.

La durée de la réaction a toujours été d'une heure, ce temps étant mesuré à partir du moment où la température de travail est atteinte, celle-ci étant de 380 °C dans toutes les expériences réalisées.

Les températures et la pression initiales de travail ont été fixées par les résultats obtenus lors de travaux précédents [20, 21, 22, 23], où la conversion de charbon s'est révélée comme étant la plus élevée jamais atteinte [23]. De plus, avec ces conditions de travail, la production d'huiles était elle aussi supérieure à zéro.

Lors de travaux de confirmation des résultats, une erreur approximative de $\pm 3\%$ a pu être estimée sur les résultats expérimentaux.



- | | | |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|
| 1 Réacteur Autoclave Engineers | 9 Contrôleur de température | 17 Pompe à vide |
| 2 Four | 10 Transducteur de pression ECA | 18 Équipement de mesure des gaz |
| 3 Entrée et sortie des gaz | 11 Convertisseur du signal Lee Integer | 19 Entrée des gaz |
| 4 Thermocouple | 12 Convertisseur A/D « DT 2801 » | 20 Sortie des gaz |
| 5 Soupape de sécurité | 13 Ordinateur de prise de données | 21 Entrée liquide |
| 6 Agitateur magnétique Magnedrive | 14 Soupape de sécurité | 22 Sortie liquide |
| 7 Prise d'échantillons | 15 Manomètres | 23 Eau saturée en NaCl |
| 8 Système de refroidissement | 16 Pressurisation en N ₂ et H ₂ | 24 Chromatographe HP 5890 |

Figure 1

Schéma du montage expérimental.

Scheme of the experimental apparatus.

TABLEAU 3

Caractéristique des catalyseurs
 Characterization of the catalysts

Dénomination	Catalyseur							
	γ -alumine	Fe-6 Fe (6 %)	Fe-10 Fe (10 %)	Fe-18 Fe (18 %)	Fe-25 Fe (25 %)	Fe-Mo Fe (25 %) Mo (10 %)	Ni-Mo Ni (3,4 %) Mo (14 %)	Co-Mo Co (15 %) Mo (3 %)
Composition (% oxyde)								
Aire spécifique (m ² /g)	205	191	186	182	170	136	175	230
Diamètre moyen pores (Å)	111	109	103	94	92	91	118	80
Volume total pores (cm ³ /g)	0,57	0,52	0,48	0,43	0,36	0,31	0,51	0,46

1.3 Séparation des produits et analyses

Sur la figure 2 peuvent être observés un schéma caractéristique des séparations effectuées lors du présent travail, ainsi que les analyses subies par les différentes fractions obtenues. Ce protocole de travail est une modification de la technique originale [24].

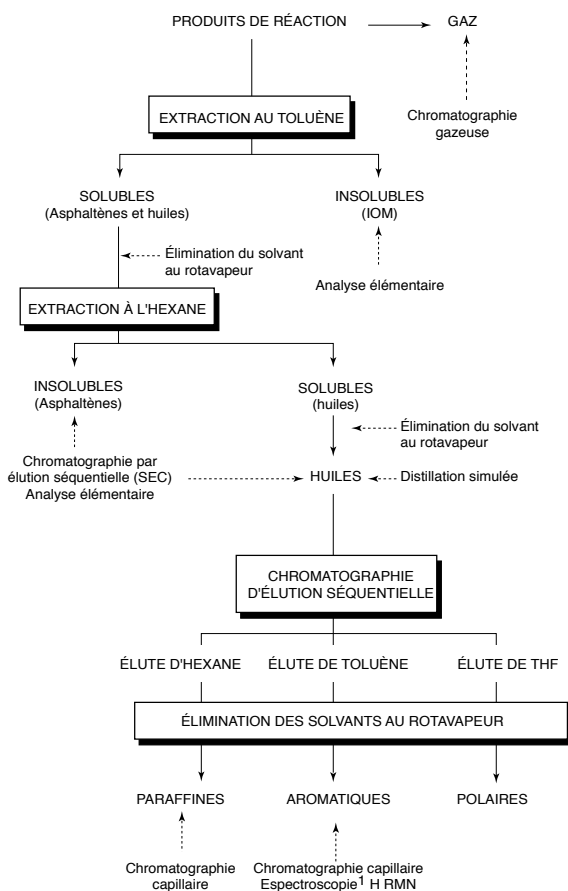


Figure 2
Schéma du procédé de séparation et d'analyse des différentes fractions.

