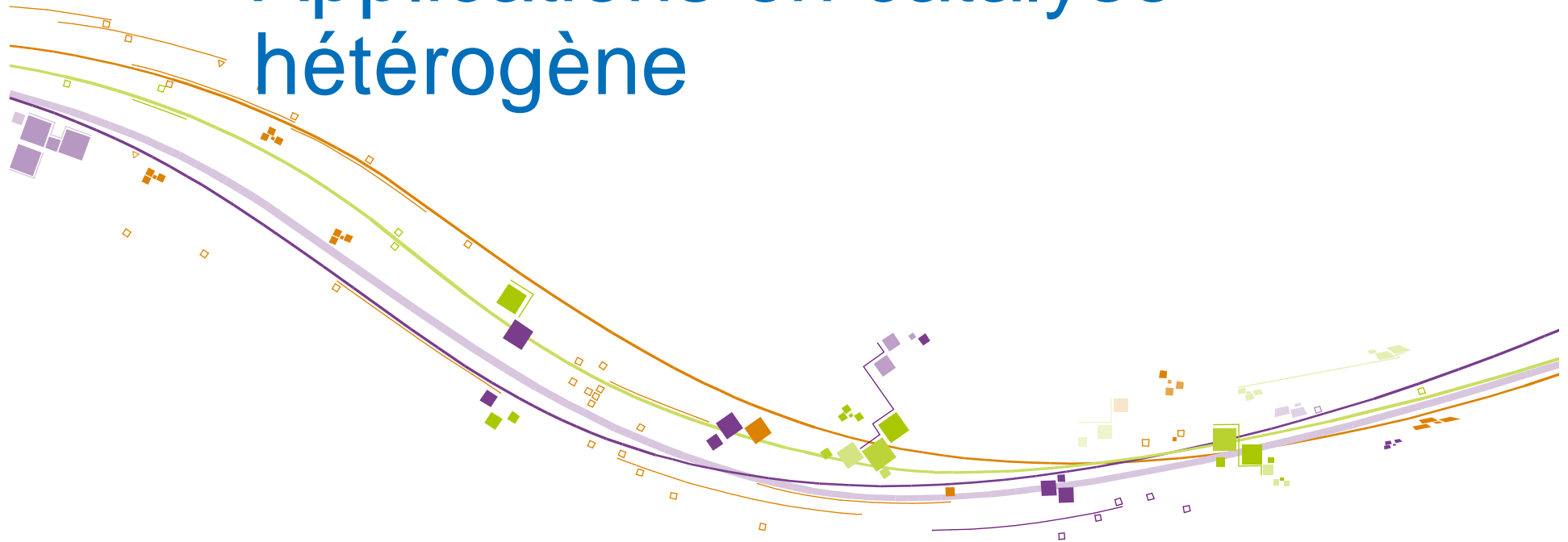
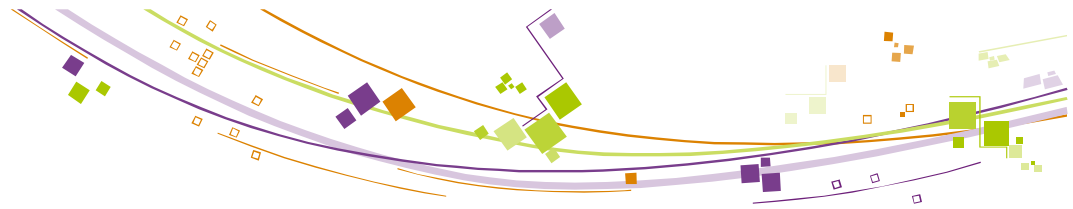


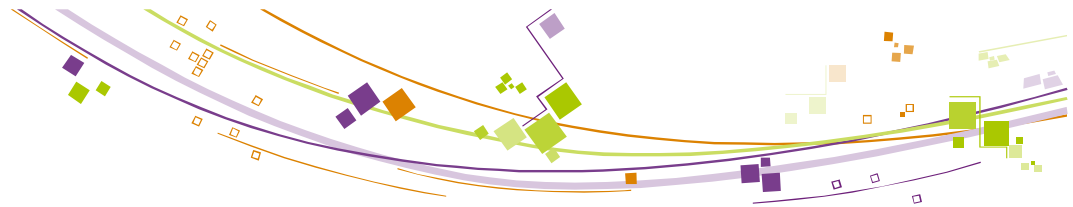
MEB et Microanalyse : Applications en catalyse hétérogène





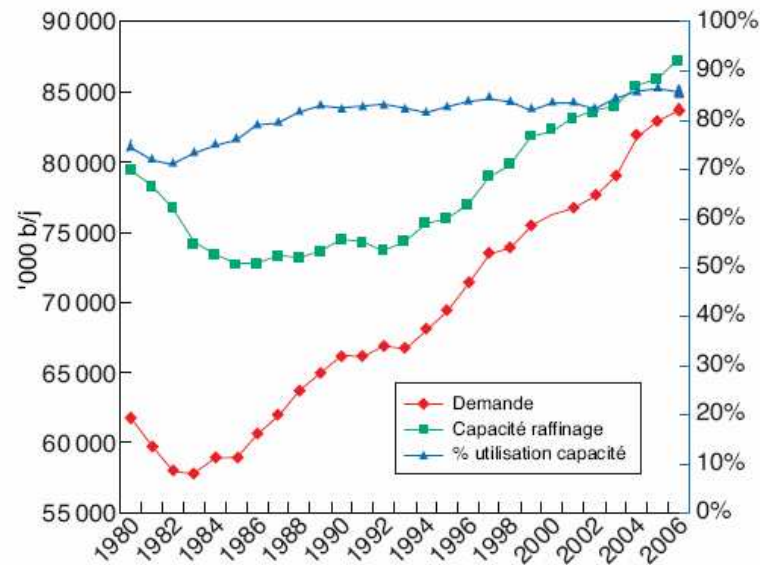
Plan

- **Généralités**
 - Présentation de l'industrie du raffinage
 - La catalyse hétérogène
- **Caractérisation des supports**
 - Hydrodémétallation
 - Hydrocraquage
- **Caractérisation des phases actives**
 - Reformage
 - Isomérisation
 - Hydrogénation sélective

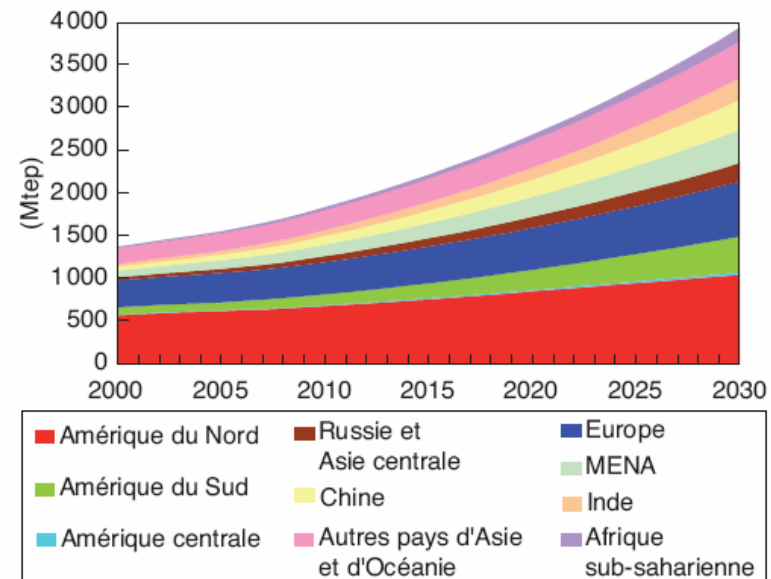


Contexte économique

Hausse de la demande en carburants



Source : IFP à partir de BP Statistical Review of World energy 2007



Source : IFP

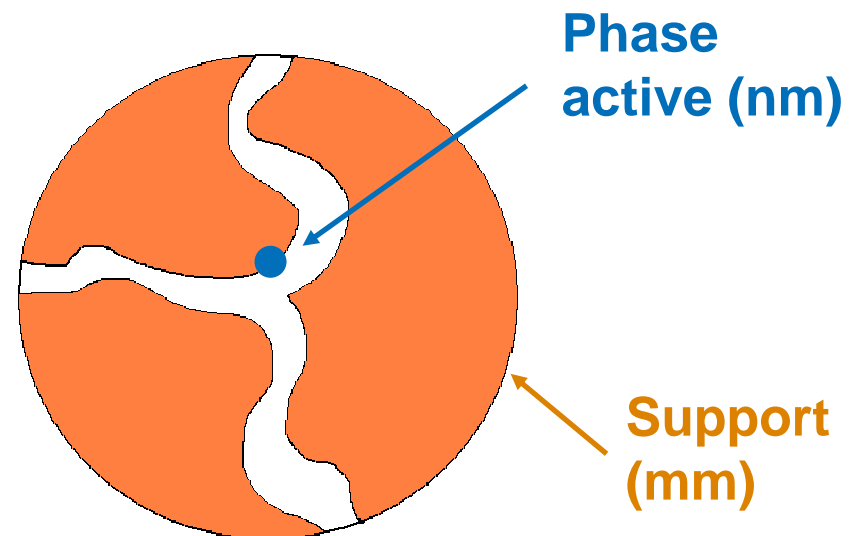
Demande et capacité de raffinage

Demande en carburants

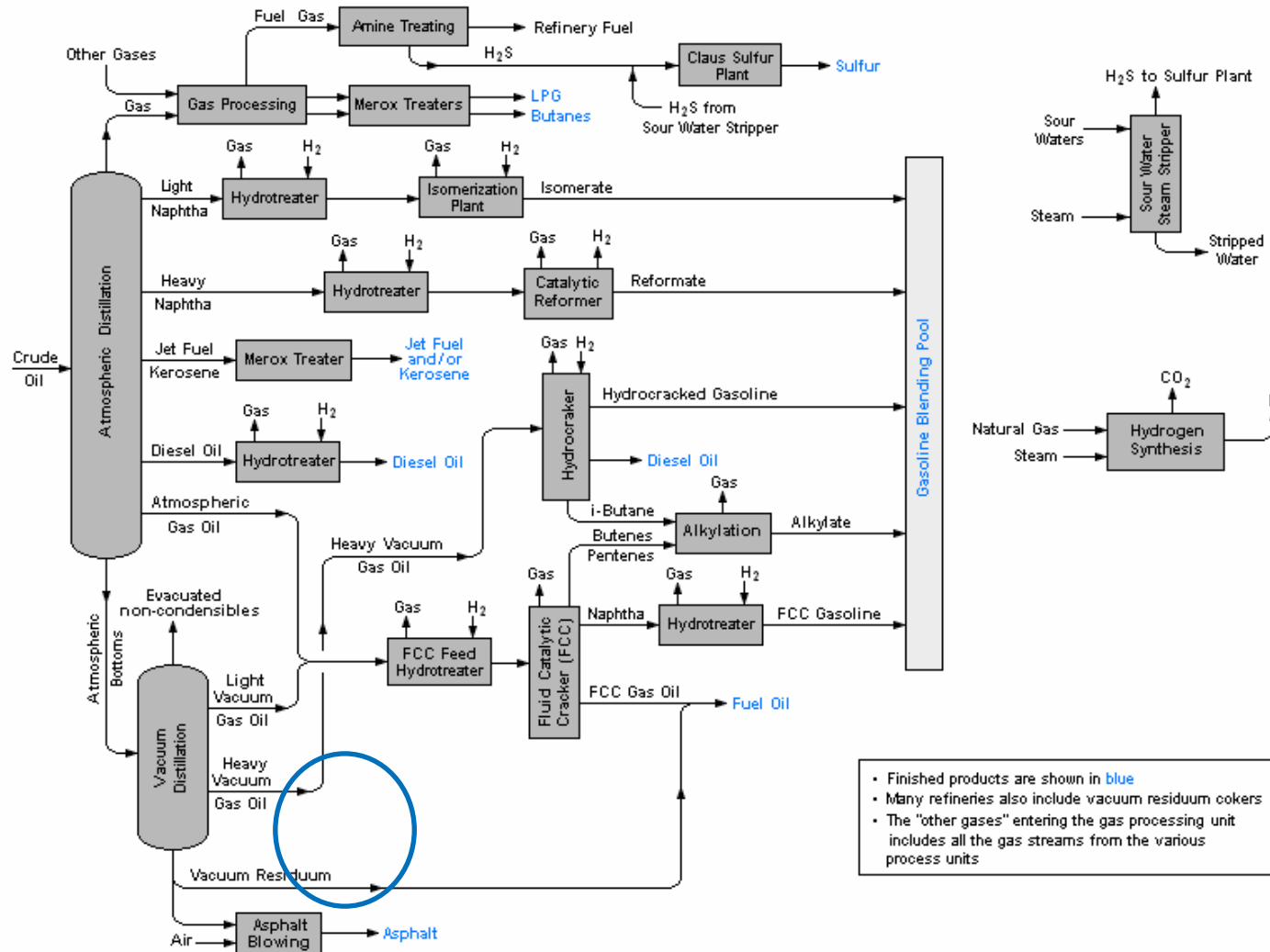


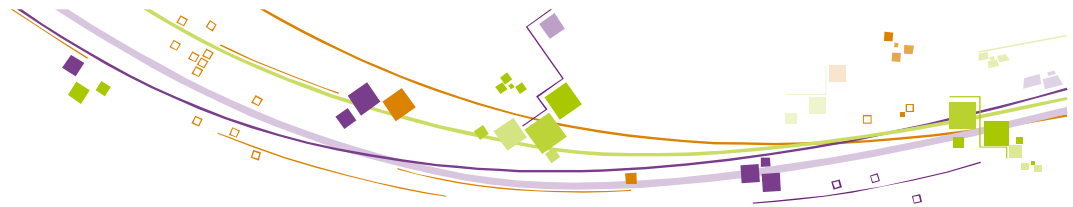
Catalyse hétérogène

- 5 étapes :
 - Diffusion des produits
 - Adsorption sur site actif
 - Réaction
 - Désorption
 - Diffusion du (des) produit(s)
- Relation morphologie - performances
 - Phase active
 - Support



