

N° Ordre...../FHC/UMBB/2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques

Mémoire de Master

Présenté par

BENAMER Fedoua

Filière : Génie des procédés

Option : Technologie de la pétrochimie

Thème :

Craquage Catalytique

Devant le jury :

MIMOUN Hadj	Professeur	UMBB	Examineur
SAOUD Abdessalem	MCB	UMBB	Examineur
KADDOUR Omar	Professeur	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021



Remerciements :

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je tiens à remercier tous les professeurs de l'option MAPC qui, Grâce à ses qualités scientifiques, et, pédagogiques m'ont donné l'envie d'aller plus loin et pour leurs efforts.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon encadreur Mr KADDOUR Omar, je le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience et sa disponibilité durant ma préparation de ce travail.

Pour tous mes amis qui m'ont apporté leur soutien moral pendant cette année d'études, je les en remercie sincèrement.

Enfin, un très grand MERCI à toute ma famille qui m'a gratifié de son amour et fourni les motivations. Je leur adresse toute ma gratitude du fond du cœur.

Dédicace :

Je dédie ce mémoire ...

À mes parents

À mes frères et sœurs

À mes amies Fatma, Saida, Chaima, Samia et Widad

Que ce travail soit pour nous une joie partagée.

Pour vos soutiens de toutes formes dont j'ai

bénéficié de votre part.

Résumé

Le craquage catalytique est un processus important dans l'industrie pétrolière, où la vapeur de la matière première passe à travers un lit de catalyseur actuellement mobile ou fluidisé, ce qui provoque le « craquage » des fractions les plus lourdes, produisant des produits plus légers et plus précieux.

Le cœur du processus est la section réacteur-régénérateur, où la plupart des innovations ont eu lieu depuis 1942. L'unité de craquage catalytique produit de l'essence, des gazes oléfiniques, gazoles et le coke comme produit indésirable.

Le coke se dépose sur le catalyseur pendant la réaction et est brûlé dans le régénérateur, fournissant toute la chaleur nécessaire à la réaction. Actuellement le catalyseur utilisé est un zéolite.

Abstract

Catalytic cracking is an important process in the petroleum industry, where the vapor from the raw material passes through a currently mobile or fluidized catalyst bed, causing the heavier fractions to "crack", producing lighter and more valuable products.

The heart of the process is the reactor-regenerator section, where most innovations have taken place since 1942. The catalytic cracking unit produces gasoline, olefin gases, gas oils and coke as an undesirable product.

The coke settles on the catalyst during the reaction and is burnt in the regenerator, providing all the heat necessary for the reaction. Currently the catalyst used is a zeolite.

ملخص

التكسير التحفيزي هو عملية مهمة في صناعة البترولية ، حيث تمر الماد الخام على شكل بخار عبر طبقة محفز حاليا متنتقلة أو مميعة ، مما يتسبب في "تكسير" الأجزاء الثقيلة ، وإنتاج مركبات أخف وزناً وأكثر قيمة.

قلب العملية هو قسم المفاعل و المجدد، حيث حدثت معظم الابتكارات منذ عام 1942. تنتج وحدة التكسير التحفيزي البنزين وغازات الأوليفين وزيتوت الغاز وفحم الكوك كمنتج غير مرغوب فيه.

يستقر فحم الكوك على المحفز أثناء التفاعل ويتم حرقه في المجدد ، مما يوفر كل الحرارة اللازمة للتفاعل. حاليا المحفز المستخدم هو الزيوليت

Liste des abréviations :

TBP : true boiling point

CCR : Conradson carbon residue

ASTM : American System of testing materials

API : American petroleum institute gravity

FCC : Fluidized catalytic cracking

MCR : Micro-carbone residue

LCO : Light cycle oil, Huile pour cycle légère

RCR : Ramsbottom carbone residue

RON : Research Octane number

MON : Motor Octane number

RVP : Reid Vapor Pressure ; Tension de vapeur reid

GPL : Gaz de pétrole liquifié

DO : decanted oil

HCO : Heavy cycle oil

ROT : Riser Outlet Temperature

HDS : Hydrodésulfuration

HDM : Hydrodézotation

HDM : Hydrodémétallisation

TCC : thermofour catalytic cracking

UCS : Unit Cell Size

MAT : Micro activity test

MCC : Micr Catalytic Cracking

Liste des figures :

Figure I.1 : Asphaltènes postulés comme polymères de systèmes cycliques aromatiques et naphténiques.....	7
Figure I.2 : Asphaltènes postulés comme polymères de systèmes cycliques aromatiques et naphténiques accompagnés d'hétéroatomes.....	7
Figure I.3 : Le modèle structural pour les fonctions asphaltènes.....	8
Figure I.4 : Distribution du soufre dans les produits FCC.....	15
Figure I.5 : Des composés azotés avec R=H, alkyl-, phényl-, naphtyl.....	16
Figure II.1 : La variation de l'indice d'octane avec la densité API.....	28
Figure II.2 : L'augmentation de la teneur en soufre de l'essence avec le point final.....	29
Figure III.1 : Réacteur –régénérateur FCC.....	38
Figure III.2 : Schéma technologique d'une unité de craquage catalytique à lit fluidisé....	40
Figure IV.1 : Structure du gel silice-alumine ● = atomes d'oxygène.....	44
Figure IV.2 : Les centres acides de Lewis et Bronsted proposés.....	45
Figure IV.3 : Tétraèdre silicium/Aluminium-Oxygène.....	47
Figure IV.4 : Géométrie des zéolithes USY et REY.....	49
Figure IV.5 : Effets de la taille de mailles unitaires sur l'octane et le rendement en C ₃ ...	50
Figure IV.6 : Comparaison de l'activité entre les zéolithes avec des terres rares et les zéolithes USY.....	51
Figure V.1 : Basicité des composés azotés présents dans le pétrole brut.....	78
Figure V.2 : Mécanisme de craquage catalytique des n-alcanes proposé par S. Tiong Sie.....	79
Figure VI.1 : Profil de concentration du réactif A au voisinage d'une particule de catalyseur.....	86
Figure VI.2 : Facteur d'efficacité (1 particule de géométrie plane, 2 particule sphérique).....	90
Figure VI.3 : Modèle à cinq composants (P-Paraffines, N-naphtènes, A-aromatiques, G- essence, C-gaz (C ₁ -C ₄) et coke).....	98
Figure VI.4 : Modèle à quatre composants.....	98
Figure VI.5 : Dépendance des constantes k ₁ et k ₂ de l'équation (VI.54) de la température.....	101

Figure VII.1 : La variation du taux de conversion par rapport à l'essence en fonction du taux de conversion total pour deux températures et deux catalyseurs différents.....	106
Figure VII.2 : Installation pilote avec réacteur Riser.....	106
Figure VII.3 : La variation du taux de conversion par rapport à l'isobutylène à des températures de sortie du riser différentes en fonction de la conversion totale.....	107
Figure VII.4 : Le taux de conversion par rapport à l'isoamylènes (isopentènes) à des températures de sortie de riser différentes en fonction de la conversion total massique...	108
Figure VII.5 : Le rendement en benzène à des trois températures à la sortie du riser ROT en fonction de la conversion total.....	108
Figure VII.6 : L'indice d'octane de recherche en fonction de la conversion pour trois ROT.....	109
Figure VII.7 : L'effet de la température sur l'essence débutanisé et la composition de la fraction C ₅	112
Figure VII.8 : Effet de la température sur la diffusion externe et les vitesses de réaction : 1 – réaction 2 – diffusion externe, 3 – taux résultant.....	112
Figure VII.9 : L'influence des limites de distillation de la charge sur le rendement en produits.....	114
Figure VII.10 : La conversion des différentes classes d'hydrocarbures en fonction de la sévérité du procédé.....	115
Figure VII.11 : L'effet d'empoisonnement par les métaux une conversion constante 70%.....	116
Figure VII.12 : l'effet de recyclage sur le rendement en essence, gazole d = 0,868, craquage sur catalyseur synthétique Silice-Alumine à 482°C.....	117
Figure VII.13 : Conversion en fonction de la vitesse spatiale, pour deux catalyseurs. 1- catalyseur amorphe, 2 – catalyseur zéolite.....	118
Figure VII.14 : Les rendements en produits en fonction de la conversion pour : 1- catalyseur amorphe, 2- catalyseurs zéolites.....	119
Figure VII.15 : L'effet de la teneur en zéolite dans le catalyseur sur les rendements.....	120
Figure VII.16 : La variation de la diminution du rendement en coke avec la conversion avec différents catalyseurs.....	120

Figure VII.17 : L'effet du coke résiduel sur la conversion.....	121
Figure VII.18 : Effet du coke résiduel sur les rendements en produits. 1 – 0,1 % en poids de coke, 2 – 0,2 % en poids de coke, 3 – 0,4 % en poids de coke.....	122
Figure VII.19 : Constante de vitesse pour la désactivation thermique. Le catalyseur a été traité à la vapeur pendant 12 heures avant le test.....	122
Figure VII.20 : La diminution de la stabilité par Na ₂ O.....	123
Figure VII.21 : Teneur en métaux du catalyseur à l'équilibre fonction du rapport catalyseur frais sur charge et de la teneur en métaux dans la charge.....	125
Figure VII.22 : Perte d'activité du catalyseur due aux métaux lourds.....	126
Figure VII.23 : Perte d'activité du catalyseur due à la contamination par le sodium.....	126
Figure VII.24 : Effet du débit d'alimentation et du rapport catalyseur/charge sur la conversion.....	128
Figure VII.25 : Coke résiduel en fonction de la température et de l'excès d'air.....	129
Figure VII.26 : Effet des promoteurs sur la teneur en CO des fumées.....	130
Figure VIII.1 : Le graphe d'obtention des temps de réaction pour la même conversion à deux températures différentes.....	135
Figure IX.1 : Rendements de coke sur catalyseur zéolite.....	137
Figure IX.2 : Rendement en gaz combustible sur catalyseur zéolite.....	138
Figure IX.3 : Rendement total GPL sur catalyseur zéolite.....	139
Figure IX.4 : Rendements en propane et propène sur catalyseur zéolite.....	140
Figure IX.5 : Rendements en butane, i-butane et butènes sur catalyseur zéolite.....	141
Figure IX.6 : Rendement en essence sur catalyseur zéolite.....	142
Figure IX.7 : Distribution de produits sur catalyseur zéolite, K _{UOP} = 11.8.....	143
Figure IX.8 : Distribution de produits sur catalyseur zéolite K _{UOP} = 12.35.....	144
Figure IX.9 : Distribution du soufre dans les produits.....	145
Figure IX.10 : Densités du gazole et de l'essence de craquage catalytique.....	146
Figure X.1 : Hauteur de dégagement (TDH) en fonction du diamètre de l'appareil.....	149
Figure X.2 : Schéma d'un distributeur de vapeur de stripage.....	150