Scheme for the separation procedure of the products.

La phase solide et la phase liquide des produits de réaction ont été séparées par extraction liquide au moyen d'appareils de type Soxhlet, en utilisant comme solvants de l'hexane et du toluène. Dans cette première étape, nous avons séparé trois fractions distinctes, dénommées respectivement matière organique insoluble (IOM) ou fraction contenant la matière insoluble dans le toluène, asphaltènes (ASP) ou fraction soluble dans le toluène et insoluble dans l'hexane, et huiles (HUI) ou matière soluble dans l'hexane. Il est évident

que nous n'avons inclus ni la matière minérale présente dans le charbon, ni l'humidité provenant du charbon ou du résidu dans la fraction IOM.

Les huiles ont été à nouveau séparées grâce à une chromatographie par élution séquentielle. Cette technique de séparation a déjà été largement détaillée auparavant [25] et [26]. Les trois nouvelles fractions obtenues ont été dénommées : paraffines, aromatiques et polaires.

Afin de caractériser les produits de réaction, nous avons réalisé un certain nombre de mesures analytiques sur chacune des fractions obtenues. La chromatographie gazeuse nous a permis de déceler les différents composants de la phase gazeuse, ainsi que leur composition. La chromatographie d'exclusion (SEC) a rendu possible la détermination des poids moléculaires moyens des huiles et des asphaltènes. Ensuite, grâce à la distillation simulée (ASTM D-2887), transformée postérieurement à ASTM D-1160 [27], nous avons pu calculer les courbes d'ébullition des huiles. Finalement, l'analyse élémentaire nous a été utile à déterminer le pourcentage de soufre contenu dans les huiles.

Les différentes fractions des huiles ont elles aussi été analysées. La chromatographie capillaire de la fraction des paraffines contenue dans les huiles nous a permis de caractériser et calculer la longueur de leurs chaînes paraffiniques. Grâce à la RMN du proton, nous avons pu calculer le contenu en hydrogène aromatique et aliphatique de la fraction aromatique des huiles afin de connaître le degré de condensation.

2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les paramètres sur lesquels la discussion se portera essentiellement sont la conversion du charbon, C_{Charbon} , et la production en huiles, P_{Huiles} . La conversion C_{Charbon} est définie par la relation suivante :

$$C_{\text{Charbon}} (\%) = 100 \cdot \frac{(IOM_i - IOM_f)}{IOM_i}$$

où IOM_i et IOM_f sont les composés initiaux et finaux respectivement. La production d'huiles (P_{Huiles}), ou incrément de la quantité d'huiles, est obtenue à partir des produits insolubles dans l'hexane, et est définie par la relation suivante :

$$P_{\text{Huiles}} (\%) = 100 \cdot \frac{(HUI_f - HUI_i)}{(IOM_i - ASP_i)}$$

où HUI_f et HUI_i sont respectivement les quantités finale et initiale d'huiles et ASP_i la quantité initiale d'asphaltènes.

Les distributions des produits, ainsi que la conversion du charbon et la production en huiles, obtenues lors des différentes manipulations expérimentales sont présentées dans le tableau 4. L'observation, dans un premier temps, des valeurs de la conversion du charbon en fonction du catalyseur, montre que les conversions obtenues avec les catalyseurs de fer ne sont guère affectées par la charge de fer, en tenant compte des conditions expérimentales utilisées, à l'exception des cas de Fe-Mo (57,8 %) et particulièrement de Fe-25 (59,6 %), ce dernier obtenant la conversion maximale. Les faibles conversions de charbon, obtenues avec les petites ou moyennes charges de fer (toutes inférieures à 48 %), font penser que le catalyseur se recouvre progressivement de résidus provenant du charbon, ce qui impliquerait une forte diminution de l'activité catalytique. Les fortes charges de fer, comme c'est le cas du Fe-25 ou du Fe-Mo, permettent de maintenir l'activité catalytique pendant plus de temps et évitent ainsi l'apparition de réactions régressives. Or, il faut remarquer la forte conversion obtenue dans l'expérience sans catalyseur, qui, en principe, confirme l'activité catalytique que possède la matière minérale du charbon. Cette matière minérale peut aussi être responsable des faibles conversions obtenues avec les catalyseurs de fer, dans les cas des faibles ou moyennes charges ou avec de l'alumine, toujours inférieures à l'expérience sans catalyseur. Ces résultats font penser que un ou plusieurs des constituants de la matière minérale provoquent des interférences dans l'action des catalyseurs, en agissant sur les centres actifs du catalyseur et en diminuant considérablement leurs activités. Cependant, ces interférences