Hydrodémétallation





Hydrodémétallation

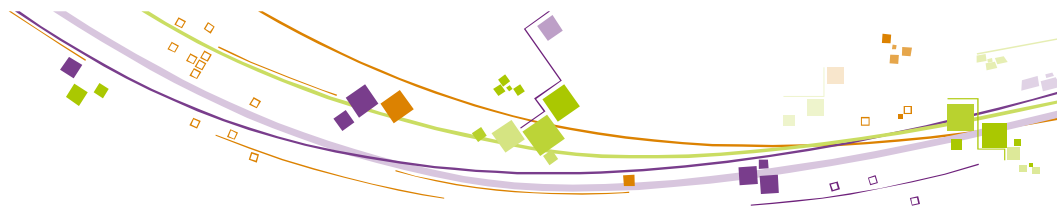
■ Procédé

- Traitement des résidus (très grosses molécules) sous hydrogène
- Enlève le nickel et le vanadium par dépôt
- Préliminaire à la désulfuration
- Pour obtenir un fioul basse teneur en soufre (<0,3 % poids)

■ Catalyseur

- Macroporeux pour dépôt des métaux
- Mésoporeux pour disperser la phase active
- Texture du support essentielle pour l'accessibilité aux très grosse molécules

Hydrodémétallation



⑬  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication: **0 098 764**
B1

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

⑬ Date de publication du fascicule du brevet:
30.04.86

⑭ Int. Cl.: **B 01 J 35/10**, B 01 J 35/02,
B 01 J 37/10, B 01 J 21/04,
C 10 G 45/04

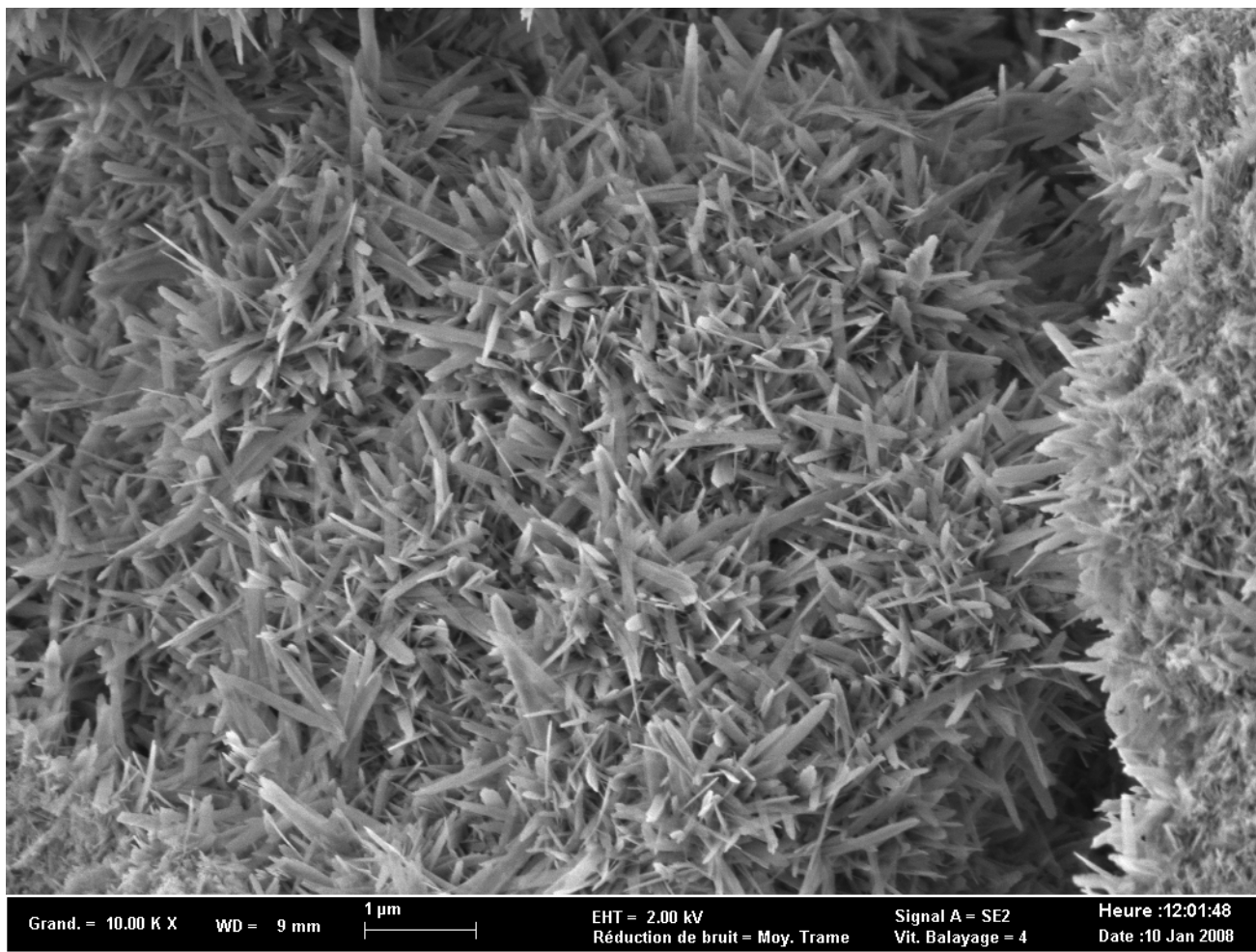
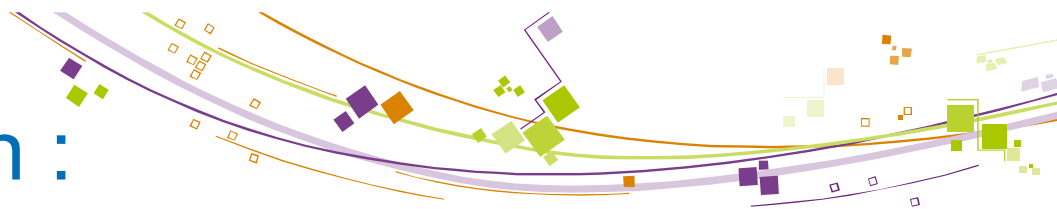
⑮ Numéro de dépôt: 83401202.3

⑯ Date de dépôt: 10.06.83

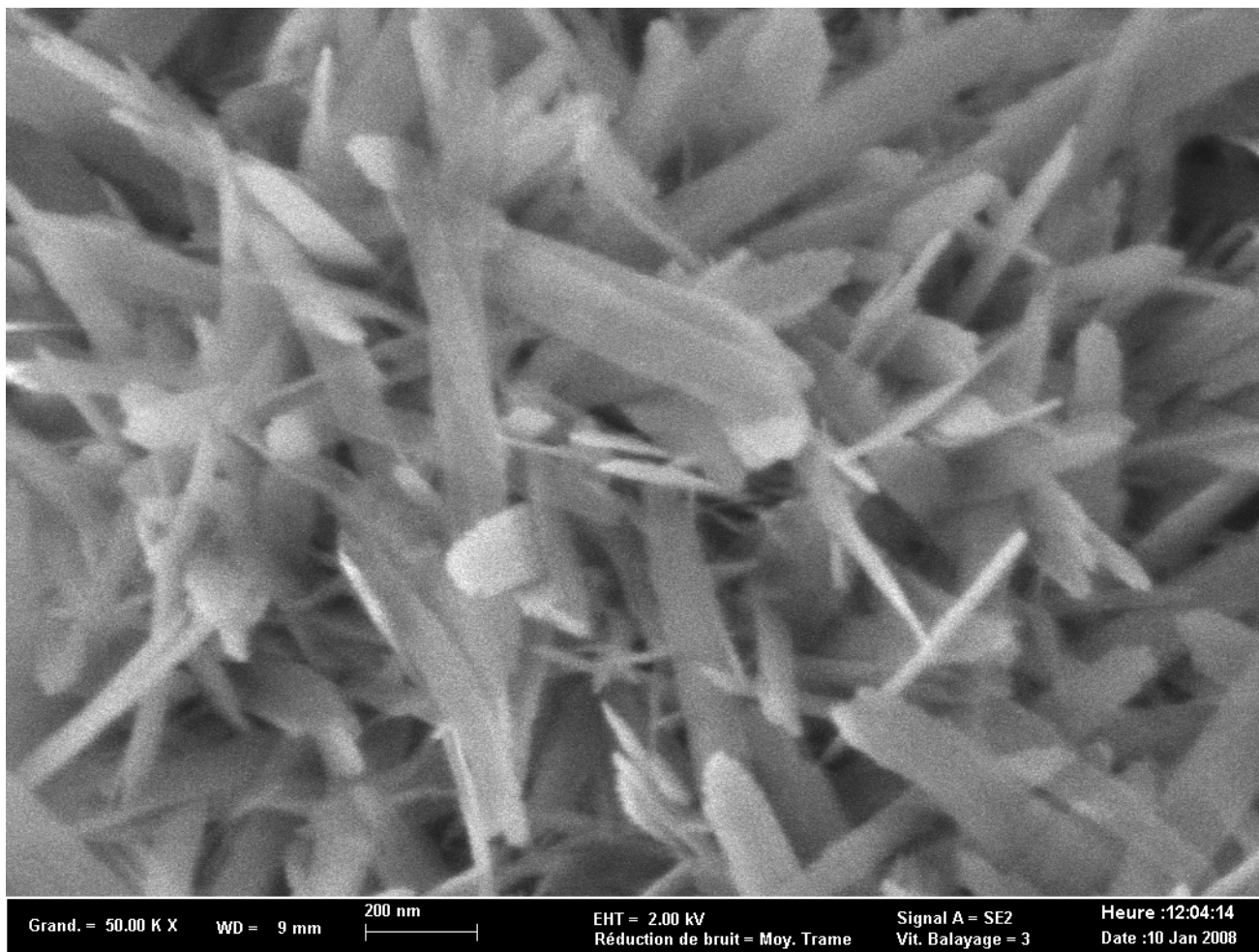
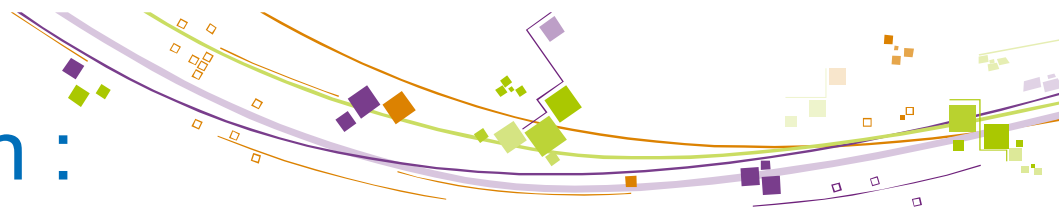
⑰ **Catalyseur supporté présentant une résistance accrue aux poisons et son utilisation en particulier pour l'hydrotraitement de fractions pétrolières contenant des métaux.**

agglomérats. En règle générale une large proportion, le plus souvent au moins 50% des plaquettes aciculaires, ont une dimension suivant leur axe de plus grand développement comprise entre 0,05 et 5 micromètres et de préférence entre 0,1 et 2 micromètres, un rapport de cette dimension à leur largeur moyenne compris entre 2 et 20, et de préférence entre 5 et 15, un rapport de cette dimension à leur épaisseur moyenne compris entre 1 et 5000, et de préférence entre 10 et 200. Une large proportion, le plus souvent au moins 50% des agglomérats de plaquettes aciculaires constituent une collection de particules pseudo-sphériques de taille moyenne comprise entre 1 et 20 micromètres, de préférence entre 2 et 10 micromètres. Des images très adéquates pour représenter une telle structure sont par exemple un tas de bogues épineuses de chataignes, ou encore un tas d'oursins de mer.