Figure X.3 : Paramètres caractéristiques d'un cyclone à deux étages.....	152
Figure X.4 : cyclone à deux étages.....	152
Figure X.5 : Nomogramme du catalyseur entraîné fonction de la hauteur de désengagement.....	153
Figure X.6 : Différents régimes de fluidisation.....	154
Figure X.7 : Caractéristiques d'un lit fluidisé bouillonnant.....	154

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Distribution du soufre dans les produits FCC.	14
Tableau I.2 : Des exemples des composés azotés trouvés dans les pétroles bruts.....	16
Tableau II.1 : La distribution des phénols dans une fraction C ₅ à 232,2°C.....	29
Tableau IV.1 : Les propriétés des principales zéolithes synthétiques.....	48
Tableau IV.2 : La mesure d'activité par différentes méthodes.....	58
Tableau IV.3 : Effets de la chaleur et de la vapeur sur l'activité et la sélectivité.....	60
Tableau VI.1 : Vitesse de réaction relative de différents hydrocarbures sur les catalyseurs classiques silice-alumine et sur les zéolithes.....	92
Tableau VI.2 : La dépendance de la vitesse de réaction de degré de ramification.....	93
Tableau VI.3 : Durée de régénération calculée avec l'équation (VI.52) Par rapport aux données expérimentales.....	100
Tableau VII.1 : Caractéristiques des deux matières premières utilisé dans l'analyse montré.....	110
Tableau VII.2 : Les caractéristiques des catalyseurs 1 ,2 utilisés pour l'obtention des graphes.....	111
Tableau VII.3 : L'influence de la température sur le craquage catalytique de gasoil.....	111
Tableau VII.4 : L'influence de pression sur les rendements dans unité pilot.....	113

Tableau VII.5 : Influence du rapport alimentation/catalyseur sur la conversion.....	127
Tableau X.1 : Un exemple des critères de dimensionnement d'un stripper.	151

Table des matières

Table des matières :

<i>Remerciements :</i>	2
<i>Dédicace :</i>	3
<i>Résumé</i>	4
<i>Abstract</i>	4
<i>ملخص</i>	4
<i>Liste des abréviations :</i>	5
<i>Liste des figures :</i>	6
<i>Liste des tableaux :</i>	9
<i>Table des matières :</i>	11
<i>Introduction sur les procédés de craquage</i>	1

Chapitre 1 : Les matières premières utilisées par les procédés de craquage

I.1. Introduction :	6
I.2. Les matières premières de cokéfaction:	6
I.2.1. Composition du groupe :	6
I.2.1.1. Les hydrocarbures saturés :	6
I.2.1.2. Les hydrocarbures aromatiques :	6
I.2.1.3. Les résines :	6
I.2.1.4. Les asphaltènes :	7
I.2.2. Les caractéristiques des matières premières de cokéfaction :	8
I.2.2.1. La TBP de la fraction :	8
I.2.2.2. Résidu de carbone :	8
I.2.2.3. Teneur en soufre :	9
I.2.2.4. Teneur en cendres :	9
I.3. Les matières premières de visbreaking :	9
I.4. Les matières premières de pyrolyse :	9
I.5. Les matières premières de craquage catalytique :	9
I.5.1. La caractérisation de la matière première de craquage catalytique :	10

Table des matières

I.5.1.1. La densité API:	10
I.5.1.2. La distillation ASTM:.....	10
I.5.1.3. Le point d'aniline :	11
I.5.1.4. L'indice de réfraction :.....	11
I.5.1.5. L'indice de brome :.....	11
I.5.1.6. La viscosité:	12
I.5.1.7. Les impuretés :.....	12
I.5.1.7.1. Le soufre :.....	12
I.5.7.1.2. Résidus de carbone :	13
I.5.7.1.3 L'azote organique :.....	14
I.5.7.1.4. Les métaux :	17
I.5.7.1.4.1. Le nickel :	17
I.5.7.1.4.2. Le vanadium :.....	19
I.5.7.1.4.3. Les métaux alcalino-terreux :	20
I.5.7.1.4.4. Autres métaux :.....	21
I.5.2. Avantages de l'hydrotraitement :.....	21
I.6. Conclusion :.....	22

Chapitre 2 : Les produits obtenus par les procédés de craquage

II.1. Introduction :	24
II.2. Les produits de cokéfaction :.....	24
II.2.1. Le gaz :.....	24
II.2.2. Le naphta :.....	24
II.2.3. Le gazole léger :.....	24
II.2.4. Le gazole lourd :.....	24
II.2.5. Le coke :	24
II.3. Produits de visbreaking :	24
II.3.1. Les hydrocarbures gazeux :	24
II.3.2. L'essence :	24
II.3.3. La fraction gazole :.....	25
II.3.4. Le combustible de chaudière :.....	25

Table des matières

II.4. Produits de pyrolyse :	25
II.5. Produits de craquage catalytique :	26
II.5.1. L'essence de craquage catalytique :	26
II.5.1.1. Le rendement en essence :	26
II.5.1.2. La qualité de l'essence :	27
II.5.2. Les produits gazeux :	30
II.5.2.1. Le gaz sec :	30
II.5.2. Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) :	31
II.5.3. Le gazole :	32
II.5.3.1. Le gazole léger (LCO pour Light cycle oil) :	33
II.5.3.2. Le gazole lourd (LHO pour Heavy cycle oil et decanted oil DO) :	33
II.5.4. Le coke :	33
II.6. Conclusion :	34

Chapitre 3 : Les procédés catalytiques de craquage

III.1. Introduction :	36
III.2. Procédé de craquage à lit fixe :	36
III.3. Procédé à lit mobile :	36
III.4. Procédé à lit fluidisé :	37
III.5. Conclusion :	40

Chapitre 4 : Les différents types de catalyseurs

IV.1. Introduction :	42
IV.2. Les argiles activées (catalyseurs classiques) :	45
IV.2. Silices –alumine synthétiques :	46
IV.3. Les catalyseurs zéolites :	46
IV.3.1. La zéolite :	46
IV.3.1.1 Structure de zéolite :	47
IV.3.1.2. Chimie de la zéolite :	47
IV.3.1.3. Types de zéolite :	48
IV.3.1.4. Propriétés de la zéolite :	49

Table des matières

IV.3.1.4.1. Taille de la cellule unitaire (UCS) :.....	50
IV.3.1.4.2. Niveau de terres rares :.....	51
IV.3.1.4.3. Teneur en sodium :	52
IV.3.2. Matrice :.....	52
IV.3.3. Remplisseur et liant :	53
IV.4. Types de catalyseurs employés :.....	53
IV.4.1. Le catalyseur qui a été utilisé pour les lits fixes :.....	53
IV.4.2. Le catalyseur qui a été utilisé pour les lits mobiles :	54
IV.4.3. Catalyseur du procédé à lit fluidisé :	54
IV.5. Propriétés mécaniques des catalyseurs :.....	55
IV.5.1. Catalyseurs pour les procédés à lit fixe et à lit mobile :.....	55
IV.5.2. Catalyseurs utilisés dans les lits fluidisés :.....	55
IV.6. Propriétés des catalyseurs :	56
IV.6.1. Nature des sites actifs et source d'activité :.....	56
IV.6.1.1. Évaluation d'activité :.....	56
IV.6.2. Facteurs de sélectivité :	58
IV.6.3. Caractéristiques de vieillissement :	59
IV.6.3.1. Vieillissement normal :	59
IV.6.3.2. Vieillissement anormal :.....	60
IV.6.3.2.1. Empoisonnement aux métaux :	60
IV.6.3.2.2. Empoisonnement au soufre :.....	61
IV.6.3.2.3. Empoisonnement à l'azote :.....	61
IV.7. Méthodes d'analyse des propriétés des catalyseurs :	62
IV.7.1. La résistance à l'usure:.....	62
IV.7.2. Distribution de la taille des pores :.....	62
IV.7.3. Distribution granulométrique :.....	62
IV.7.4. Stabilité thermique et hydrothermique :	63
IV.7.5. Indices d'activité et de sélectivité :.....	63
IV.8. Catalyseurs pour le craquage des résidus :.....	64
IV.9. Additifs :.....	65
IV.9.1. Promoteur de combustion de CO :.....	65
IV.9.2. Additif SO _x :.....	66

Table des matières

IV.9.3. Additif NOx :	68
IV.9.4. Additif ZSM-5 :	68
IV.10. Conclusion :	69

Chapitre 5 : Mécanisme réactionnel

V.1. Introduction :	71
V.2. Le mécanisme :	75
V.2.1. Initiation en chaîne sur un centre de Bronsted :	75
V.2.2. Propagation en chaîne par isomérisation et b-scissions :	76
V.2.3. Rupture de la chaîne :	76
V.3. Craquage catalytique des classes des hydrocarbures :	77
V.3.1. Alcanes :	77
V.3.2. Alcènes :	77
V.3.3. Hydrocarbures aromatiques :	78
V.4. La formation du coke :	80
V.5. Conclusion :	82