sont amoindries ou éliminées en utilisant des pourcentages élevés de fer.

Ces affirmations peuvent être justifiées en observant les résultats obtenus lors de l'utilisation des deux catalyseurs commerciaux. Ces expériences n'ont apporté aucune amélioration à la conversion du charbon par rapport aux autres catalyseurs car leurs valeurs sont en tout point similaires à celles obtenues avec les catalyseurs de fer. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus dans la bibliographie [7, 8, 9], dans le sens que les catalyseurs commerciaux d'hydrotraitement devraient améliorer tant la conversion du charbon que la production en huiles. En définitive, le pourcentage très élevé de matière minérale contenue dans le charbon provoque une perturbation sur l'action des catalyseurs hétérogènes, masquant leur possible influence.

L'observation des résultats de conversion en huiles présentés dans le tableau 4 permet d'affirmer, à l'inverse de la conversion de charbon, que les rendements se voient grandement affectés par les catalyseurs utilisés. La présence de fer dans les catalyseurs augmente la conversion, passant de valeurs négatives à positives. La conversion en huiles augmente au fur et à mesure que croît la proportion de fer dans le catalyseur jusqu'à atteindre une valeur relativement constante pour les catalyseurs Fe-18 et Fe-25. Ces résultats suggèrent qu'une concentration supérieure en fer ne produirait pas de meilleurs résultats. D'autre part, on peut observer clairement que la présence de molybdène dans le catalyseur permet d'obtenir des productions d'huiles supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs au fer. Entre ces résultats, nous pouvons remarquer la production importante d'huiles obtenue avec le catalyseur commercial Ni-Mo (13,3 %). Ces derniers résultats

TABLEAU 4

Rendements et distribution des produits obtenus lors du cotraitement

Product distribution

Catalyseur	SR ^(a)	Sans	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
IOM (g)	5,1	2,3	2,6	2,7	2,7	2,8	2,1	2,2	2,7	2,8
Asphaltènes (g)	6,9	7,9	7,3	7,1	7,2	6,2	6,9	6,6	5,2	4,7
Huiles (g)	38,1	37,5	37,2	37,8	38,1	38,5	38,4	38,6	39,3	39,8
Gaz ^(b) (g)	—	2,7	3,4	2,9	2,5	3,1	3,2	3,2	3,5	3,5
Total prod. (g)	50,1	50,4	50,5	50,5	50,5	50,6	50,6	50,6	50,7	50,8
C _{Charbon} (%)		54,3	48,8	47,3	47,9	44,7	59,6	57,8	46,3	45,1
P _{Huiles} (%)		- 5,8	- 8,1	- 2,5	- 0,3	2,2	1,8	4,3	9,9	13,3

(a) charge initiale sans réaction ; (b) H₂ n'est pas exclu.

étaient prévisibles dans le sens que ces catalyseurs commerciaux ont une efficacité reconnue pour hydro-traiter les fractions lourdes dérivées du pétrole. La matière minérale, donc, ne semble pas avoir une influence marquée sur la conversion en huiles dans les conditions opératoires utilisées.

Dans le tableau 5, il est possible d'observer la composition des huiles finales. Nous pouvons remarquer que les pourcentages d'huiles obtenus pour les différentes fractions, paraffines, aromatiques et polaires, se maintiennent relativement constants pour tous les catalyseurs, exception faite des catalyseurs commerciaux. La diminution significative de la fraction d'huiles polaires est le résultat d'une élimination plus efficace des hétéroatomes. Il faut cependant noter que les pourcentages de la fraction polaire obtenus avec les catalyseurs non commerciaux sont sensiblement les mêmes que ceux de la fraction polaire initiale des huiles du résidu, indiquant pour ces catalyseurs une élimination d'hétéroatomes tout à fait insuffisante.