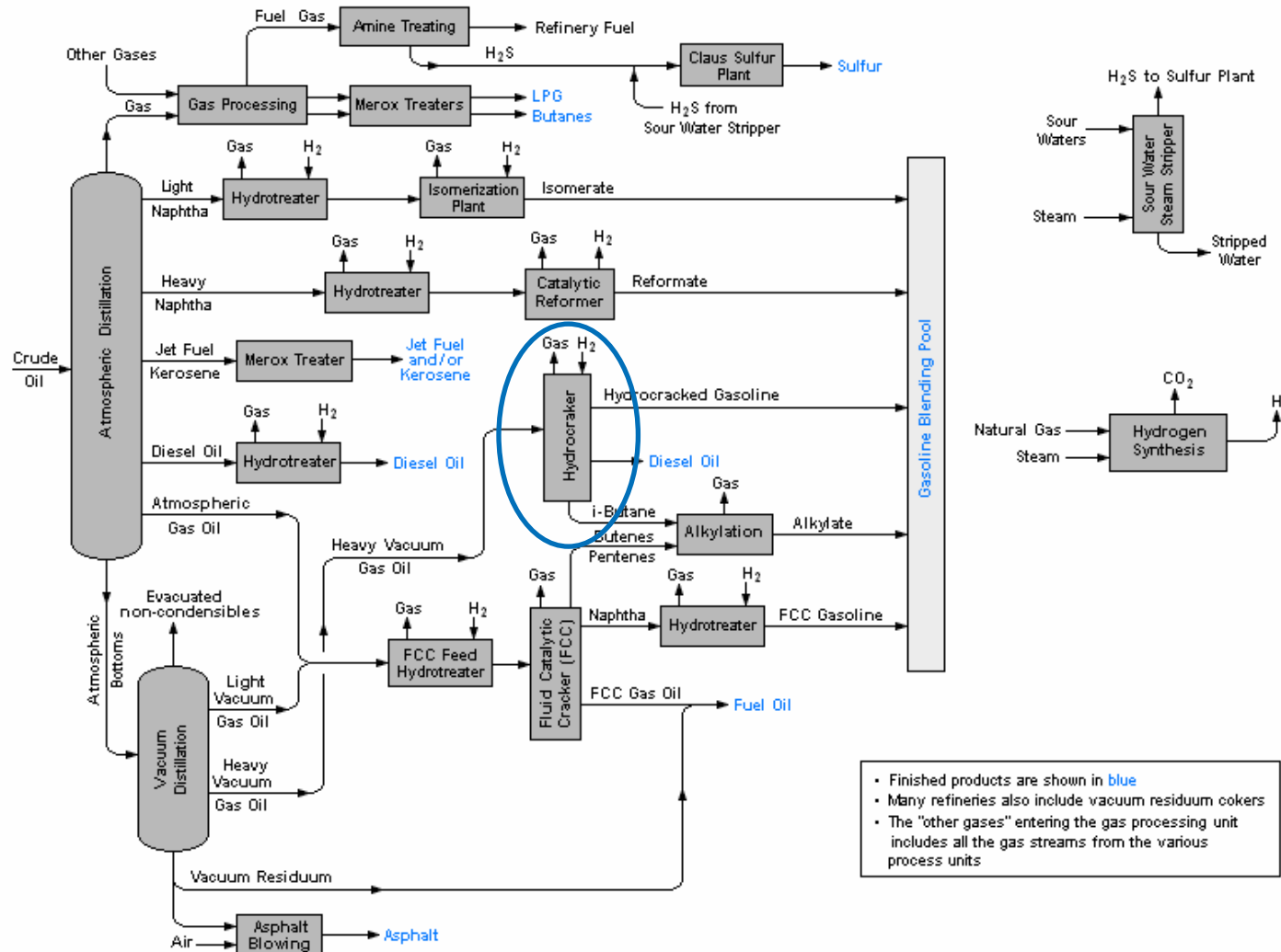
Hydrodémétallation : "bogues de châtaignes"



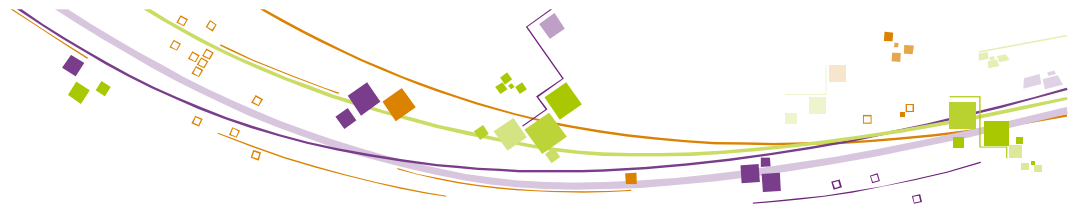
Hydrodémétallation : "bogues de châtaignes"



Hydrocraquage



- Finished products are shown in blue
- Many refineries also include vacuum residuum cokers
- The "other gases" entering the gas processing unit includes all the gas streams from the various process units



Hydrocraquage

■ Procédé

- Traitement des Vacuum Gas Oil
- Craquage et hydrogénation
- Pour obtenir du carburant diesel

■ Catalyseur

- Phase hydrogénante (WS_2 , MoS_2)
- Support acide (par exemple zéolithe) pour craquer

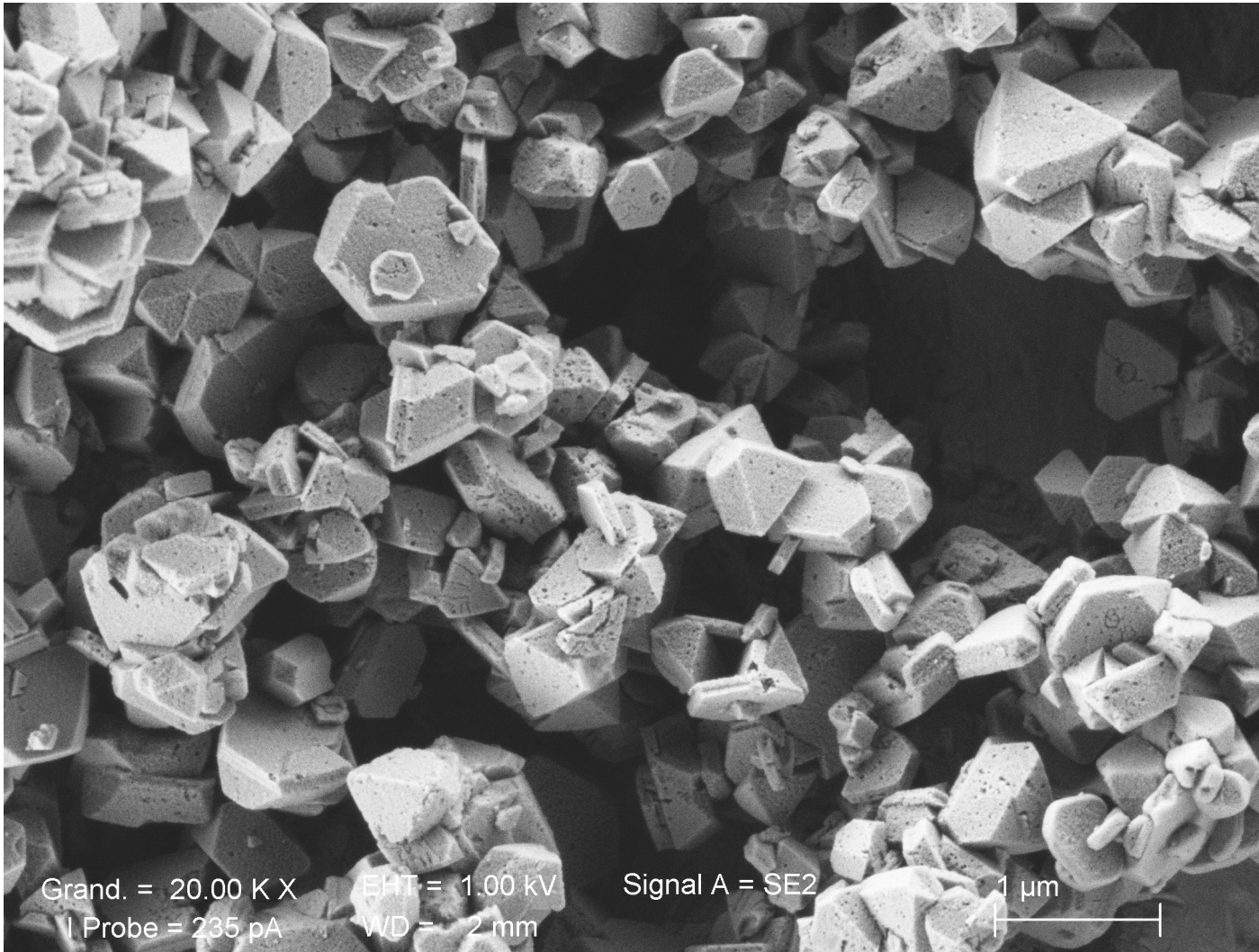
■ Zéolithe

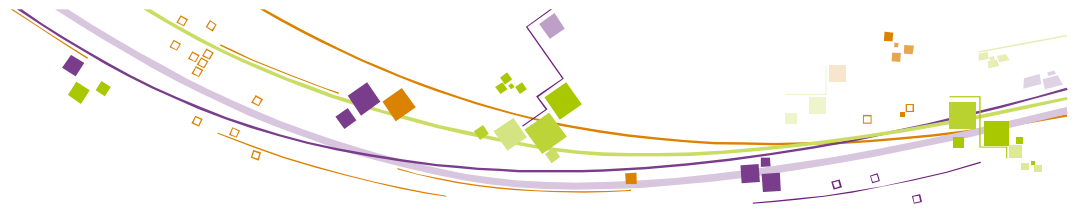
- Matériaux à microporosité structurale (<1 nm)
- Problème d'accessibilités aux grosses molécules de VGO

Tromp, M.; van Bokhoven, J. A.; Garriga Oostenbrink, M. T.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P.; Koningsberger, D. C. *J. Catal.* 2000, 190, 209-214