Chapitre 6 : Etude cinétique du procédé de craquage

VI.1. Introduction :	84
VI.2. Diffusion externe :	85
VI.2.1. Effet de la diffusion externe sur le craquage et sur la régénération du catalyseur :	86
VI.3. Diffusion dans les pores :	89
VI.4. Cinétique de la réaction :	93
VI.4.1. Equations globales :	93
VI.4.2. Vieillessement du catalyseur :	95
VI.5. Modèle cinétique à trois composants :	96
VI.6. Modèle à quatre composants :	97
VI.7. Cinétique de régénération :	99
VI.7.1. Effet des barrières de diffusion :	99
VI.7.2. Cinétique de la combustion du coke :	99
VI.8. Conclusion :	103

Table des matières

Chapitre 7 : Influence des paramètres opératoires sur le procédé de craquage

VII.1. Introduction :.....	105
VII.2. Les paramètres qui influent sur la réaction de craquage :	105
VII.2.1. Température :	105
VII.2.2 Pression:.....	112
VII.2.3. Composition de l'alimentation :	113
VII.2.3.1. Effet des composés soufrés et azotés :.....	115
VII.2.3.2. Effet du sodium et des métaux lourds :.....	115
VII.2.4. Recyclage de la matière première :	116
VII.2.5. Comportement du catalyseur :.....	118
VII.2.5.1. Performances comparatives :	118
VII.2.5.2. Coke résiduel sur catalyseur régénéré :.....	121
VII.2.5.3. Vieillessement du catalyseur :	122
VII.2.5.3.1. Vieillessement hydrothermique :.....	122
VII.2.5.3.2. Vieillessement dû aux métaux :	124
VII.2.5.4. Activité à l'équilibre :	125
VII.2.6. Effet du rapport catalyseur/alimentation :	127
VII.2.7. Vitesse spatiale :	128
VII.3. Influence des conditions opératoires sur la régénération :.....	128
VII.3.1. Température :.....	128
VII.3.2. Pression :.....	129
VII.3.3. Caractéristiques du catalyseur :	129
VII.4. Conclusion :	131

Chapitre 8 : Détermination de l'énergie d'activation du procédé

VIII.1. Introduction :.....	133
VIII.2. Calcul d'énergie d'activation :.....	133
VIII.3. Conclusion :	135

Table des matières

Chapitre 9 : Bilan matière et bilan énergétique

IX.1. Introduction :.....	137
IX.2. Bilan matière :.....	137
IX.3. Bilan énergétique :	146
IX.4. Conclusion :	147

Chapitre 10 : Dimensionnement du réacteur

X.1. Introduction :.....	149
X.2. Hauteur de désengagement :.....	149
X.3. Stripper :.....	149
X.4. Cyclones :.....	151
X.5. Réacteur à lit bouillonnant:	153
X.5.1. Modèle de mise en contact dans les lits bouillonnants :.....	155
X.5.2. Modèle triphasique de Kunii et Levenspiel :.....	158
X.6. Conclusion :	160

<i>Argumentation</i> :.....	161
------------------------------------	------------

<i>Conclusion générale</i> :.....	164
--	------------

<i>Bibliographie</i> :.....	165
------------------------------------	------------

Introduction sur les procédés de craquage

Les différents procédés de craquage occupent une place importante dans le raffinage en profondeur de pétrole (traitement destructif). Toute raffinerie moderne comprend telle ou telle installation pour le traitement chimique des matières premières pétrolière. La nécessité de ces installations est imposé, D'une part de hautes exigences représentées par la qualité des produits pétroliers commerciaux et d'autre part par la demande toujours croissante en produits pétroliers blancs et en matières premières pour l'industrie chimique.

La plupart des pétroles ne peuvent pas fournir des essences auto de haute qualité qu'après l'application du reforming et du craquage catalytique car les essences, issues de la distillation directe de ce pétrole sont à faible indice d'octane. « Si une raffinerie intègre une installation de cokéfaction, de craquage catalytique, de reforming catalytique, alkylation de l'isobutane en butylène et de polymérisation de la fraction de propylène des gaz de craquage on peut obtenir une essence auto (passant avant 205°C) à indice d'octane 72, avec un rendement de 30,5 % de la charge du pétrole. Pour la même version de traitement du pétrole, la raffinerie obtient près de 6,4% de la charge en hydrocarbures gazeux de valeur qui peuvent être utilisés comme matières premières pour l'industrie chimique (à part 0,6% d'hydrogène sulfuré pouvant servir de matière de base pour la production de soufre élémentaire ou d'acide sulfurique)» (E. SMIDOVITCH cité dans Traitement du pétrole et du gaz, volume 2, page 16).

Avec le développement des processus de production pétrochimiques. Tels que ; la production d'alcool éthylique, de polyéthylène, de caoutchouc synthétique, de fibres synthétiques et de détergents, le traitement chimique du pétrole et de gaz a commencé à prendre une importance particulière. Ces produits sont fabriqués à partir de deux classes ; non saturés contenus dans les produits de craquage et les hydrocarbures aromatiques qui sont contenus en faible quantité dans les fractions de distillation directe mais leur teneur est sensiblement plus élevé dans les produits de craquage thermique et catalytique et surtout de reformage catalytique.

La forme la plus ancienne du cracking était la pyrolyse, c'était le kérosène qui était soumis à la pyrolyse dans le but d'extraire le gaz d'éclairage. Pendant la guerre mondiale 1, la pyrolyse était un procédé important dont l'intérêt était d'obtenir les hydrocarbures aromatiques à partir de brais de pyrolyse pour la production des explosifs. On disait, ensuite, que la pyrolyse était un enfant de la guerre. Pendant la période de paix entre la première et la deuxième guerre mondiale l'intérêt vers la pyrolyse est décliné. En plus vers 1940 les installations d'un nouveau processus, reforming catalytique, qui permettait d'obtenir des rendements plus élevés que la pyrolyse en hydrocarbures aromatiques apparurent dans les raffineries.

Le développement de l'industrie pétrochimique fit renaître la pyrolyse, ce procédé a trouvé un nouveau ressort, mais, cette fois, comme un procédé permettant d'obtenir un gaz riche en hydrocarbures non saturés à cause de la demande accrue en caoutchouc. Les hydrocarbures aromatiques devinrent des produits secondaires de la pyrolyse. Le développement industriel des processus de craquage thermique sous pression prenait son élan beaucoup plus tard. « Le premier brevet dans lequel étaient formulées les principales solutions techniques du processus de craquage sous pression fut déposé par les ingénieurs russes V.Choukhov et S.Gavrilov en

Introduction sur les matières premières de craquage

1891. Le principe de leur installation était basé sur les travaux connus de Choukhov concernant les chaudières à tubes d'eau » (E. SMIDOVITCH cité dans Traitement du pétrole et du gaz, volume 2, page 18). Cette installation ne trouva pas d'application industrielle, car la nécessité en kérosène était satisfaite par la distillation directe non-couteuse du pétrole. Quant à l'essence, elle ne présentait aucune valeur et était brûlée dans cette période. « Les premiers véhicules automobiles apparurent vers la fin du 19^{ème} siècle. Déjà en 1910, le nombre véhicules automobiles aux USA atteignait 2.115.000 alors qu'en Russie tzariste arriérée au début du 19^{ème} l'industrie automobile et aéronautique n'existait pas » (E. SMIDOVITCH cité dans Traitement du pétrole et du gaz, volume 2, page 19).

L'évolution rapide de l'industrie automobile, ainsi que l'accroissement de la production d'énergie électrique ont bouleversés l'industrie du pétrole et du gaz. L'intérêt au kérosène est diminué et l'essence qui était considéré comme un déchet industriel, devient un principal produit de pétrole. La quantité d'essence obtenue par distillation directe du pétrole ne suffisait plus. La première installation de craquage commença à fonctionner aux USA en 1913 et dans les années vingt le nombre d'installations industrielles de craquage (sous pression et en phase gazeuse) croit rapidement dans ce pays. La concurrence des compagnies pétrolières ainsi que les considérations de brevets firent naître une multitude des conceptions d'installations de craquage thermique ne se distinguant entre elles que par des détails. Tandis qu'en union soviétique, les premières installations de craquage furent mises en œuvre à la fin des années vingt.

Les distillats comprenant une large gamme des fractions issues d'installations à vide telles que : gas-oils, kérosènes et ligroïnes ont été utilisés comme matière première pour le procédé de craquage. Le reformage thermique qui était un procédé de craquage thermique poussé des ligroïnes à faible indice d'octane et des kérosènes permet d'obtenir l'essence à indice d'octane d'environ 70 qui était même utilisé pendant un certain temps comme combustibles pour l'aviation.

Dans les années cinquante à cause du développement des nouveaux procédés reforming catalytique et craquage catalytique et aussi à cause de l'augmentation du besoin en kérosène, gazoles utilisés comme combustibles pour moteur diesel, les raffineries ont marqués une tendance à augmenter leur source en matière première en traitant des charges plus lourdes. L'application de ces processus donnait des essences d'une qualité sensiblement supérieure à celles des processus thermiques. Les installations de craquage thermique ont été orientés vers le traitement des mazouts lourds, des semi-goudrons et même les goudrons dont le but d'obtenir le résidu utilisé comme combustible de chaudière pour les centrales électriques et les fourneaux industriels. Le craquage thermique sous pression fut détrôné, principalement la distillation destructive du pétrole.

Le processus de cokéfaction des résidus de pétrole se développait par deux voies. Par cokéfaction traitant des matières premières telles que les brais de pyrolyse, certains résidus et de lourds distillats, on peut fabriquer un coke de pétrole de valeur utilisé pour la fabrication d'électrodes. En outre, par cokéfaction des résidus de pour obtenir en plus de coke des distillats pouvant être envoyés au craquage thermique et catalytique pour y être transformés en quantité supplémentaire d'essence et de combustible diesel.