Les valeurs de la production totale de gaz obtenues pour les différentes expériences, ainsi que leurs compositions et la consommation d'hydrogène, sont présentées dans le tableau 6. Les résultats expérimentaux montrent une production de gaz plus grande pour les catalyseurs commerciaux et pour le cas de l'alumine. Ceci, dans le cas des catalyseurs commerciaux, est dû presque exclusivement à l'importante production de sulfure d'hydrogène, comme cela était prévisible, et démontre une grande désulfuration des produits, que l'on retrouve ainsi dans la faible quantité des huiles polaires. La forte production de sulfure d'hydrogène obtenue avec de l'alumine est un résultat inespéré. Par ailleurs, une augmentation de la quantité de fer a provoqué une production supérieure de gaz, celle-ci étant le résultat d'une plus grande fragmentation de la structure du charbon. La production d'oxydes de carbone est relativement constante pour tous les catalyseurs et confirme le fait établi que l'élimination de l'oxygène se fait à des températures peu élevées, depuis le début du cotraitement et ne dépend pas vraiment du type de catalyseur. D'autre part, la production des gaz hydrocarbures n'est pas affectée significativement par les catalyseurs, les faibles valeurs obtenues montrent que les catalyseurs commerciaux et les catalyseurs au fer ont tendance à ne pas produire de grandes quantités d'hydrocarbures, responsables d'une consommation élevée d'hydrogène moléculaire. De ce fait, la consommation d'hydrogène est liée directement à la

conversion en huiles. Il est possible d'apprécier qu'à une forte conversion en huiles correspond une consommation importante d'hydrogène, fait qui démontrerait qu'une grande partie de l'hydrogène consommé est utilisé pour hydrogéner le résidu et non pour stabiliser les fragments de charbon formés. En outre, il faut signaler que les fortes consommations obtenues avec les catalyseurs commerciaux prouvent, une fois de plus, leurs qualités d'hydrogénation des produits et d'élimination d'hétéroatomes, et que tous les effets observés sur la qualité finale des produits sont liés entre eux, par exemple, une grande conversion en huiles et une désulfuration importante qui s'accompagnent d'une forte consommation d'hydrogène.

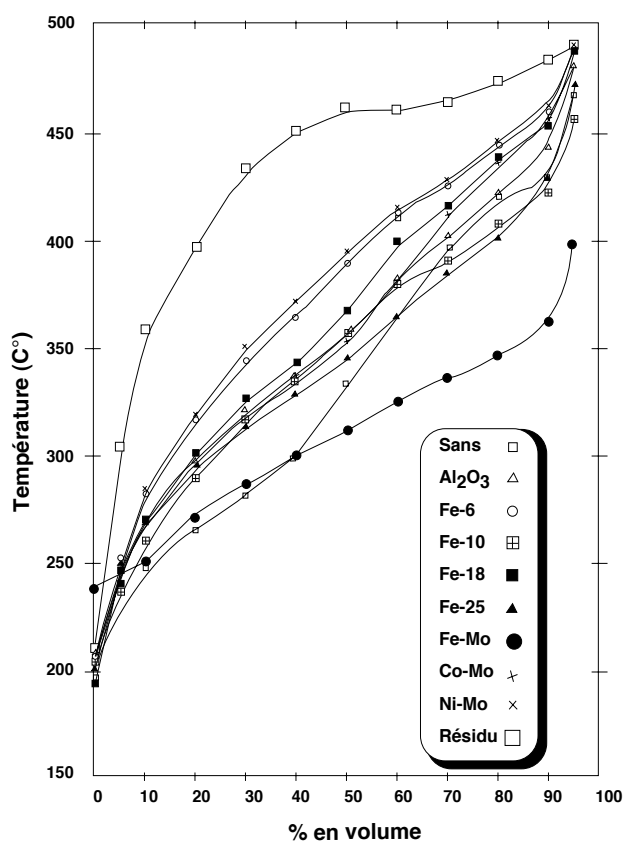


Figure 3
Effet du type de catalyseur sur les courbes ASTM D-1160.
Effect of the catalyst type on ASTM D-1160 curves.