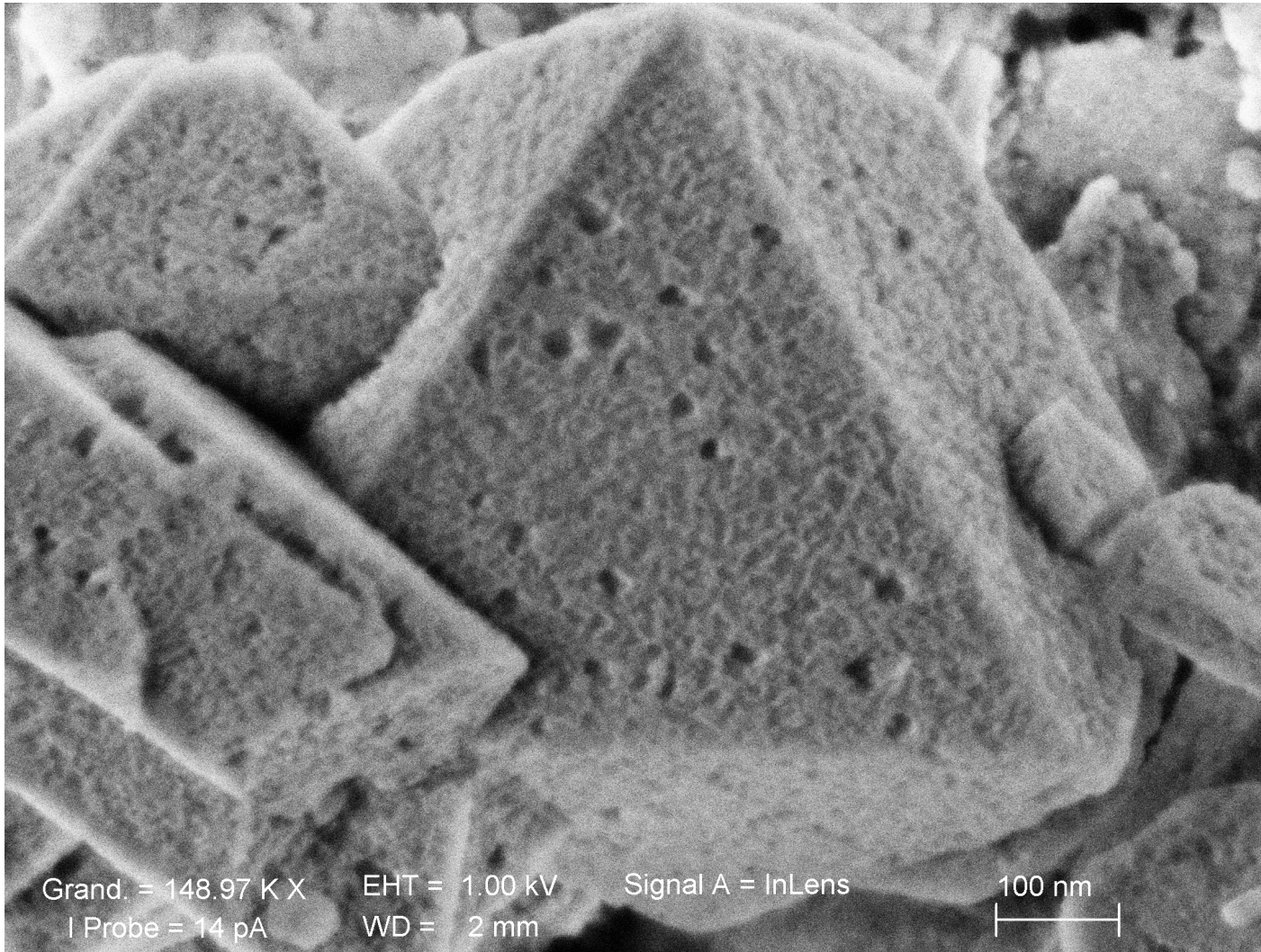


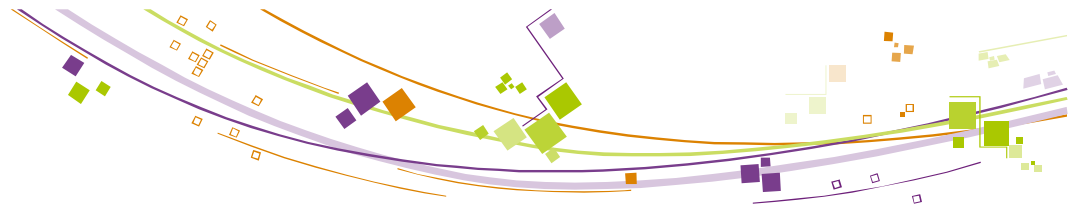
Hydrocraquage





Hydrocraquage





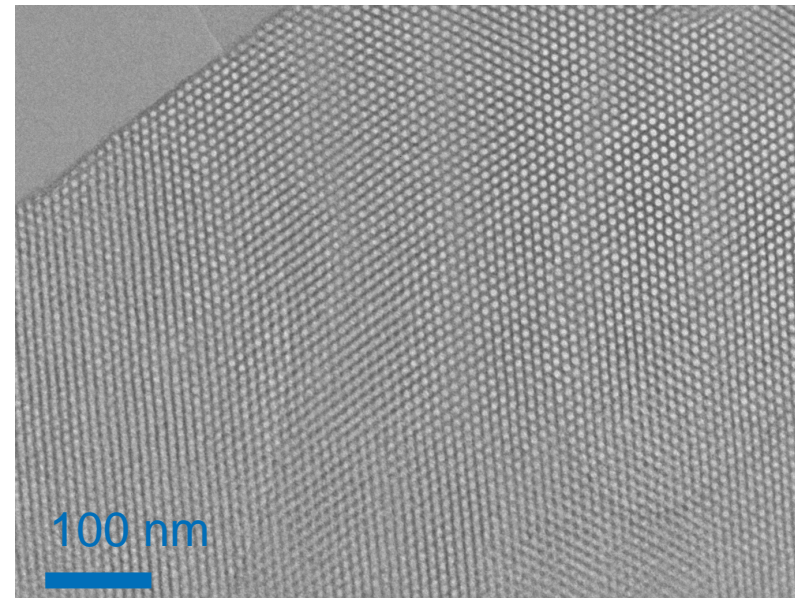
Hydrocraquage

J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 6024–6036

Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures

Dongyuan Zhao,^{†,‡} Qisheng Huo,^{†,‡} Jianglin Feng,[‡] Bradley F. Chmelka,^{†,§} and Galen D. Stucky^{*,†,‡}

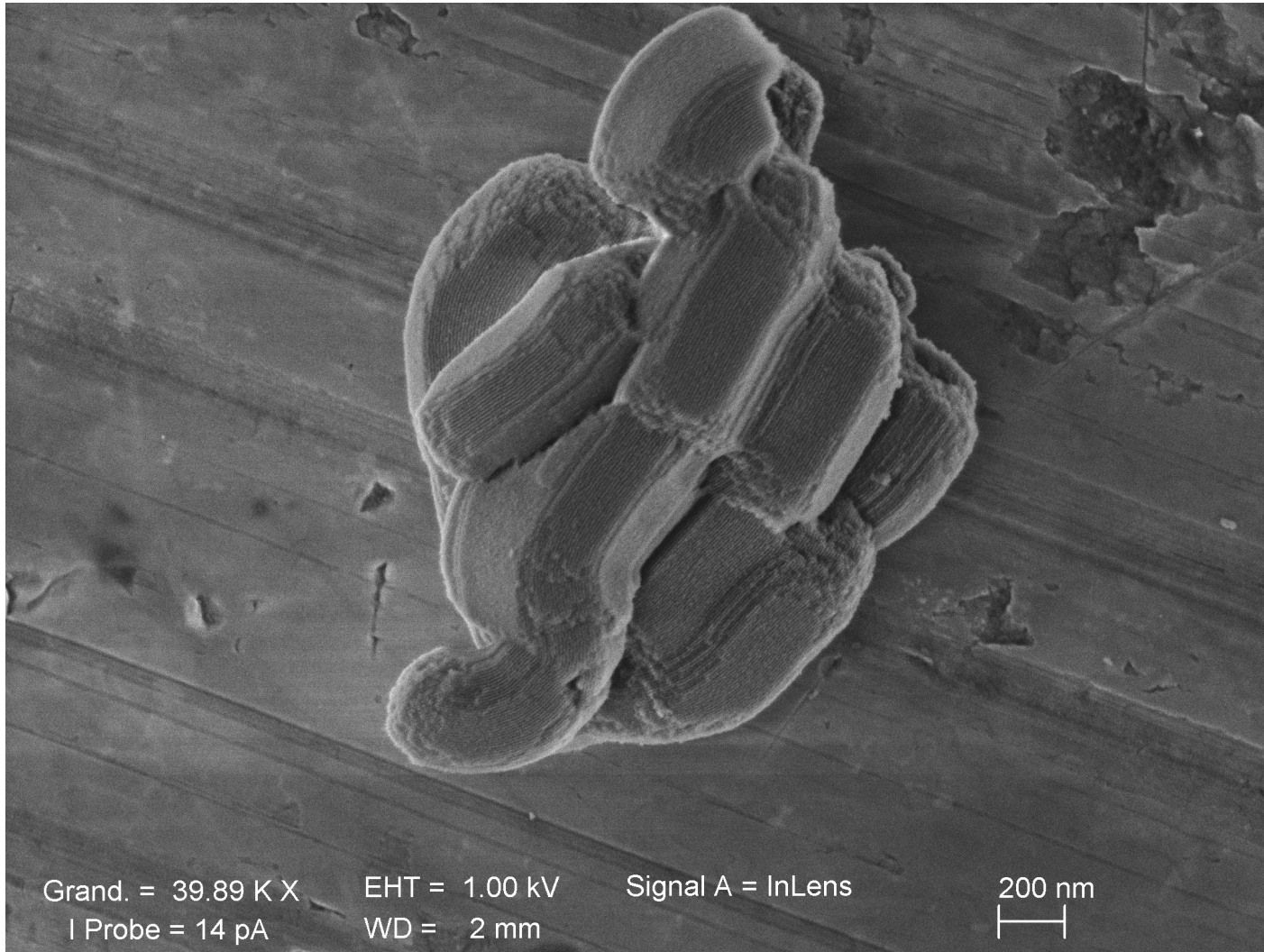
Contribution from the Department of Chemistry, Materials Research Laboratory, and Department of Chemical Engineering, University of California, Santa Barbara, California 93106