Introduction sur les matières premières de craquage

Le procédé de cokéfaction en premier temps fut appliqué dans la pétrochimie dans les années vingt, mais seulement pour obtenir du coke. C'est un peu plus tard que la cokéfaction fut appliquée pour renforcer le craquage thermique et, plus tard, encore les installations commencèrent à fournir la charge pour le craquage catalytique. A la fin des années trente, les procédés catalytiques ont été implémentés d'une façon très large à travers le monde. Parmi eux, c'est le craquage catalytique sur catalyseurs des silice-alumine qui est le plus largement appliqué.

Le premier dans le monde qui a élaboré un processus catalytique industriel de craquage était l'ingénieur français Houdry E. La première installation de craquage catalytique fut construite à la fin des années trente, le procédé était à lit fixe. Dans les années suivantes des unités à lit de catalyseur mobile ont apparus. Le craquage catalytique joua un rôle primordial pendant la deuxième guerre mondiale. Les essences de craquage catalytique à indice d'octane élevé ont alimentés les avions. Pendant la même période, les fractions kérosènes- gazoles ont été utilisés pour l'obtention des gaz riches en butylène pour la production de butadiène. Et à la fin de guerre, lorsque les besoins en essences d'aviation eurent baissés et la nécessité en fractions kérosène-gas-oil augmenta, les installations de cracking catalytique furent changées en régime de traitement des matières de base plus lourdes pour obtenir essentiellement de l'essence auto à haut indice d'octane. Actuellement, cette version de fonctionnement des installations de craquage catalytique devient un procédé majeur dans le raffinage.

Les principaux procédés de craquage thermique sont :

- La pyrolyse (steam craking) :

Le but majeur est d'obtenir les insaturés gazeux (éthylène, propylène). La pyrolyse d'une charge liquide produit de butadiène, isoprène et les aromatiques (C₆-C₈). Les conditions opératoires sont ; des températures de 900°C à 950°C et des pressions faibles moins de 5 bar. Au temps présent la pyrolyse est le procédé de craquage thermique le plus important.

- Le visbreaking (viscoréduction) :

Le procédé est utilisé pour la production de combustible de chaudière en traitant les résidus lourds. Le procédé est réalisé sous des températures relativement modérées (environ de 500°C) et des pressions, généralement de l'ordre de 15-20 bar. Récemment des procédés qui peuvent être réalisés à des pressions relativement basses, parfois sous pression atmosphérique sont développés.

- Cokéfaction :

Le procédé est utilisé pour produire du coke à partir des résidus lourds. Il y a deux types de procédé de cokéfaction ;

- (1) Cokéfaction retardé réalisé sous une température d'environ de 490°C, et une pression de 5-15 bar.
- (2) Cokéfaction à lit fluidisé réalisé sous une température d'environ de 570°C, et une pression de 2-3 bar.

Introduction sur les matières premières de craquage

Dans le chapitre un, on a entamé les matières premières utilisées par les procédés de craquage et leurs caractéristiques.

Dans le chapitre deux, on a montré les produits obtenus par les procédés de craquage et leurs qualités.

Dans le chapitre trois, on a cité les procédés catalytiques de craquage et les détails de leurs conceptions.

Dans le chapitre quatre, on a cité les différents types de catalyseurs.

Dans le chapitre cinq, on a expliqué le mécanisme réactionnel.

Dans le chapitre six, on a entamé l'étude cinétique du procédé de craquage.

Dans le chapitre sept, on a détaillé l'influence de chaque paramètre sur le procédé.

Dans le chapitre huit, on a montré comment déterminer l'énergie d'activation du procédé.

Dans le chapitre neuf, on a montré comment faire le bilan matière et le bilan énergétique.

Dans le chapitre dix, on a entamé le dimensionnement du réacteur.

Chapitre 1 :

Les matières premières utilisées par les procédés de craquage

1.1. Introduction :

Savoir les propriétés de la charge est une procédure très importante, car la qualité de la charge influe directement sur les rendements des produits. C'est presque impossible de trouver deux coupes avec des propriétés totalement similaires. Deux charges avec les mêmes points d'ébullition peuvent donner des larges différences en termes de performances et rendements des produits. Déterminer les propriétés physiques et chimiques de la matière première qu'on traite, est aussi l'un des choses très importantes dans le contrôle de l'opération en générale.

1.2. Les matières premières de cokéfaction:

Les charges qui peuvent être utilisées dans les unités de cokéfaction sont ; les résidus sous vide, les résidus de FCC.

1.2.1. Composition du groupe :

1.2.1.1. Les hydrocarbures saturés :

Ces hydrocarbures ont un nombre moyen de carbone compris entre 38 à 50 avec une teneur en hétéroatomes relativement faible. Ils sont constitué de longues chaînes alkyles avec peu ou pas de cycles naphthéniques et aromatiques. La valeur des résidus de micro-carbone (MCR) (tendance à la cokéfaction) rapportée est de près de 0 % en poids, ce qui indique que ces fractions sont complètement volatiles et ne peuvent pas donner directement de coke.

1.2.1.2. Les hydrocarbures aromatiques :

La fraction aromatique a un poids moléculaire légèrement plus élevé (600 à 750) que les hydrocarbures saturés avec un nombre moyen de carbones compris entre 41 à 53. Ce sont des structures simples par rapport aux résines et aux asphaltènes, ayant une faible teneur en hétéroatomes et une valeur MCR d'environ 3,7 % en poids.

1.2.1.3. Les résines :

Ceux-ci sont visqueux, collants. Structurellement, les résines se composent d'une quantité appréciable des aromatiques (40 à 53 %) avec une longueur de chaîne de paraffine intermédiaire sur les structures naphthéniques et les cycles aromatiques, et environ les deux tiers de ses atomes de carbone aromatiques sont non pontés.

1.2.1.4. Les asphaltènes :

La fraction des asphaltènes des résidus est une substance brune à noire, non volatile et amorphe, qui existe sous forme colloïdale hautement dispersé dans le pétrole. Les asphaltènes sont insolubles dans les n-alcanes tels que le n-pentane et le n-heptane et ils sont solubles dans le benzène ou le toluène (IP-143 et ASTM D-4124). À l'exception de petites quantités d'hydrocarbures adsorbées en surface, les asphaltènes ne sont pas constitués de composés azotés, oxygénés, soufrés, ne composent pas de vanadium et de nickel. Les asphaltènes ressemblent à un empilement de molécules naphthéniques et aromatiques. L'aromaticité du cycle, les petites chaînes latérales aliphatiques et les groupes fonctionnels polaires sont les caractéristiques structurelles de ces -composants.

La figure (I.1) montre les asphaltènes postulés comme polymères de systèmes cycliques aromatiques et naphthéniques.

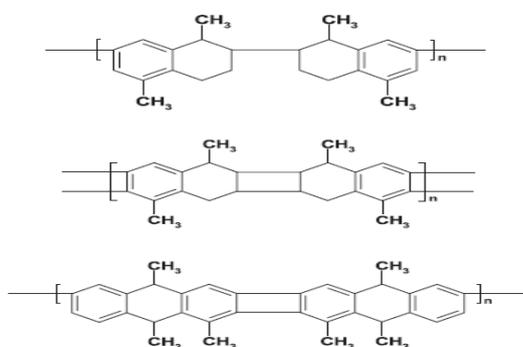


Figure I.1 : Asphaltènes postulés comme polymères de systèmes cycliques aromatiques et naphthéniques.

Les hétéroatomes (N, O, S) sont présents sous forme d'acides carboxyliques, carbonyle, phénol, pyrroles, pyridine, thiol, thiophène et sulfones tandis que les métaux (Ni et V) sont majoritairement présents sous forme de composés organométalliques.

La figure (I.2) montre les asphaltènes postulés comme polymères de systèmes cycliques aromatiques et naphthéniques accompagnés d'hétéroatomes. Le poids moléculaire des asphaltènes se situe entre 3000 et 5000.

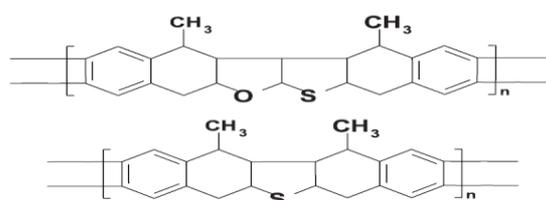


Figure I.2 : Asphaltènes postulés comme polymères de systèmes cycliques aromatiques et naphthéniques accompagnés d'hétéroatomes.

La figure (I.3) montre les modèles structuraux pour les fractions asphaltènes.

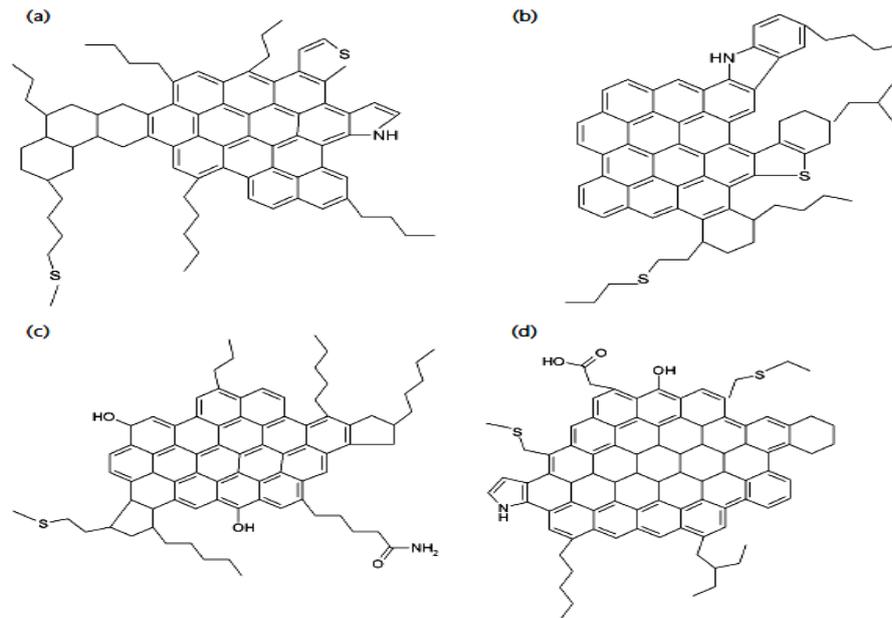


Figure I.3 : Le modèle structural pour les fonctions asphaltènes.