Comme il est possible de voir au tableau 7, le type de catalyseur utilisé ne provoque pas d'améliorations appréciables sur la longueur des chaînes paraffiniques de la fraction des paraffines et non plus sur les poids moléculaires moyens des huiles. Les valeurs obtenues pour le pourcentage d'hydrogène aromatique de la

TABLEAU 5

Composition des huiles^(a)

Composition of the oils

	Catalyseur									
	Résidu ^(b)	Sans	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Paraffines	27,6	35,0	32,3	32,2	32,6	33,7	34,0	34,4	36,9	42,2
Aromatiques	51,9	40,6	45,0	46,0	43,8	46,7	44,2	43,2	45,6	42,5
Polaires	20,5	24,4	22,7	21,8	23,6	19,6	21,8	22,4	17,5	15,3

(a) % en poids ; (b) charge initiale sans réaction.

TABLEAU 6

Production et distribution des gaz

Production and distribution of the gases

Catalyseur	Sans	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Production gaz (g)	2,7	3,4	2,9	2,5	3,1	3,2	3,2	3,5	3,5
CO (g)	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
CO ₂ (g)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3
H ₂ S (g)	1,3	2,2	1,5	1,6	2,0	1,6	1,9	2,3	2,3
CH ₄ (g)	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
C ₂ H ₆ (g)	0,4	0,2	0,4	0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
C ₃ H ₈ (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Consom. H ₂ (g)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7

TABLEAU 7

Caractéristiques des produits

Characterization of the products

Catalyseur	Sans	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Longueur des chaînes paraffiniques ^(a)									
[0-15] (%)	3,5	1,4	7,8	7,0	4,7	6,9	5,5	5,3	4,8
[16-19] (%)	10,5	9,6	10,6	10,1	9,7	12,5	10,7	11,0	10,1
[20-23] (%)	11,6	11,7	10,6	10,9	10,8	12,9	11,5	11,4	11,3
[24-27] (%)	15,9	15,7	14,7	14,6	14,4	16,4	15,6	15,6	15,4
[28-31] (%)	23,5	22,5	21,5	23,7	22,3	21,1	22,8	23,7	24,8
[32-] (%)	35,0	39,1	34,8	33,7	38,1	30,2	33,9	33,0	33,6
% H _{Aromatique} ^(b) (%)	5,8	6,5	7,4	3,7	8,0	8,6	6,2	9,0	7,9
P.M. moyen asphal. (g)	1760	2450	1590	2040	2610	1550	1570	2720	2620

(a) fraction des huiles saturées ; (b) fraction des huiles aromatiques.

TABLEAU 8
Analyse élémentaire des huiles
Ultimate analysis of the oils

Catalyseur		Sans	Al ₂ O ₃	Fe-6	Fe-10	Fe-18	Fe-25	Fe-Mo	Co-Mo	Ni-Mo
Carbone (%)		85,6	85,7	85,3	85,4	84,7	84,2	84,5	85,6	85,5
Hydrogène (%)		11,1	10,9	11,1	11,1	10,8	11,2	10,9	11,0	11,2
Azote (%)		0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Soufre (%)		2,4	2,5	2,4	2,6	2,6	3,1	2,4	1,8	1,4

fraction aromatique ne permettent pas de présenter de tendance particulière sur l'influence des catalyseurs. L'unique différence appréciable sur la qualité finale des produits peut être observée sur le poids moléculaire moyen des asphaltènes, lequel est plus faible pour les expériences où l'on a utilisé les catalyseurs au fer, ce résultat pouvant s'expliquer par le fait que le fer améliore la fragmentation du charbon. En conséquence, l'action des catalyseurs se centre plus sur la production en huiles que sur l'amélioration de la qualité de celles-ci. En effet, nous pouvons remarquer, au tableau 8, que l'élimination du soufre présent dans les huiles est nulle, sauf pour les catalyseurs commerciaux au molybdène. Ce résultat est en accord avec la forte production de sulfure d'hydrogène observée auparavant pour ce type de catalyseurs. Il est remarquable que la relation H/C des huiles soit pratiquement constante pour toutes les expériences, confirmant que les catalyseurs essayés ont peu d'influence sur l'hydrogénation des huiles. Par ailleurs, les valeurs en azote sont aussi constantes et semblables à la valeur initiale des huiles du résidu de distillation sous vide, confirmant ainsi les difficultés rencontrées généralement pour éliminer cet hétéroatome [2] et [10]. De même, les courbes ASTM D-1160, exposées sur la figure 3, ne présentent pas de différences notables entre elles, signifiant que les catalyseurs ont une influence restreinte à ce sujet, la température étant la variable qui est responsable des différences les plus appréciables [22].