Silices méso-structurées

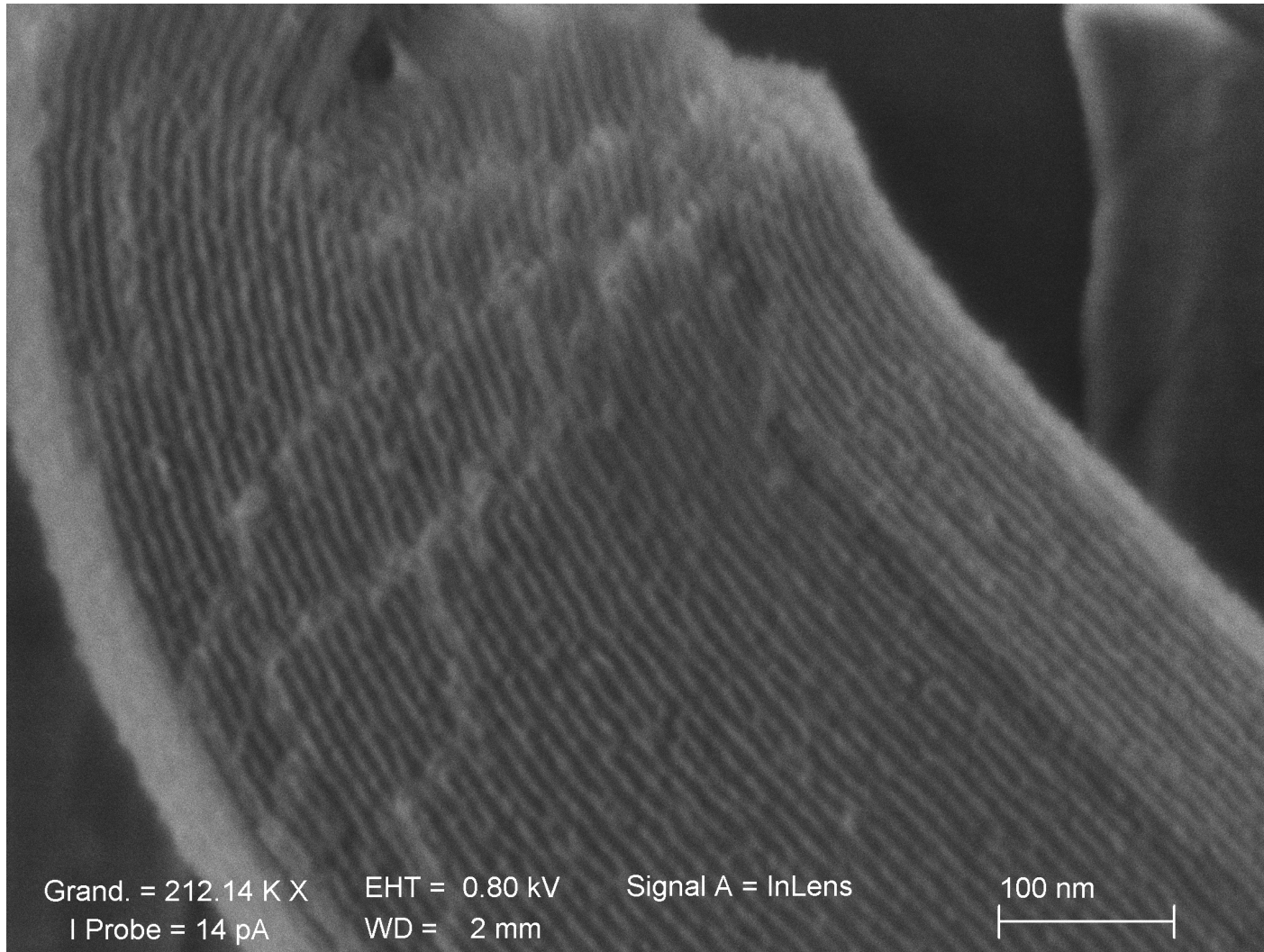


Hydrocraquage





Hydrocraquage



Grand. = 212.14 K X
I Probe = 14 pA

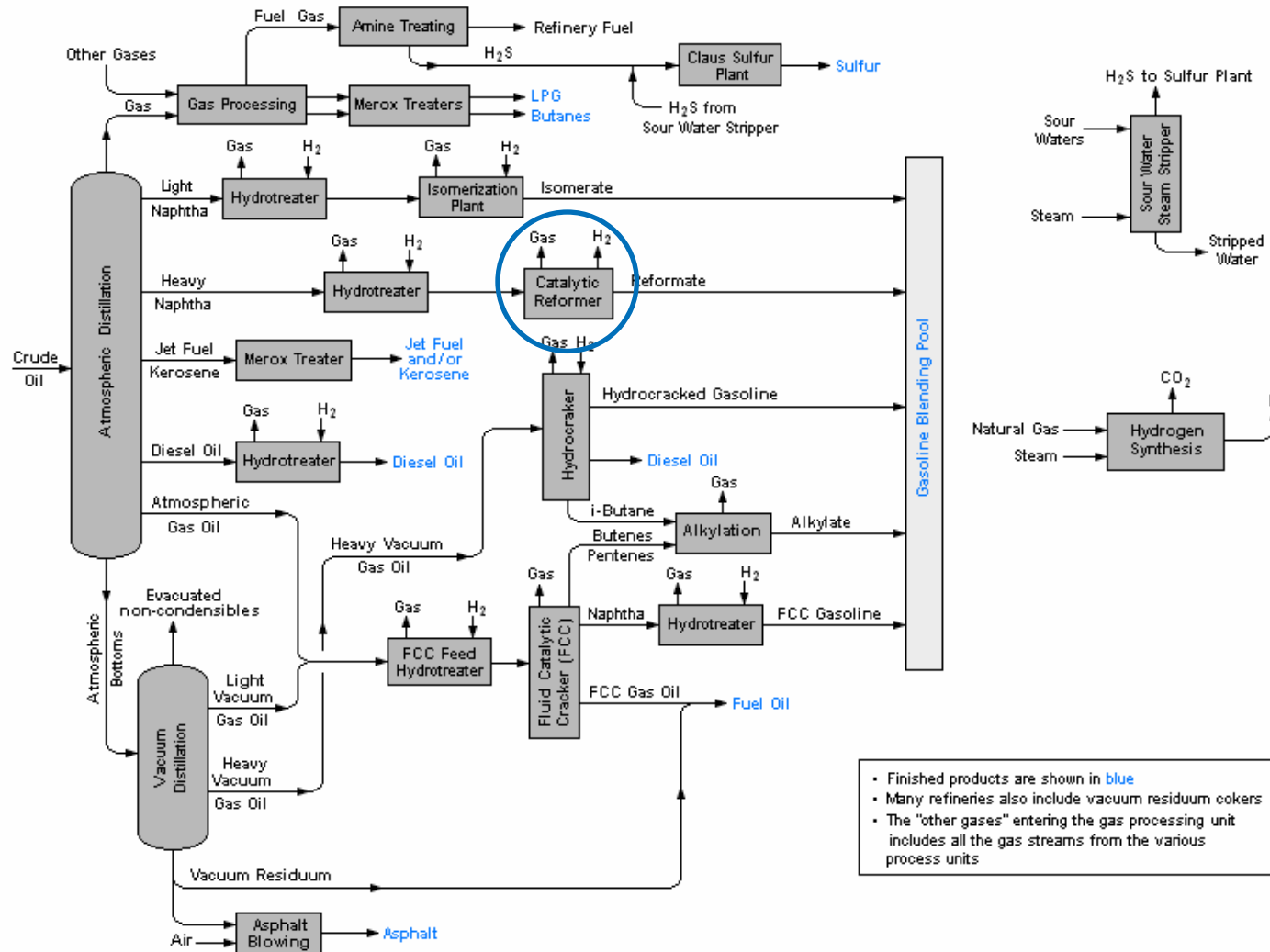
EHT = 0.80 kV
WD = 2 mm

Signal A = InLens

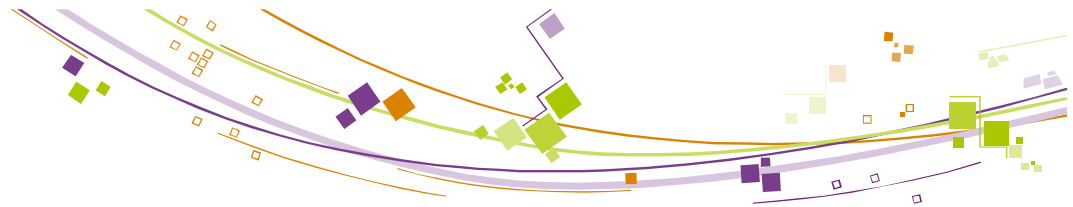
100 nm



Reformage catalytique



- Finished products are shown in blue
- Many refineries also include vacuum residuum cokers
- The "other gases" entering the gas processing unit includes all the gas streams from the various process units



Reformage

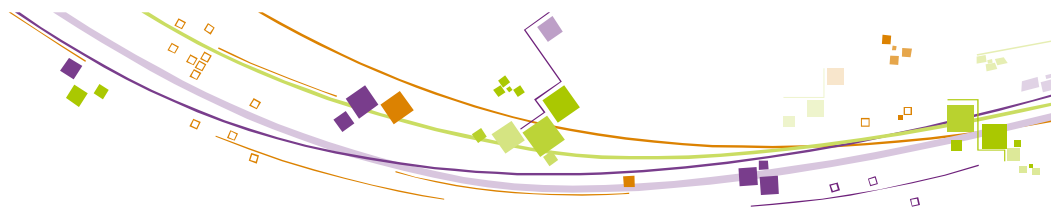
■ Procédé

- Traitement de la coupe essence
- Craquage et hydrogénation
- Pour obtenir du carburant essence de haut indice d'octane et de l'hydrogène

■ Catalyseur

- Alumine chlorée
- Phase hydrogénante, typiquement Pt
- Promoteur "anti-frittage", typiquement Sn
- Proximité Pt-Sn recherchée à l'échelle atomique !

Reformage



①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①① N° de publication : **2 770 420**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **97 13689**

⑤① Int Cl⁶ : **B 01 J 35/00**, B 01 J 23/54, 23/56, 23/64, C 10 G
35/085 // (B 01 J 23/54, 105:80) (B 01 J 23/56, 105:80)

①②

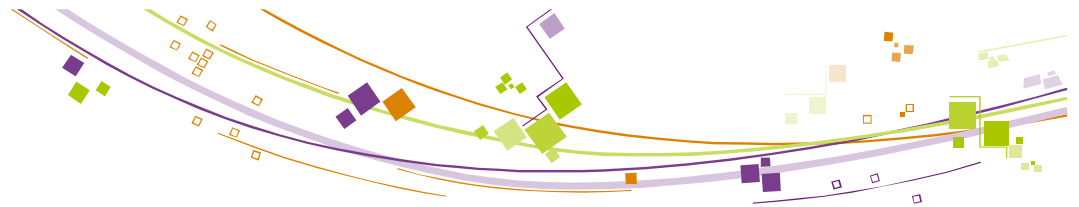
BREVET D'INVENTION

B 1

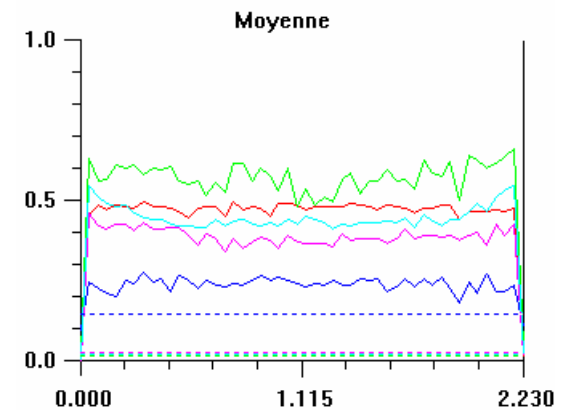
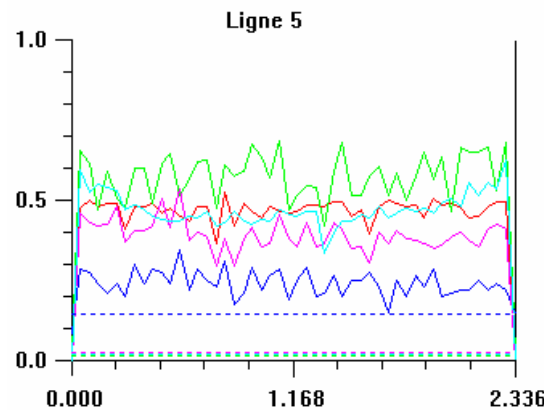
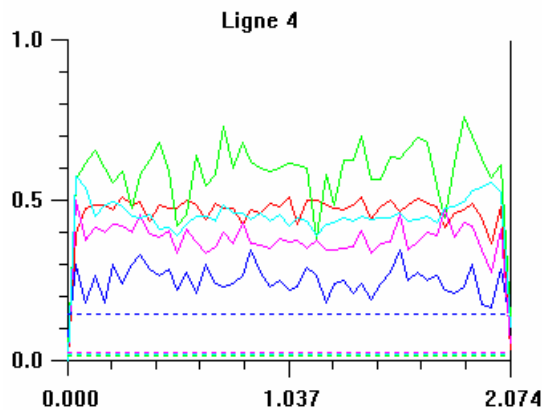
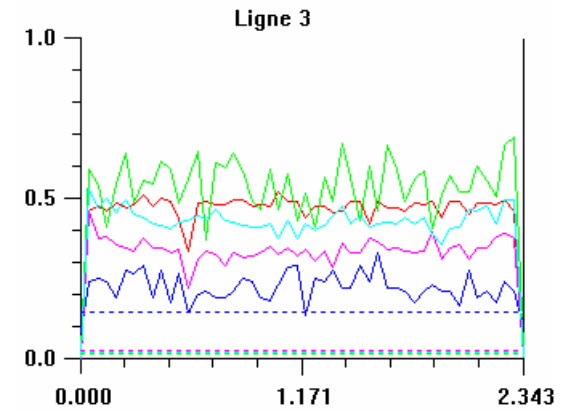
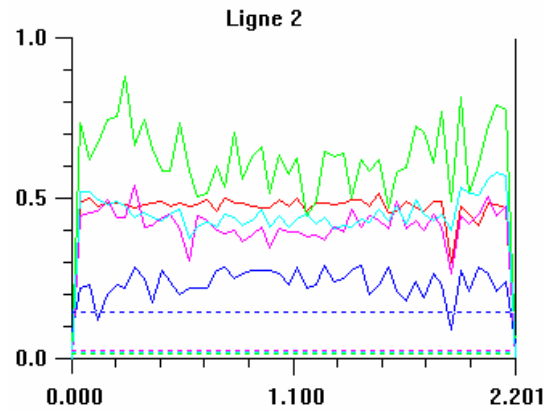
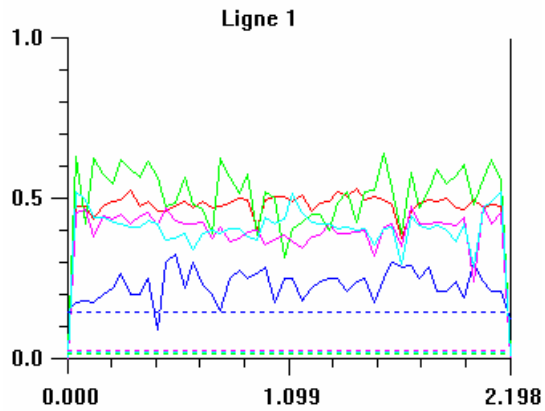
⑤④ LIT HOMOGENE DE CATALYSEUR ET PROCEDE DE TRANSFORMATION D'HYDROCARBURES EN
COMPOSES AROMATIQUES AVEC LEDIT LIT.

15 Nous avons découvert, et ceci constitue l'objet de la présente invention, que les performances du catalyseur pouvaient être nettement améliorées pas seulement en limitant la variation d'un seul élément, mais en contrôlant les fluctuations relatives du rapport des compositions du métal noble (platine) et du métal additionnel d'une part et/ou en composition du métal noble (platine) et de l'halogène d'autre part. Il est ainsi obtenu une homogénéité de l'effet bimétallique métal noble - métal additionnel et/ou de l'effet bifonctionnel métal noble-acide, au niveau du lit de particules, qui améliore les performances globales du procédé dans lequel est appliqué ce catalyseur.