Les figures 8a et 8b montrent les asphaltènes stables, tandis que les figures 8c et 8d montrent les asphaltènes instables de différents résidus sous vide.

Les principales caractéristiques des charges, qui régissent la qualité du distillat et la qualité du coke, sont ;

1.2.2. Les caractéristiques des matières premières de cokéfaction :

1.2.2.1. La TBP de la fraction :

Pour les résidus sous vide, la TBP est de 538 °C, mais il peut être inférieur ou supérieur en fonction de la qualité du brut. Une valeur de TBP de 343 °C est typique pour les résidus atmosphériques. La TBP détermine la concentration du résidu de carbone CCR, la teneur en soufre et la teneur en métaux dans et affecte ainsi le rendement du produit ainsi que la qualité du produit.

1.2.2.2. Résidu de carbone :

C'est la caractéristique la plus importante pour déterminer la quantité de coke qui sera produite à partir d'une charge d'alimentation particulière. Plus le CCR (ASTM D 189) est élevé, plus le coke qui sera produit sera important. En d'autres termes, il révèle la propension de la charge à la formation de coke. Avec une cokéfaction retardée de la matière première résiduelle, le rendement en coke est de 1,5 ... 1,6.

1.2.2.3. Teneur en soufre :

Le soufre est une impureté indésirable qui se présente d'une façon naturelle dans la charge, qui a tendance à se concentrer dans le coke et dans les produits liquides lourds. Selon la teneur en soufre, les cokes sont divisés en coke à faible teneur en soufre (jusqu'à 1 %), un coke à teneur moyenne en soufre (de 1,5 % jusqu'à 4 %) et un coke à haute teneur en soufre (au-dessus de 4,0 %). La teneur en soufre dépend de la nature de la charge, en règle générale, la teneur en soufre du coke est toujours supérieure à sa teneur dans la charge de cokéfaction.

1.2.2.4. Teneur en cendres :

Le coke est divisé en coke à teneur en cendre faibles (jusqu'à 0,5%), un coke à teneur en cendres moyenne (0,5 ... 0,8%) et coke à hautes teneurs en cendres (plus de 0,8%). La teneur en cendres du coke dépend en grande partie de la profondeur de dessalement du pétrole avant son traitement.

1.3. Les matières premières de visbreaking :

Il réduit la viscosité et le point d'écoulement des fractions pétrolières lourdes. Il donne un rendement de 80 à 85 % en fioul et le reste est récupéré sous forme de distillats légers.

Les charges d'alimentation typiques pour la viscoréduction sont les fiouls obtenus à partir de la distillation atmosphérique ou de goudrons sous vide. La susceptibilité du goudron à la viscoréduction est d'autant plus élevée, que sa température de ramollissement est basse et contient moins d'asphaltènes insolubles dans le n-pentane.

1.4. Les matières premières de pyrolyse :

D'habitude les charges qui alimentent les unités de pyrolyse sont les raffinats de reformage catalytique après l'extraction des hydrocarbures aromatiques. Dans ces dernières années il y a tendance à traiter les fractions moyennes, lourdes et aussi le brut.

1.5. Les matières premières de craquage catalytique :

La matière première est typiquement un gazole contenant un peu ou pas du tout des fractions bouillant à des températures inférieures à 204,4°C. Et ayant un point final de 371,1°C à plus de 648,8°C. Dans autres ouvrages les points d'ébullition initiale et finale sont respectivement ; 330°C—550°C. Généralement dans une raffinerie, la coupe qui fait une charge pour le procédé de craquage catalytique est un mélange des gazoles venant de différents procédés ; le gazole de distillation atmosphérique, gazole sous vide, gazole venant de désalphaltage au solvant et aussi le gazole de cokéfaction.

Dans ces dernières années les raffineries ont tendance à augmenter les ressources en matières premières dans le processus de craquage catalytique, ils utilisent donc le résidu atmosphérique et le résidu sous vide comme une charge. Les charges très lourdes de craquage catalytique subissent un hydrotraitement.

1.5.1. La caractérisation de la matière première de craquage catalytique :

En ce qui concerne la matière première de craquage catalytique, les propriétés les plus importantes à déterminer sont :

- la densité API
- Distillation
- Le point d'aniline
- L'indice de réfraction
- L'indice de brome
- La viscosité
- L'indice de Conradson, Ramsbottom and la solubilité dans l'heptane.

1.5.1.1. La densité API:

La densité API est régulièrement mesurée pour chaque matière première et pour chaque produit pétrolier. L'ASTM D287 est un test réalisé à l'aide d'un densimètre généralement effectué par un technicien de laboratoire ou un opérateur d'unité.

Pour un même intervalle de distillation, la charge possédant une valeur de 26°API se craque plus facilement qu'une charge possédant une valeur de 24°API car la charge 26°API contient plus de molécules paraffiniques à longue chaîne. Au contact du catalyseur 704°C, ces molécules sont plus faciles à subir le craquage.

Le test de la densité API fournit des informations précieuses sur la qualité d'une matière première. Mais le changement dans les valeurs d'API signale généralement des changements dans d'autres propriétés d'alimentation, telles que le résidu de carbone et le point d'aniline. Des tests supplémentaires sont nécessaires pour caractériser complètement cette matière première. En général, à mesure que la densité API de l'alimentation diminue, la conversion d'unités diminue également. Par exemple, une baisse numérique de la densité API de l'alimentation réduira la conversion d'unités d'environ 2 %.

1.5.1.2. La distillation ASTM:

La distillation ASTM fournit des informations sur la qualité et la composition d'une alimentation. La distillation détermine le poids moléculaire et le nombre de carbone. Elles donnent des informations sur la fraction qui bouille à des températures inférieures à 343°C.

Sont les données économiques et les spécifications de l'unité qui vont décider d'ajouter la fraction inférieure à 343°C. L'inclusion de gazole léger dans la charge de FCC réduit la quantité de coke déposée sur le catalyseur. Moins de coke signifie une température de régénérateur plus basse. Le gazole léger peut être utilisé comme « trempe » pour diminuer la température du régénérateur et augmenter le rapport catalyseur/charge.

La distillation ASTM fournit des informations sur la fraction qui bouille à des températures supérieures à 482°C. Cette fraction peut contenir des teneurs élevées en contaminants tels que les métaux et l'azote, ces contaminants désactivent le catalyseur et produisent moins de produit liquide et plus de coke et de gaz.

1.5.1.3. Le point d'aniline :

L'aniline ($C_6H_5NH_2$) est un solvant sélectif par rapport aux hydrocarbures aromatiques aux températures basses, et aux hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques à des températures élevées. L'aniline est utilisée pour déterminer la teneur en aromatiques des produits pétroliers, y compris les matières premières du Craquage Catalytique. Le point d'aniline est la température minimale pour laquelle la solubilité d'un échantillon soit complète dans l'aniline (ASTM D611). Le point d'aniline augmente avec l'augmentation de la teneur en paraffines et diminue avec l'augmentation de la teneur en aromatiques. Il augmente également avec le poids moléculaire. Les naphthènes et les oléfines présentent des valeurs qui se situent entre celles des paraffines et des aromatiques. Typiquement, un point d'aniline supérieur à 93°C indique que la fraction est riche en paraffines, et un point d'aniline inférieur à 65°C indique que la fraction est riche en aromatiques.

1.5.1.4. L'indice de réfraction :

Semblable au point d'aniline, l'indice de réfraction (ASTM D1747) montre à quel point un échantillon est réfractaire ou riche en aromatique. Plus l'indice de réfraction de l'échantillon prélevé est élevé, plus l'échantillon sera riche en aromatiques et plus stable à la réaction de craquage.

1.5.1.5. L'indice de brome :

Les méthodes (ASTM D1159) et (ASTM D2710) sont des méthodes qualitatives pour mesurer les substances actives dans la charge. L'indice de brome indique non seulement la présence des oléfines, mais aussi les composés azotés basiques et certains dérivés soufrés aromatiques. L'indice de brome est utilisé pour déterminer la teneur en oléfines de la charge. L'indice de brome est le nombre de grammes de brome qui va réagir avec 100 g de l'échantillon. Les valeurs typiques de l'indice de brome sont :

- Moins de 5 pour les charges hydrotraitées
- 10 pour le gazole lourd sous vide, et

- 50 pour le gazole de cokéfaction.

1.5.1.6. La viscosité:

La viscosité détermine la composition chimique d'un échantillon d'un produit pétrolier. À mesure que la viscosité d'un échantillon augmente, la teneur en paraffines augmentent, la teneur en hydrogène augmente et la teneur en aromatique diminue. Les deux méthodes utilisées pour la mesure de la viscosité sont (ASTM D445) et (ASTM D2161).

1.5.1.7. Les impuretés :

La concentration des impuretés dans la charge d'alimentation dépend largement de la qualité du pétrole brut, du point final du gazole et de la sévérité de l'hydrotraitement. Le réacteur de craquage, en tant qu'unité de conversion principale, est conçu pour traiter une variété de matières premières. Cependant, ces impuretés ont des effets négatifs sur les performances de l'unité. Comprendre la nature et les effets de ces contaminants est essentiel dans la sélection de la charge et du catalyseur ainsi que dans le dépannage de l'unité.