CONCLUSION

L'influence des différents catalyseurs testés sur la conversion de charbon a été nettement moindre que celle qui était espérée. Seuls les catalyseurs ayant les charges de fer les plus élevées ont présenté des rendements significativement plus importants. De toutes façons, la forte conversion obtenue sans catalyseur démontre que les catalyseurs présentent des problèmes

opératoires, et que leur effet est inférieur à celui qui leur était supposé. Il est permis de croire que ces problèmes soient dus à une interaction qui peut se créer entre les catalyseurs et la matière minérale du charbon. Celle-ci provoquerait une désactivation très rapide des catalyseurs. Des résultats postérieurs à ceux présentés ici semblent confirmer cette hypothèse.

En revanche, les différents catalyseurs présentent une influence certaine sur la production en huiles. L'absence de catalyseur, ou bien l'utilisation de l'alumine, provoque une consommation des huiles qui se transforment en fractions insolubles dans l'hexane. Les catalyseurs qui contiennent uniquement du fer conduisent à des rendements très modérément positifs, légèrement plus importants lorsque augmente la charge de fer. Ce sont les catalyseurs ayant du molybdène, et spécialement les deux catalyseurs commerciaux, Co-Mo et Ni-Mo, qui conduisent à un accroissement sensible de la production en huiles. Ces catalyseurs sont également très actifs dans l'élimination du soufre, ce qui se traduit par de considérables productions de sulfure d'hydrogène.

Cependant, le restant des propriétés des huiles, poids moléculaire moyen, composition chimique, composition élémentaire, ne varie pas beaucoup selon le catalyseur employé, ce qui tendrait à démontrer que les caractéristiques finales des produits dépendent plus de la température et de la pression partielle d'hydrogène fixées et utilisées par le procédé que des caractéristiques des différents catalyseurs utilisés.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce à la subvention du gouvernement espagnol, *Programa Sectorial de Promoción General del Conocimiento* (Contrat n° PB88-0217). Remerciements les plus sincères à M. Josep Maria Borrás pour sa contribution désintéressée lors de la mise en place des techniques analytiques.