Reformage



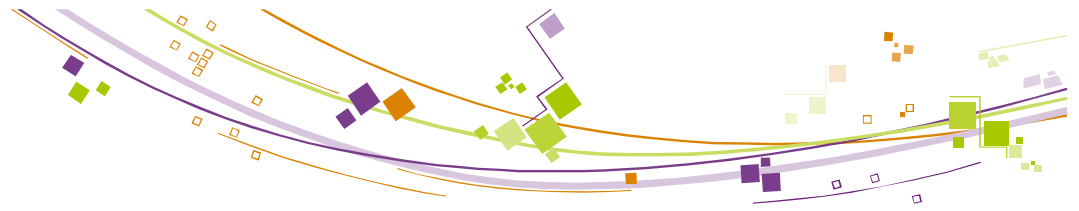
Al₂O₃ :200 %

Cl :1 %

In :0.1 %

Pt :1 %

Sn :0.5 %

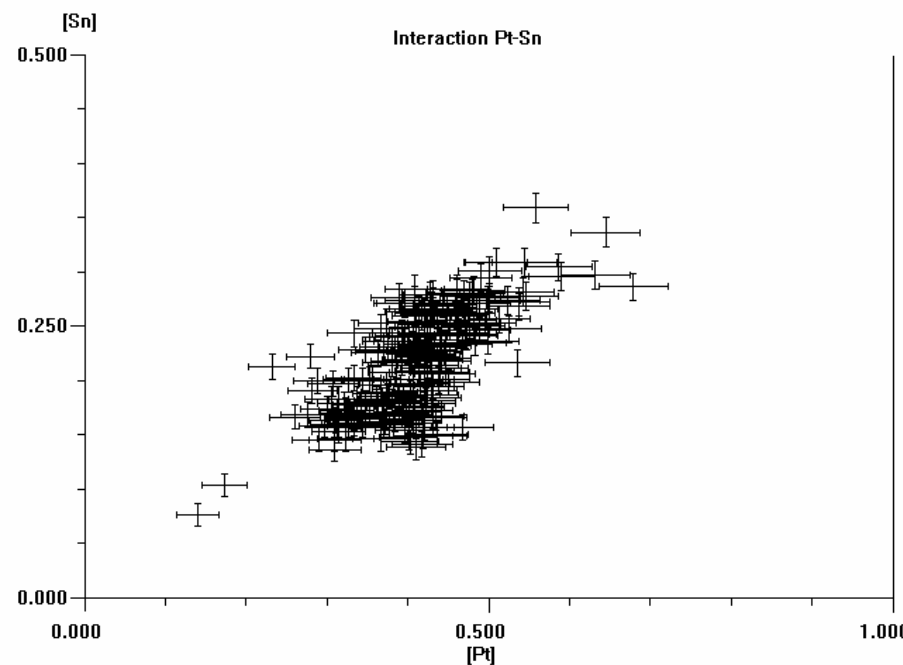
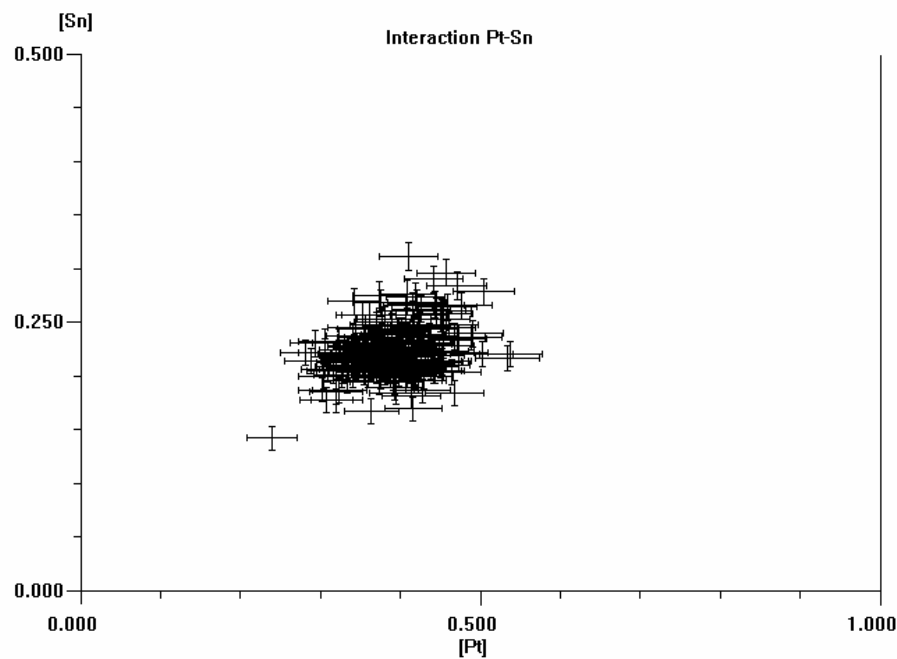
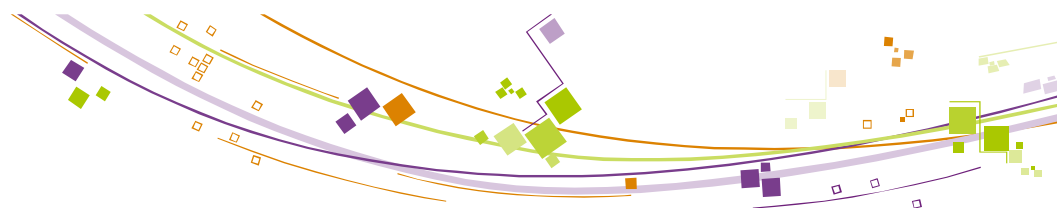


Reformage

On utilise les hétérogénéités du support en densité de sites d'accroche pour les précurseurs métalliques du support à l'échelle du micron pour étudier la proximité du Pt et de l'Sn

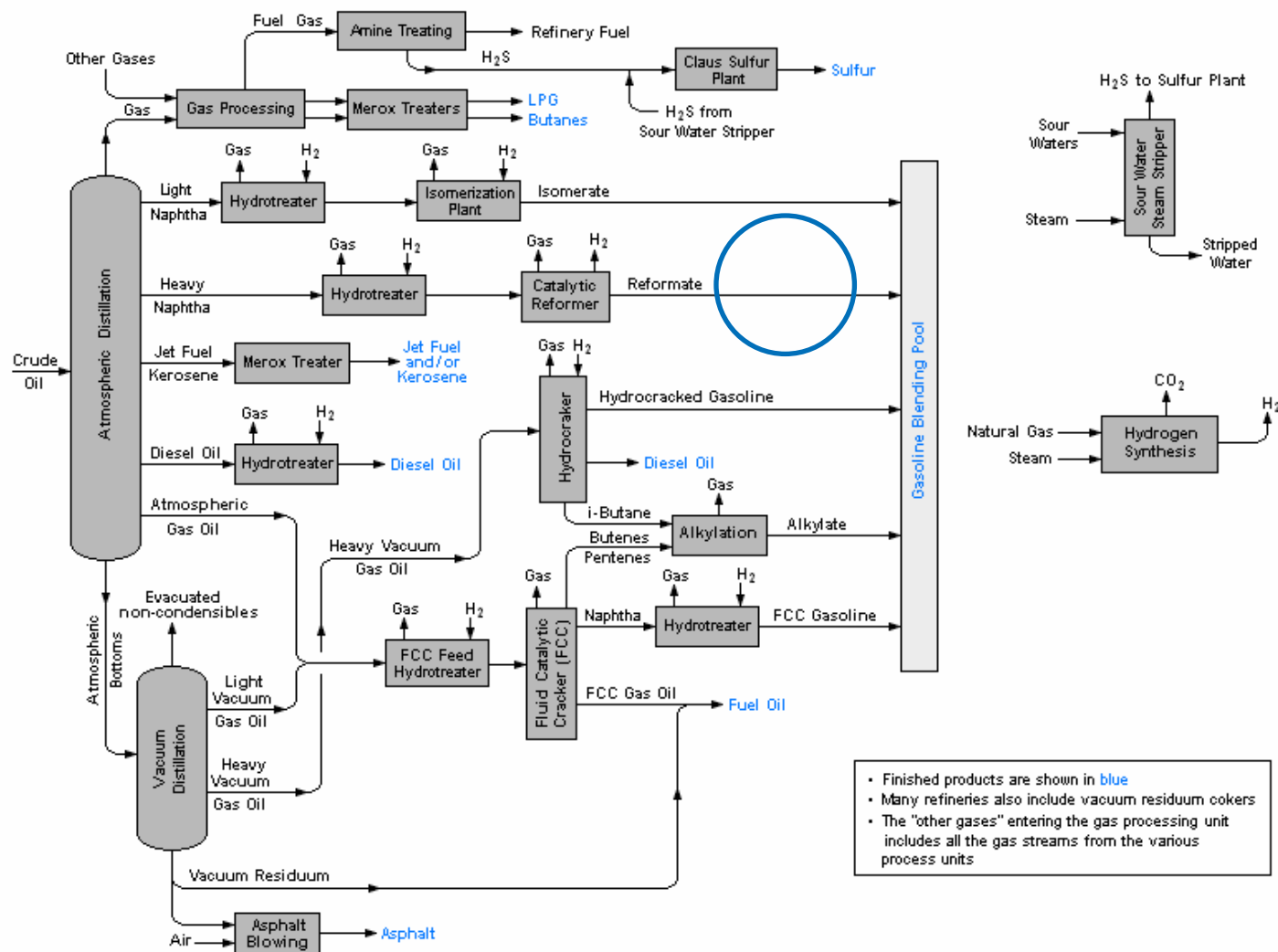
$$\tilde{\sigma}_{Pt/Sn}^2 = \frac{1}{\bar{C}_{Sn}^2} \sigma_{Pt}^2 + \frac{\bar{C}_{Pt}^2}{\bar{C}_{Sn}^4} \sigma_{Sn}^2$$

Reformage



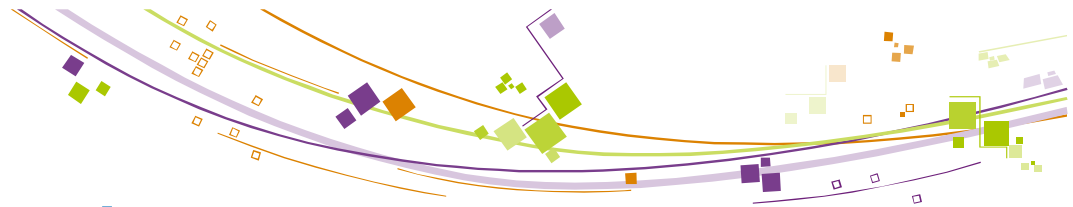
$\sigma_{Pt/Sn}$ calculé = 8,0	$\sigma_{Pt/Sn}$ calculé = 9,8
$\sigma_{Pt/Sn}$ mesuré = 10,1	$\sigma_{Pt/Sn}$ mesuré = 8,6
Mauvais	Bon

Isomérisation des xylènes



- Finished products are shown in blue
- Many refineries also include vacuum residuum cokers
- The "other gases" entering the gas processing unit includes all the gas streams from the various process units

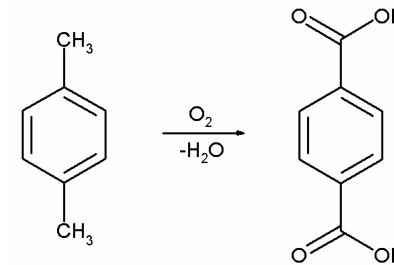
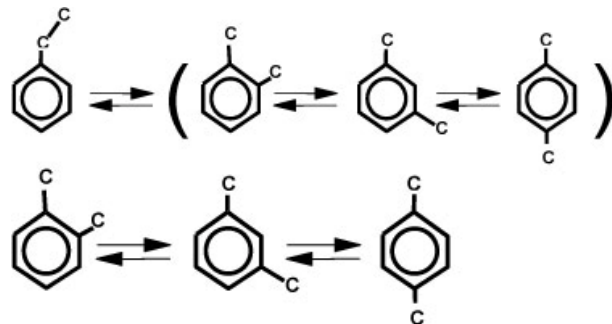




Isomérisation des xylènes

■ Procédé

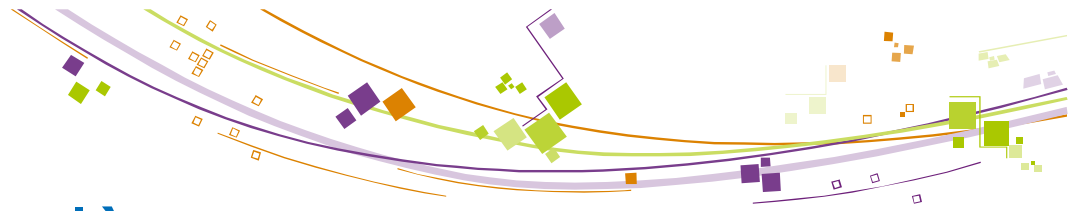
- Traitement de la coupe C8 séparée du reformat



- Pour obtenir de l'acide téréphtalique (PET, Tergal, ...)