La plupart de ces impuretés se trouvent inclus dans les molécules organiques, Les contaminants les plus courants sont :

- Le soufre
- Le résidu de carbone
- L'azote organique
- Les métaux (nickel, vanadium, sodium, fer, calcium)

1.5.1.7.1. Le soufre :

Les matières premières du craquage catalytique contiennent fréquemment du soufre sous forme de composés soufrés organiques tels que les mercaptans, les sulfures et les thiophènes. À mesure que la teneur en résidus du pétrole brut augmente, la teneur en soufre augmente également. La teneur totale en soufre contenu dans la charge est déterminée par la méthode (ASTM D2622). Les résultats sont exprimés en termes de soufre élémentaire.

Bien que la désulfuration ne soit pas l'objectif des opérations de craquage catalytique, environ 30 % à 50 % du soufre présent dans la charge est converti en H₂S. De plus, les composés soufrés restants dans les produits sont plus légers et peuvent être désulfurés par un procédé d'hydrodésulfuration à basse pression.

Dans le FCC, le H₂S est formé principalement par la décomposition catalytique de composés soufrés non thiophéniques (à chaîne ouverte). Comme pour le H₂S, la répartition du soufre parmi les autres produits FCC dépend de plusieurs facteurs, notamment la qualité de la

charge, le type de catalyseur, la conversion et les conditions opératoires. Le type d'alimentation et le temps de séjour sont les variables les plus importantes. La distribution du soufre dans les produits de plusieurs matières premières est indiquée dans le tableau (I.1).

Le tableau (I.1) illustre la distribution du soufre en fonction de la conversion pour les charges non hydrotraitées à 78 % en volume de conversion, environ 50 % en poids du soufre dans la charge est converti en hydrogène sulfuré (H_2S). Les 50 % restants du soufre se répartissent approximativement comme suit :

- 6 % en poids dans l'essence,
- 23 % en poids dans l'huile pour cycle léger LCO,
- 15 % en poids dans l'huile décantée, et
- 6 % en poids de coke

Le traitement des matières premières résiduelles par le procédé de craquage augmente la teneur en soufre du coke. Les composés soufrés thiophéniques (à chaîne fermée) se décomposent plus lentement et les thiophènes non craqués se retrouvent dans l'essence, l'huile pour cycle léger et l'huile décantée. L'hydrotraitement réduit la teneur en soufre de tous les produits. Avec les charges hydrotraitées, une plus grande partie du soufre de charge se trouve présent dans le coke et dans les produits liquides lourds cela est dû au fait que les mêmes atomes de soufre dans une alimentation non hydrotraitée convertis en H_2S dans le procédé FCC sont également les mêmes qui ont été éliminés en amont dans le procédé d'hydrotraitement. Les composés soufrés restants sont plus difficiles à éliminer. Plus la charge est lourde et aromatique, plus la teneur en soufre dans le coke est élevée. Bien que l'hydrotraitement augmente le pourcentage de soufre dans le coke, la teneur en soufre est sensiblement inférieure à celle des charges non traitées.

1.5.7.1.2. Résidus de carbone :

Le résidu de carbone est défini comme le résidu carboné formé après évaporation et pyrolyse d'un échantillon, le résidu ne contient pas du carbone seulement, mais est un coke qui peut être altéré par pyrolyse. Les craqueurs Catalytiques ont généralement une capacité de combustion de coke limitée, par conséquent, l'inclusion de résidus dans l'alimentation produit plus de coke et force une réduction du débit de la matière première. Les charges de gazole classiques ont généralement un résidu de carbone inférieur à 0,5 % en poids ; pour les matières premières résiduelles, le nombre peut atteindre 15 % en poids.

Quatre tests sont actuellement utilisés pour mesurer les résidus de carbone des matières premières :

- Résidu de carbone Conradson (CCR) (ASTM D189)

Chapitre I : les matières premières utilisées par les procédés de craquage

- Résidus de carbone Ramsbottom (RCR) (ASTM D524)
- Résidus de microcarbone (MCR) (ASTM D4530)
- Les insolubles dans l'heptane (ASTM D3279)

L'objectif est de déterminer la tendance relative à la formation de coke des matières premières. Chaque test présente des avantages et des inconvénients, mais aucun d'entre eux ne fournit une définition rigoureuse des résidus de carbone ou des asphaltènes.

Tableau I.1 : Distribution du soufre dans les produits FCC.

Feedstock sources				
Feedstock	W.Texas virgin gas oil	W.Texas virgin gas oil (HDT)	California gas oil	Kuwait DAO & gas oil blend (HDT)
Sulfur content, wt %	1.75	0.21	1.15	3.14
Conversion, vol %	77.8	77.8	78.7	80.1
Sulfur distribution, wt % of feed sulfur				
H ₂ S	42.9	19.2	60.2	50.0
Light gasoline	0.2	0.9	1.6	1.9
Heavy gasoline	3.3	1.9	7.9	5.0
LCO	28.0	34.6	20.7	17.3
Decanted oil	20.5	34.7	6.8	15.3
Coke	5.1	8.7	2.8	10.3

1.5.7.1.3 L'azote organique :

L'azote dans l'alimentation est sous forme de composés azotés organiques. La teneur en azote de l'alimentation est souvent rapportée en termes d'azote basique et total. L'azote total est la somme de l'azote basique et non basique. L'azote basique représente environ un quart à la moitié de l'azote total. Le mot « basique » désigne les molécules qui réagissent avec les acides. Les composés azotés basiques neutraliseront les sites acides sur le catalyseur. Cela provoque une désactivation temporaire du catalyseur et une diminution de la conversion.

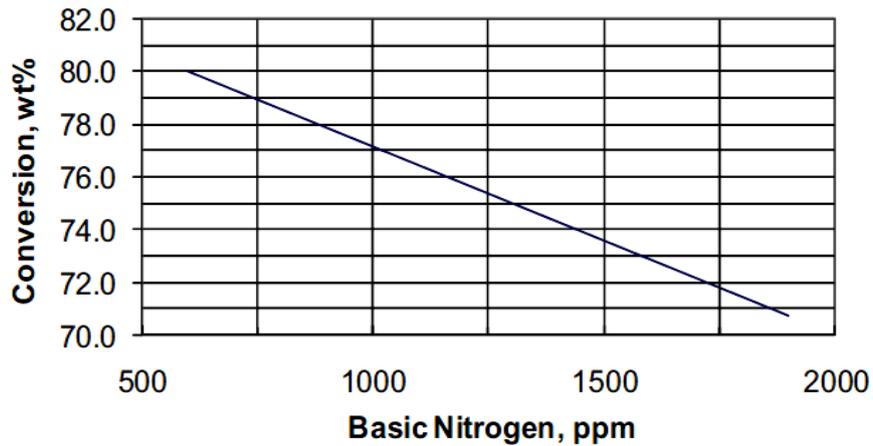


Figure I.4 : Distribution du soufre dans les produits FCC.

Cependant, l'azote est un poison temporaire. La combustion de l'azote dans le régénérateur restaure l'activité du catalyseur. Dans le régénérateur, environ 95 % de l'azote du coke est converti en azote élémentaire. L'azote restant est converti en oxydes d'azote (NOx). Le NOx quitte l'unité avec les fumées. L'empoisonnement des catalyseurs dû à la présence d'azote basique dans la matière première du FCC est important et, malheureusement, très peu d'attention est souvent accordée aux effets néfastes de la présence de l'azote basique. Pratiquement tout l'azote basique se retrouve dans le coke. Comme le montre la figure (I.4) au dessus, chaque 125 ppm d'azote basique réduit la conversion de 1 % en poids. Pour compenser l'empoisonnement à l'azote, la température du réacteur peut être augmentée. De plus, un catalyseur FCC à haute teneur en zéolite et en matrice active peut être utilisé pour minimiser les effets délétères de l'azote organique. Pour certains raffineurs, l'hydrotraitement de la charge peut être une approche économique appropriée. L'hydrotraitement de la charge réduit non seulement la teneur en azote mais également la plupart des autres contaminants. L'azote affecte aussi le fonctionnement de l'unité dans plusieurs autres domaines. Dans le riser, une partie de l'azote est convertie en ammoniac et en cyanure d'hydrogène (H-CN). Le cyanure accélère le taux de corrosion de l'équipement de l'unité de traitement des gaz; il enlève le tartre de sulfure protecteur et expose le métal nu à une corrosion supplémentaire. Cette corrosion génère de l'hydrogène atomique. La formation de cyanure a tendance à augmenter avec la sévérité du craquage. De plus, certains des composés azotés se retrouvent dans les huiles de cycle léger (LCO) sous forme de pyrroles et de pyridines. Ces composés sont facilement oxydés et affectent la stabilité de la couleur. La quantité d'azote dans le LCO dépend de la conversion.

Une augmentation de la conversion diminue la teneur en azote dans le LCO et augmente la quantité d'azote adsorbée sur la surface du catalyseur. La source et l'intervalle de densité du brut influencent largement la quantité d'azote dans l'alimentation. D'une manière générale, les bruts plus lourds contiennent plus d'azote que les bruts plus légers. De plus, l'azote a tendance à se concentrer dans le résidu du brut. La méthode d'essai UOP 269 est couramment utilisée

Chapitre I : les matières premières utilisées par les procédés de craquage

pour déterminer la teneur en azote basique de l'alimentation FCC. La méthode ASTM D5762 est souvent utilisée pour mesurer l'azote total de la charge d'alimentation FCC dans la plage de 40 à 10 000 ppm. Pour les hydrocarbures liquides contenant moins de 100 ppm d'azote total, la méthode d'essai D4629 est utilisée.

Tableau I.2 : Teneurs en azote des pétroles bruts de différentes sources.