RÉFÉRENCES

- 1 Derbyshire F. (1990), Catalysis in direct coal liquefaction, *Chemtech*, **20**, p. 439-443.
- 2 Bacaud R. (1991), Evaluation of catalytic activity in hydroliquefaction of coal. *Fuel. Proces. Technol.*, **28**, p. 203-219.
- 3 Cebolla V.R., M. Diack, M. Oberson, R. Bacaud, D. Cagniant et B. Nickel-Pépin-Donat (1991), Effect of various catalysts on the chemical structure of oils and asphaltenes obtained from the hydroliquefaction of a highly volatile bituminous coal. *Fuel. Proces. Technol.*, **28**, p. 183-201.
- 4 Bloss R., R. Bosse et H.H. Oelert (1987), Hydrogenation of brown coal in petroleum derived solvents. Part IV. Influence of solvent prehydrogenation, catalyst and slurry-ratio. *Erdöl & Kohle Erdgas Petroch.*, **40**, p. 360-361.
- 5 Bacaud R. (1991), Influence of catalysts upon hydrogen transfer pathways during hydroliquefaction of coal. *Appl. Catal.*, **75**, p. 105-117.
- 6 Stiegel G.J., R.E. Tischer et L.M. Polinski (1983), Hydroprocessing of solvent-refined coal: effect of catalyst properties. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, p. 411-420.
- 7 Tischer R.E., N.K. Narain, G.J. Stiegel et D.L. Cillo (1985), Large-pore Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts for coal-liquids upgrading. *J. Catal.*, **95**, p. 406-413.
- 8 Speight J.G. et S.E. Moschopedis (1986), The coprocessing of coal with heavy feedstocks. *Fuel Proces. Technol.*, **13**, p. 215-232.
- 9 Curtiss C.W., K.J. Tsai et J.A. Guin (1987), Catalytic coprocessing: effect of catalysts type and sequencing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, p. 12-18.
- 10 Bacaud R., H. Charcosset et A. Jamond (1990), Determination of coal reactivity in catalyzed hydroliquefaction. *Fuel Proces. Technol.*, **24**, p. 163-169.
- 11 Aitchinson D.W., P.D. Clark, E. Fitzpatrick, R.W. Hawkinset et T.L.K. Lee (1986), The liquefaction of Alberta subbituminous coals with iron-sulphur catalyst systems. *Fuel*, **65**, p. 603-607.
- 12 Oelert H.H. (1987), *Review Contracted by the European Commission* No. EN3V-0025-D(N). Université de Clausthal, Allemagne.
- 13 Moschopedis S.E. et B. Ozüm (1984), Coprocessing of Alberta subbituminous coal with oil sand bitumen. *Liquid Fuel Technol.*, **2**, p. 193-209.
- 14 Wallace S., K.D. Bartle, W. Kemp, W. Steedman, T. Flynnnet et M.P. Burke (1990), Coal conversion in coprocessing with heavy petroleum residues. *Fuel Proces. Technol.*, **24**, p. 225-230.
- 15 Andrès-Besson M. et H. Charcosset (1984), Mécanismes, cinétique et catalyse de la liquéfaction du charbon par hydrogenation sous pression. *Rev. Ins. franç. pétrole*, **39**, p. 209-382.
- 16 Snape C.E. (1991), Similarities and differences of coal reactivity in liquefaction and pyrolysis. *Fuel*, **70**, p. 285-288.
- 17 Brooks D.G., J.A. Guin, C.W. Curtiss et T.D. Placek (1983), Pyrite catalysis of coal liquefaction, hydrogenation, and intermolecular hydrogen transfer reactions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, p. 343-349.
- 18 Garg D. et E.N. Givens (1982), Pyrite catalysis in coal liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, p. 113-117.
- 19 Monnier J. et J.F. Kriz (1986), Catalysts for hydroprocessing mixtures of heavy oil and coal. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*, **25**, p. 537-541.
- 20 Font J., A. Moros, A. Fabregat, J. Salvadó et F. Giralt (1994), Influence of Fe and Fe-Mo high loading supported catalysts on the coprocessing of two Spanish lignites with a vacuum residue. *Fuel Proces. Technol.*, **37**, p. 163-173.
- 21 Font J., A. Fabregat, J. Salvadó, A. Moros, C. Bengoa et F. Giralt (1992), Influence of temperature and hydrogen partial pressure on the coprocessing of two Spanish lignites with a vacuum residue. *Fuel*, **71**, p. 1169-1175.
- 22 Fabregat A., J. Salvadó, J. Giralt, A. Moros, J. Font et F. Giralt (1994), Influence of temperature, catalysts and partial pressure of hydrogen on the coprocessing of Spanish lignites. *Int. J. Energy Res.*, **18**, p. 317-328.
- 23 Bengoa C., J. Font, A. Moros, A. Fabregat et F. Giralt (1995), Influence of hydrogen pressure on the coprocessing of the Bergueda lignite with a vacuum residue. *Fuel*, **74**, p. 1704-1708.
- 24 Vernon L.W. (1980), Free radical chemistry of coal liquefaction: role of molecular hydrogen. *Fuel*, **59**, p. 102-106.
- 25 Marsh M.K., C.A. Smith, B.J. Stokes et G.E. Snape (1984), Separation of aromatic species in coal-derived oils by alumina adsorption chromatography. *J. Chrom.*, **283**, p. 173-181.
- 26 Schawger I. et T.F. Yen (1979), Chromatographic separation and characterization of Coal-derived asphaltenes. *Fuel*, **58**, p. 219-227.
- 27 IP Standards for petroleum and its products (1983), *Methods for Analysis and Testing*, **2**, AJ1-AJ7.

Manuscrit définitif reçu en mai 1996