■ Catalyseur

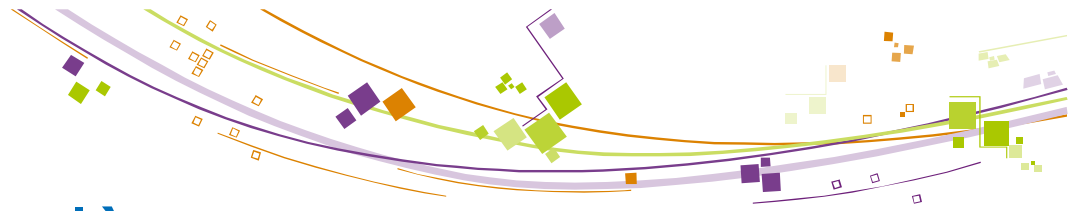
- Support : mélange alumine - zéolithe
- Phase hydrogénante, typiquement Pt



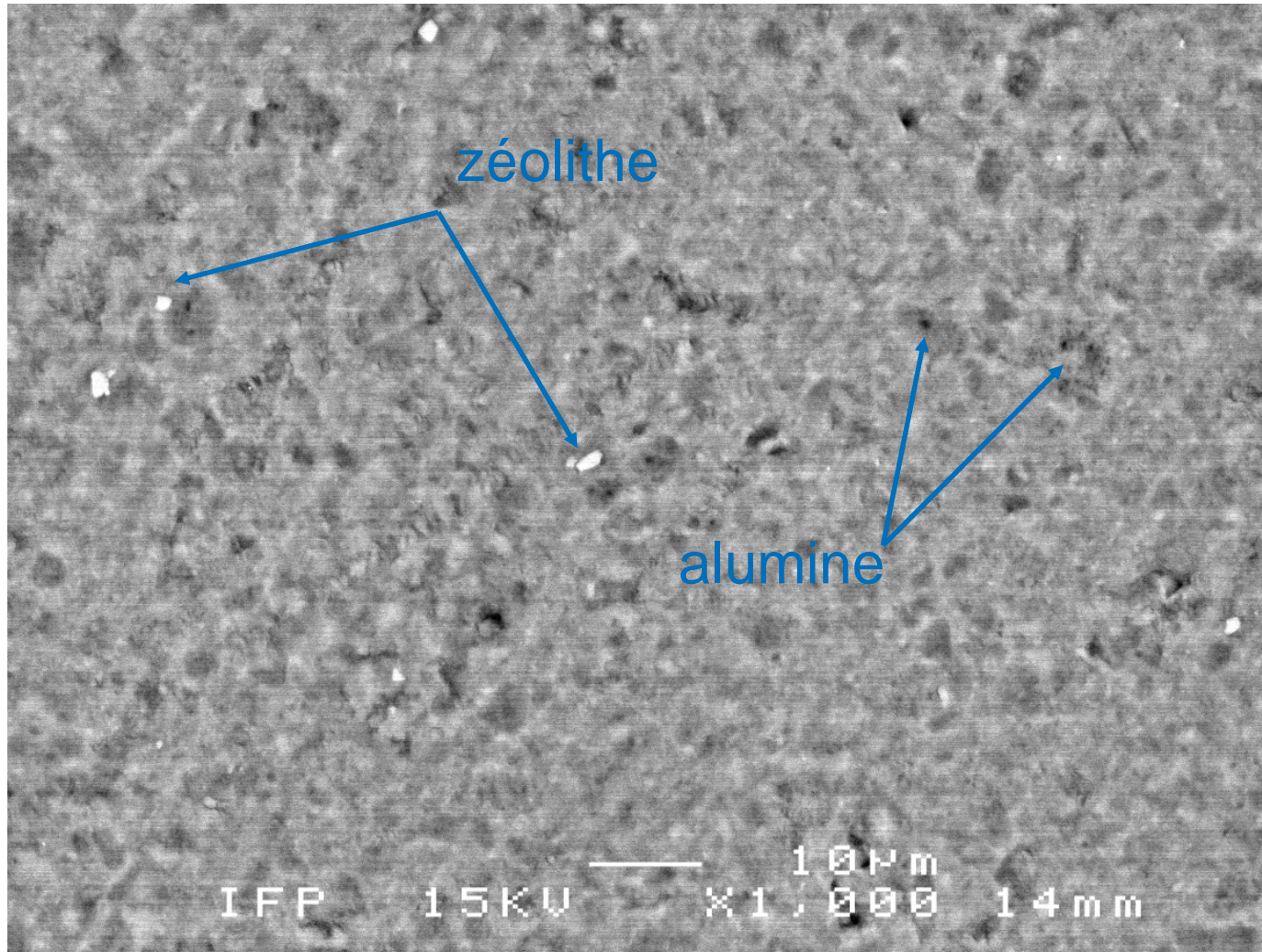
Isomérisation des xylènes

⑰	RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	⑪ N° de publication :	2 772 751
		(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)	
	INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE	⑫ N° d'enregistrement national :	97 16457
	PARIS		
		⑮ Int Cl ⁸ :	C 07 C 5/27, C 07 C 15/067, B 01 J 29/18, 29/20 // (B 01 J 29/20, 103:38, 103:30, 103:64, 103:66, 103:68, 101:32)
⑫	BREVET D'INVENTION		B1
⑮	CATALYSEUR A BASE DE MORDENITE CONTENANT AU MOINS UN METAL DU GROUPE VIII ET AU MOINS UN METAL DES GROUPE III ET IV ET SON UTILISATION EN ISOMERISATION D'UNE COUPE C8 AROMATIQUE.		
⑳	Date de dépôt : 22.12.97.	⑳	Références à d'autres documents nationaux apparentés :

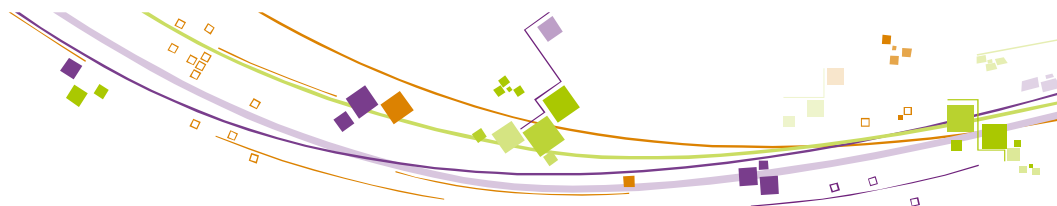
calcination, généralement à une température comprise entre 250 et 600°C. Au moins un élément du groupe VIII de la classification périodique des éléments est introduit après cette calcination par dépôt sur le support, de préférence sélectivement sur le liant. Lesdits éléments sont déposés de préférence pratiquement totalement sur le liant de la manière connue de l'homme du métier par contrôle des paramètres utilisés lors dudit dépôt, comme par exemple la nature du précurseur utilisé pour effectuer ledit dépôt. De plus, au moins un élément appartenant au groupe formé par les



Isomérisation des xylènes



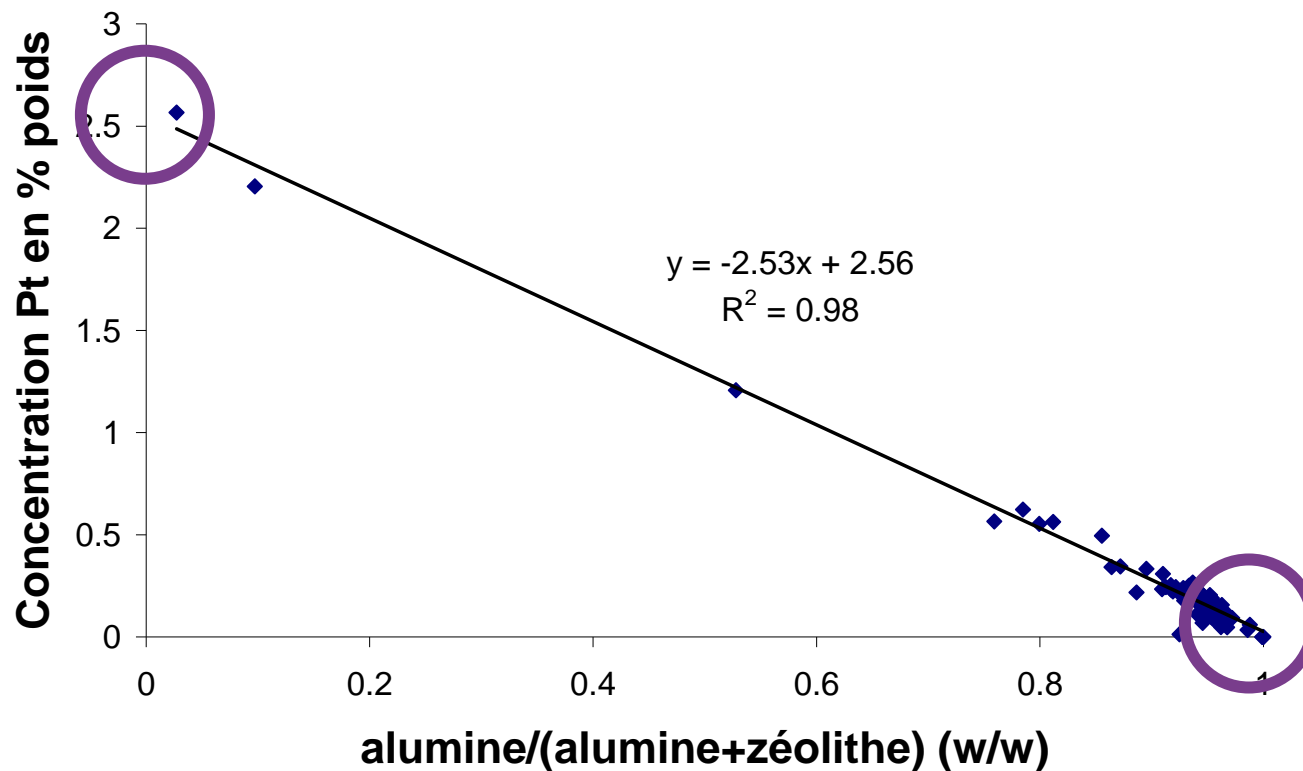
Isomérisation des xylènes



Catalyseur :

- 8 % zéolithe
- 92 % alumine
- 0,24 % platine

Dépôt dans la zéolithe

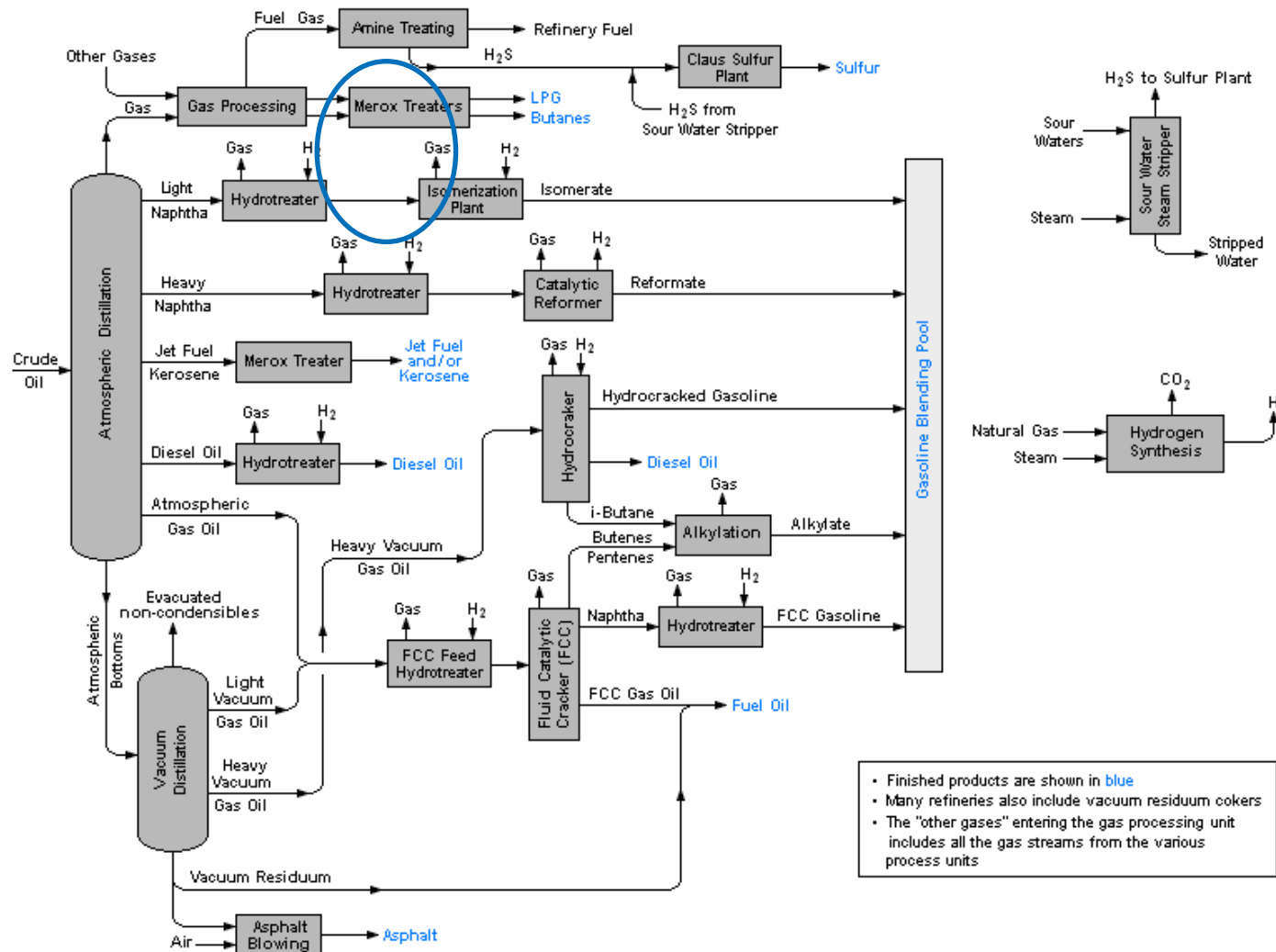


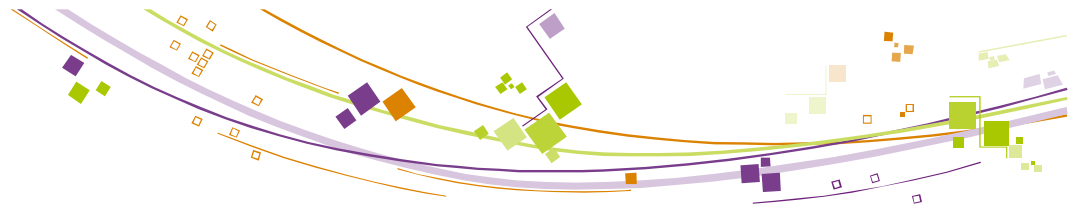
zéolithe pure

alumine pure

% Pt dans alumine: 0,03%
% Pt dans zéolithe: 2,56 %
% global Pt recalculé: 0,23 %