Crude source	API° gravity	Vaccum bottoms, vol %	Total nitrogen of heavy vaccum gas oil ppm
Maya	21.6	33.5	2498
Alaska north slope (ANS)	28.4	20.4	1845
Arabian medium	28.7	23.4	829
Forcados	29.5	7.6	1746
Cbinda	32.5	23.1	1504
Arabian light	32.7	17.2	1047
Bnny light	35.1	5.3	1964
Brent	38.4	11.4	1450
West Texas Intermediate Cushing (WTIC)	38.7	10.6	951
Forties	39.0	10.1	1407

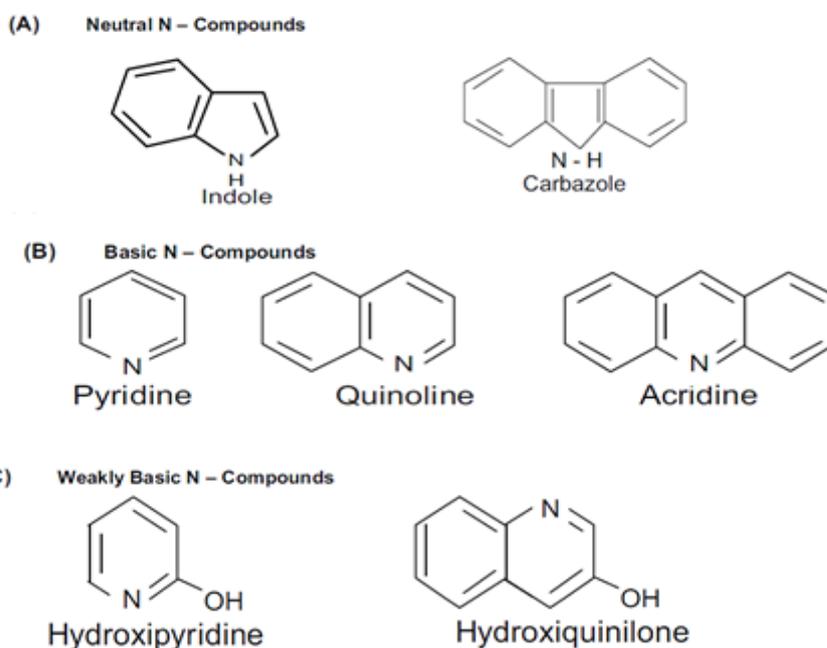


Figure I.5 : Des composés azotés avec R=H,alkyl-, phényl-, naphtyl-

I.5.7.1.4. Les métaux :

Les charges de craquage contiennent naturellement des métaux lourds comme le nickel, le vanadium et le sodium. Ces métaux se concentrent généralement dans les distillats lourds venant de distillation atmosphérique ou ceux venant de distillation sous vide. Ils peuvent être entraînés et passent dans la fraction gazole. La présence des métaux dans la charge est indésirée, ils peuvent agir comme catalyseurs des réactions non désirés. Ils catalysent les réactions de déshydrogénation et de condensation ce qui augmente les rendements en hydrogène et en coke en diminuant le rendement en essence. Les métaux aussi empoisonnent le catalyseur d'une façon permanente et réduisent son activité et le catalyseur n'est plus capable à jouer son rôle.

L'effet négatif de la présence des métaux vient de fait que ces derniers se déposent sur la surface de catalyseur et bloquent les pores. Les charges paraffiniques tendent à contenir des teneurs en nickel plus élevés que ceux en vanadium.

I.5.7.1.4.1. Le nickel :

Il est déjà mentionné au dessus que le nickel favorise les réactions de déshydrogénation qui donnent les hydrocarbures insaturés qui peuvent se polymériser par condensation et produire le coke. Les quantités élevées en coke résultent en températures de régénération élevées et l'excès en hydrogène diminue la pression dans les compresseurs centrifuges. La diminution de la pression peut provoquer une diminution de la capacité de traitement et une faible conversion. Il existe plusieurs indices qui relient l'activité du métal à la production du coke et de l'hydrogène, le plus fréquemment utilisé est l'indice :

- $4 Ni + V \dots\dots\dots (I.1)$

Cet indice signifie que le vanadium est quatre fois plus actif que le nickel dans la production de l'hydrogène.

Il existe plusieurs autres indices qui peuvent être utilisés :

- L'indice équivalent de Nickel de Jersey:

$$1000(Ni + 0.2V + 0.1Fe) \dots\dots\dots (I.2)$$

- L'indice de contamination de Shell :

$$1000(14Ni + 14Cu + 4V + Fe) \dots\dots\dots (I.3)$$

- L'indice de Davidon :

$$Ni + Cu + \frac{V}{4} \dots\dots\dots (I.4)$$

- L'indice de Mobil :

$$Ni + \frac{V}{4} \dots\dots\dots (I.5)$$

- L'indice d'UOP :

$$Ni + Cu + \frac{V}{4} + \frac{Fe}{10} \dots\dots\dots (I.6)$$

Dans chaque équation, le nickel et le cuivre sont les plus actifs dans la production d'hydrogène. Ces indices convertissent tous les métaux en une seule base soit le vanadium ou bien le nickel. Les métaux sont plus actifs quand ils sont adsorbés à la surface de catalyseur pour la première fois. Avec le temps il perdent leur activité pendant les cycles d'oxydation-réduction. D'une façon générale environ d'un tiers de nickel déposé sur la surface de catalyseur d'équilibre qui possède l'activité pour favoriser les réactions de déshydrogénation.

Une faible teneur en nickel peut avoir des effets significatifs sur les performances de l'unité. Dans une unité qui traite une charge ne contient presque pas de nickel le rendement en hydrogène est d'environ de 0.07% en poids. Cette teneur atteint 0.17% quand la teneur en nickel augment à 1,5 ppm. Donc avec des teneurs élevés en nickel, des additives de passivation de nickel sont ajoutés à la matière première sinon on doit soit augmenter le débit de catalyseur, ou diminuer le débit de la charge et la conversion.

Dans la plus part des unités de FCC l'augmentation du rendement en hydrogène, n'est pas nécessairement lié à l'augmentation du rendement en coke. Le rendement élevé en hydrogène affecte négativement la récupération de la fraction C_3^+ dans l'unité de traitement des gaz et il change le rapport liquide / vapeur dans les absorbeurs. L'influence le plus remarquable de l'augmentation du rendement en hydrogène est l'augmentation du volume du mélange gazeux ce que influe sur les performances de l'unité.

La composition du catalyseur et les composés chlorés présents dans la charge augmentent aussi le rendement en hydrogène. Les catalyseurs possédant une matrice qui contient les alumines tendent à augmenter aussi le rendement en hydrogène. Les composés chlorés présents dans la charge activent le nickel vieille sur la surface de catalyseur ce que résulte en rendement élevé en hydrogène.

L'effet de nickel sur le catalyseur peut être suivi par deux indicateurs :

- Le rapport H_2/CH_4

- Le volume de l'hydrogène

Il est plus exact de calculer les teneurs en métaux en analysant le catalyseur au lieu d'analyser la charge régulièrement. Si la charge contient toujours de nickel donc l'ajout des additives de passivation est une obligation.

1.5.7.1.4.2. Le vanadium :

Le vanadium favorise les réactions de déshydrogénation, mais moins que le nickel. Le rendement en hydrogène par contribution de vanadium est de 20% à 50% de celui obtenu par contribution de nickel. Le vanadium est un poison plus sévère que le nickel car il ne reste pas adsorbé sur la surface de catalyseur, mais il diffuse à l'intérieur des pores (dans la zéolite) et détruit sa structure cristalline. Le catalyseur perd sa surface spécifique et son activité d'une façon permanente.

Le vanadium est présent dans les composés organométalliques à haute masse moléculaire. Quand ces composés subissent le craquage, le coke contenant le vanadium reste sur le catalyseur. Pendant la régénération, le coke est brûlé et le vanadium s'oxyde en donnant le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 qui subit la fusion dans les conditions de régénération (température de fusion de V_2O_5 est $690^\circ C$) ce que lui permet de détruire la structure de zéolite.

Le pentaoxyde de vanadium est très mobile et peut se déplacer entre les particules de catalyseur surtout dans le régime de combustion complète. Il existe plusieurs théories concernant l'empoisonnement du catalyseur par le vanadium. La plus répandue est celle qui admet que le V_2O_5 se transforme en acide vanadique H_3VO_4 dans les conditions de régénération. L'acide vanadique extrait par hydrolyse les alumines tétra hydriques présents dans la zéolite ce que résulte en sa destruction.

La sévérité de l'empoisonnement de catalyseur par le vanadium dépend de :

- La teneur en vanadium :

Une charge avec une teneur en vanadium supérieur à 2000 ppm nécessite l'addition des additives de passivation.

- La température de régénération :

Les températures élevées de régénération qui surpassent les températures de fusion des oxydes de vanadium accélèrent le mouvement des ces derniers. Ils trouvent facilement les sites zéolites et les désactivent.

- Mode de combustion :

Chapitre I : les matières premières utilisées par les procédés de craquage

Pendant le mode de régénération complète la production de V_2O_5 augmente à cause de l'excès en oxygène.

- Sodium :

Le sodium et le vanadium réagissent pour former les vanadates de sodium qui possèdent des faibles points de fusion et qui accélèrent la mobilité de vanadium.

- La vapeur d'eau :

La vapeur d'eau réagit avec le pentaoxyde de vanadium pour former l'acide vanadique volatil.

- Le type de catalyseur :

La teneur en alumine, la teneur en terres-rares, le type et la teneur en zéolites influent sur la tolérance de catalyseur à l'empoisonnement par le vanadium.

- Le débit d'addition de catalyseur :

La dilution de la charge par le catalyseur donne moins de temps pour que le vanadium ne soit pas complètement oxydé.