Hydrogénation sélective

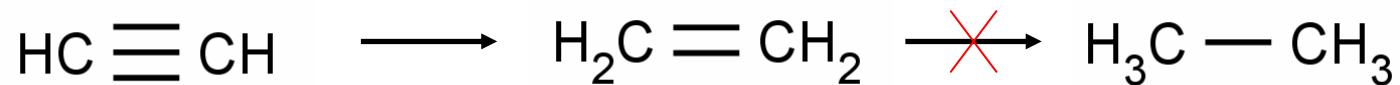




Hydrogénation sélective

■ Procédé

- Traitement des gaz en sortie d'un vapocraqueur



- Pour obtenir de l'éthylène et/ou du propylène (PE, PP, ...)

■ Catalyseur

- Support alumine
- Phase hydrogénante, typiquement Pd

Hydrogénation sélective

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : **2 893 262**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : **05 11523**

51 Int. C¹⁸ : B 01 J 13/00 (2006.01), B 01 J 23/38, 23/74, 37/03,
37/16, 20/28, B 01 D 53/02, 53/62, C 10 G 2/00, 35/085, 45/34,
45/46

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

22 Date de dépôt : 14.11.05.
30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.05.07 Bulletin 07/20.
56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
rapport préliminaire.*

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

72 Inventeur(s) : THOMAZEAU CECILE, UZIO DENIS,
VERDON CATHERINE, HARBUZARU BOGDAN et
BERHAULT GILLES.

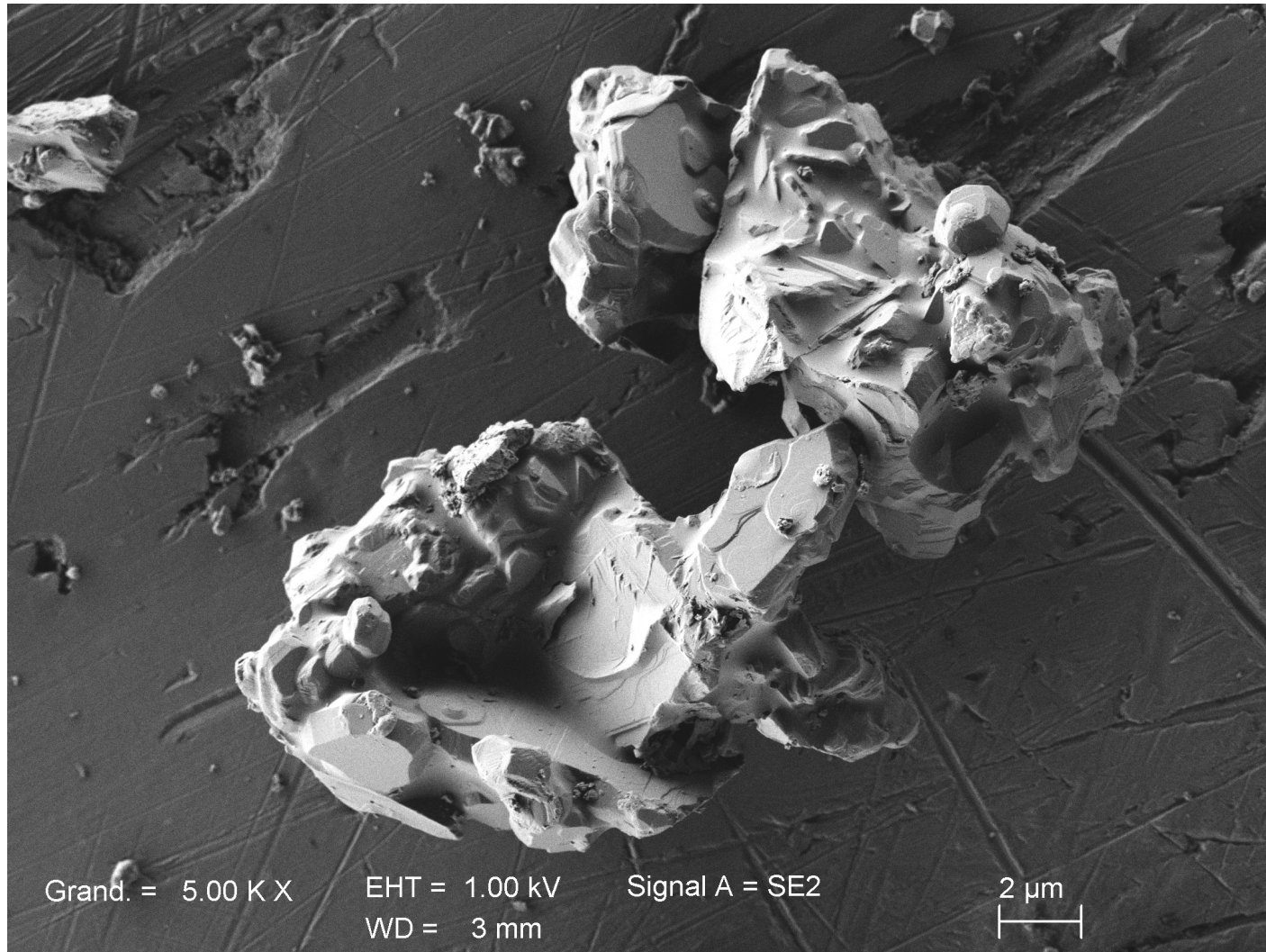
Résumé de l'invention

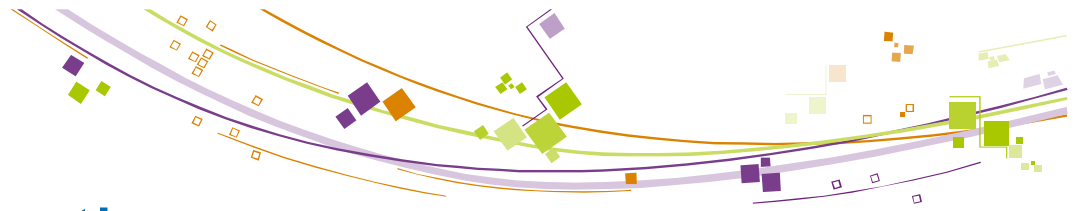
Il a été trouvé un procédé de préparation de nanoparticules anisotropes de métaux des colonnes 8 à 10 de la classification périodique des éléments, ladite méthode permettant d'obtenir un meilleur contrôle de la morphologie.

et de préférence ayant des pouvoirs réducteurs différents,
sur une source d'un métal choisi dans les colonnes 8, 9 ou
10 de la classification périodique des éléments.

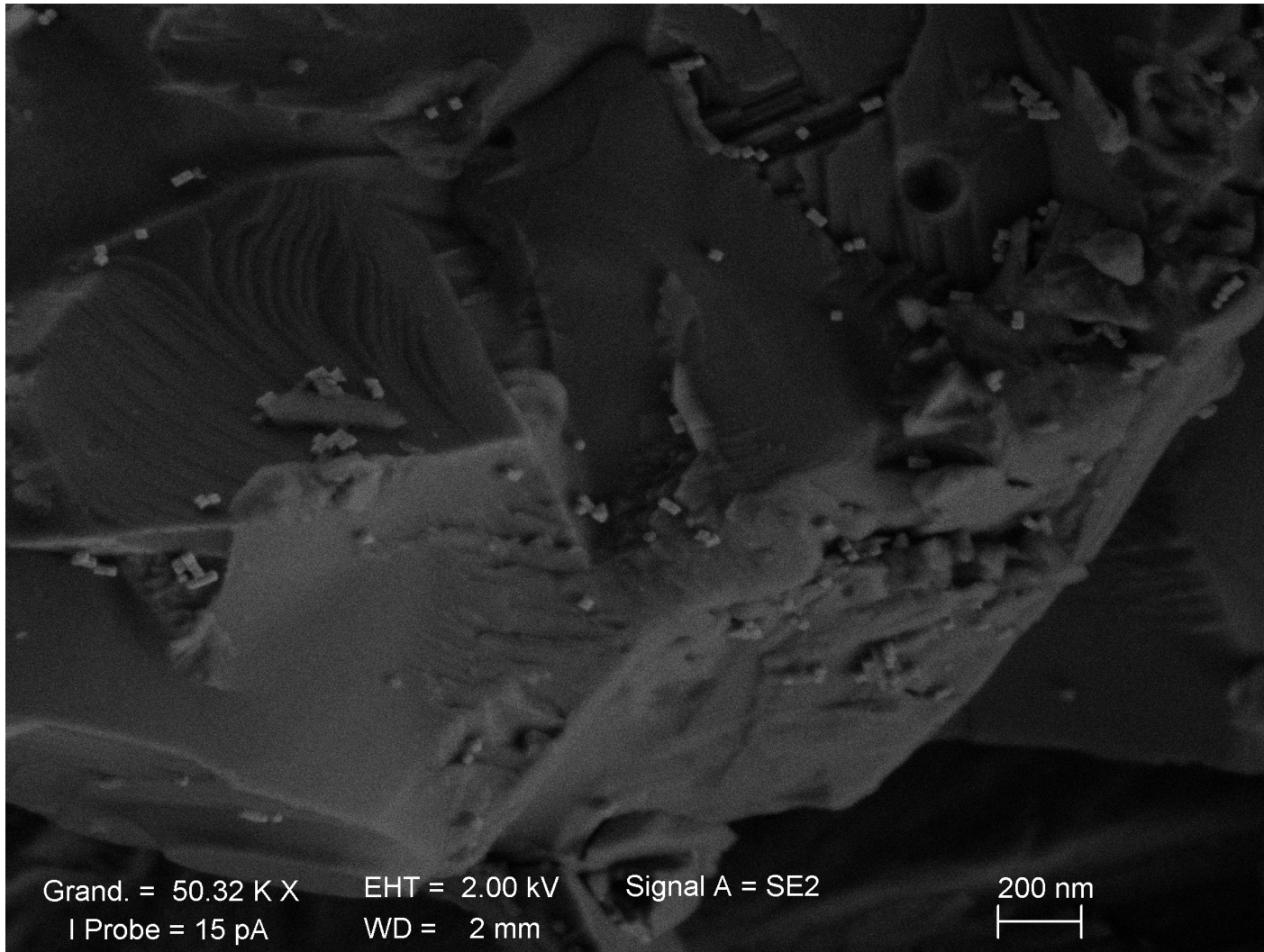


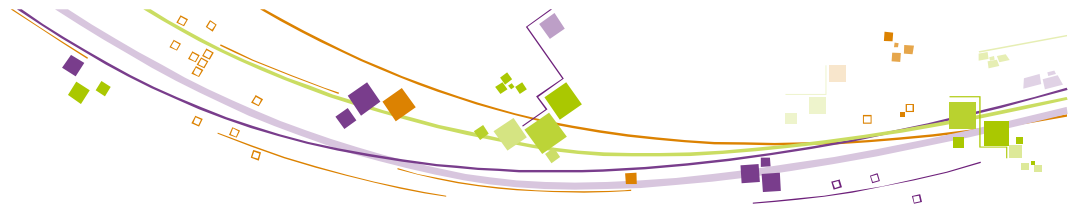
Hydrogénation sélective





Hydrogénation sélective





Conclusions

- **Catalyseurs hétérogènes**
 - Un support de l'échelle du nm au mm
 - Une phase active à l'échelle du nm
- **MEB et microsonde**
 - Utile voire indispensable pour caractériser à l'échelle sub-micronique