1.5.7.1.4.3. Les métaux alcalino-terreux :

Les métaux alcalino-terreux en général, et le sodium en particulier détriment le catalyseur de craquage. Le sodium est un empoisonnement permanent du catalyseur, il désactive le catalyseur en neutralisant ses sites acides. Pendant la régénération, le sodium en présence de vanadium détruit la partie intérieure du catalyseur comme il était déjà motionné au dessus.

Le sodium a deux origines :

- Sodium présent dans le catalyseur neuf
- Sodium présent dans la matière première

Le sodium qui présent dans le catalyseur neuf vient des processus d'élaboration de ce catalyseur. Le sodium qui existe dans la charge est un sodium ajouté. L'effet négatif de sodium est le même n'importe d'où il vient.

Le sodium ajouté est généralement sous forme de NaCl. Les chlorures réactivent les métaux vieillissants sur le catalyseur ce qui augmente leurs effets négatifs.

Le sodium peut venir de :

- La soude caustique ajoutée en amont au pétrole brut :

Pendant le dessalage du pétrole, la soude est ajoutée au pétrole pour minimiser la corrosion qui peut se développer.

- Les sels solubles dans l'eau qui peuvent être entraînés du dessaleur :

Le dessalage doit être effectif de sorte que les sels de sodium solubles soient éliminés, mais il existe toujours une portion des sels qui va être entraînés avec le pétrole.

Un autre problème associé au sodium apparaît sous la forme de chlorure de sodium. Les chlorures ont tendance à réactiver les métaux vieillis en redistribuant les métaux sur le catalyseur à l'équilibre et en leur permettant de causer plus de problèmes.

1.5.7.1.4.4. Autres métaux :

A part des métaux conventionnels (nickel, vanadium, sodium), d'autres métaux peuvent être présents dans la charge comme le fer et le calcium. Le fer peut être d'origine inorganique comme d'origine organique. Comme le nickel, le fer empoisonne le catalyseur par adsorption sur la surface et bloque les pores. Des teneurs élevées en fer résultent en rendements élevés en résidu du fait que les pores ne sont plus accessibles et bloqués par le fer. Il crée des « nodules » sur la surface de catalyseur et diminue la densité de catalyseur ce que affecte la vitesse de circulation de catalyseur. La surface de catalyseur sur laquelle le fer est adsorbé n'est plus lisse et la collision entre les particules provoque l'attrition de catalyseur. Le fer favorise les réactions de déshydrogénation donnant des rendements en gaz sec et en coke.

1.5.2. Avantages de l'hydrotraitement :

Le prétraitement de la charge de FCC par hydrotraitement présente un certain nombre d'avantages, notamment :

- Hydrodésulfuration (HDS)
- Hydrodézotation (HDN)
- Hydrodémétallisation (HDM)
- Réduction des aromatiques
- Élimination du carbone Conradson

La désulfuration (HDS) des charges réduit la teneur en soufre dans les produits et réduit les émissions de SO₂/SO₃. Les composés azotés dans la charge de FCC désactivent le catalyseur, ce qui entraîne une augmentation du rendement en coke et du rendement en gaz sec. L'hydrodésazotation (HDN) réduit les composés azotés dans les charges.

Dans le régénérateur, l'azote et les composés hétérocycliques ajoutent de la chaleur indésirable au régénérateur, provoquant une faible conversion. L'hydrodémétallisation (HDM) réduit la quantité de nickel et, dans une moindre mesure, de vanadium. Les composés aromatiques polynucléaires ne réagissent pas dans le craquage catalytique et ont tendance à rester dans le coke. L'ajout d'hydrogène à ces composés les rend moins stable au craquage et moins susceptibles de former du coke sur le catalyseur. L'hydrotraitement réduit les résidus de carbone Conradson des huiles lourdes. Le résidu de carbone Conradson devient du coke dans le réacteur. Cet excès de coke doit être brûlé dans le régénérateur, ce qui augmente les besoins en air du régénérateur.

1.6. Conclusion :

Les réserves mondiales en pétrole ont commencés à s'épuiser, par contre la demande en produits pétroliers est toujours en croissance, donc les raffineries actuellement sont orientés vers le traitement des matières premières lourdes, cela pose des exigences sur leurs caractéristiques, les appareils où se déroule le traitement et le type de catalyseur utilisé.

Chapitre 2 :

Les produits obtenus par les procédés de craquage

II.1. Introduction :

Afin de répondre aux besoins importants en produits, les matières premières subissent des transformations pour obtenir des produits commercialisables.

II.2. Les produits de cokéfaction :

Par le procédé de cokéfaction obtient les produits suivants ; GPL, naphtha, gazole léger, gazole lourd, coke.

II.2.1. Le gaz :

Le gaz contient de nombreux gaz insaturés, il a la même application que le gaz de craquage thermique (pyrolyse).

II.2.2. Le naphtha :

L'essence a un RON = 68-72. Et contient beaucoup d'insaturés, elle est utilisée comme composant d'essences de qualité inférieure (après hydrotraitement).

II.2.3. Le gazole léger :

Après hydrotraitement, il est utilisé comme composant de carburants diesel.

II.2.4. Le gazole lourd :

Le gazole lourd est un composant du combustible de chaudière ou comme matière première pour le craquage thermique et le craquage catalytique.

II.2.5. Le coke :

Le coke est le principal produit cible du processus de cokéfaction. Il est utilisé en grande quantité dans l'industrie de l'aluminium pour la production des électrodes. Les cokes de haute qualité sont utilisées pour produire des électrodes en graphite utilisées dans la production de fonte de l'acier et d'autres métaux.

II.3. Produits de visbreaking :

II.3.1. Les hydrocarbures gazeux :

Le rendement en gaz par rapport aux matières premières est d'environ 1,5 à 2,5%. Les substances gazeuses résultantes contiennent des quantités importantes de méthane et d'éthane et environ 25 à 30 % d'hydrocarbures insaturés. Après purification des sulfures d'hydrogène, ils sont généralement utilisés comme combustible pour les besoins propres de la raffinerie.

II.3.2. L'essence :

La production d'essence pour les matières premières est d'environ 3,5 à 5,0% de la masse. Teneur en soufre est de 0,7 - 0,9%, y compris le mercaptan - jusqu'à 0,2%. Les essences de

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

viscoréduction ont une mauvaise stabilité en raison de leur nature oléfinique et pour augmenter sa stabilité et son indice d'octane, dans certains cas, toute l'essence de viscoréduction est envoyée au craquage catalytique.

La partie lourde de l'essence est envoyée au reformage catalytique pour augmenter le RN, après avoir été hydrotraitée pour éliminer les oléfines et le soufre. La partie légère de l'essence, après purification des composés soufrés, est parfois ajoutée aux essences commerciales.

II.3.3. La fraction gazole :

Le rendement en gazole léger pour les matières premières est de 4,5 à 5,5% de la masse, la teneur en soufre est de 0,8 à 1,2%. Le gazole viscoréducteur est instable et peut s'oxyder et se polymériser sous l'influence de la lumière solaire et de l'oxygène atmosphérique. A cet égard, lors de l'utilisation de tels gazoles comme carburants, ils sont soumis à un hydrotraitement préalable.

II.3.4. Le combustible de chaudière :

La viscosité du combustible de chaudière obtenu dans le procédé de viscoréduction est 6 à 10 fois inférieure à celle de la charge. Cela est dû à la formation d'un nombre important de fractions avec un point d'ébullition de 180 à 500 ° C. Le point d'écoulement diminue également de 6 à 10 °C.

II.4. Produits de pyrolyse :

À l'heure actuelle, la pyrolyse des hydrocarbures est la principale source de production non seulement d'hydrocarbures oléfiniques (éthylène et propylène). Il permet également la production de produits aussi importants que le butadiène, les butylènes, le benzène, les xylènes, le cyclopentadiène, le cyclopentène, l'isoprène, le styrène, le naphtalène, la résine de pétrole, ainsi que des matières premières pour la production de noir de carbone, d'huiles spéciales et de solvants.

L'essence de ce procédé comprend jusqu'à 30 pour cent de benzène, six à sept pour cent de toluène, deux à deux et demi pour cent de xylènes et environ 1 pour cent de styrène. La fraction C5 obtenue par pyrolyse contient jusqu'à 30 pour cent de cyclopentadiène (y compris les dimères) et environ 10 pour cent d'isoprène. De plus, les résines de pyrolyse contiennent une certaine quantité de composés hydrocarbonés non aromatiques, y compris certains types d'oléfiniques et de diènes.

Dans la production d'un certain nombre de produits pétroliers à partir de goudron de pyrolyse, ce procédé est un concurrent sérieux aux méthodes traditionnelles de leur production. Par exemple, le coût de revient du benzène obtenu par pyrolyse est 1,3 à 1,5 fois inférieur à celui

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

du benzène obtenu par reformage catalytique, ce qui permet également de réduire le coût de l'éthylène produit de 20-30%.

II.5. Produits de craquage catalytique :

L'avantage remarquable du craquage catalytique par rapport au craquage thermique réside dans la qualité des produits :

Les points de différence les plus importants sont :

- un indice d'octane plus élevé pour l'essence
- des teneurs plus faibles en composés soufrés corrosifs
- des teneurs plus faibles en gomme
- des proportions plus faibles de méthane et d'éthane dans le gaz
- un indice de cétane plus élevé et des meilleures propriétés de combustion du gazole obtenu

Le soufre est indésirable, non seulement à cause de ses propriétés corrosives, mais aussi parce qu'il altère la réponse au plomb de l'essence et la qualité de combustion des carburants, les charges à haute teneur en soufre que nécessitent l'utilisation d'alliages coûteux dans l'équipement de craquage et provoquent parfois un empoisonnement du catalyseur.

D'autres traces d'impuretés dans l'alimentation n'apportent généralement pas de quantités importantes de constituants nocifs aux produits craqués, bien que dans certains cas, les composés azotés rendent les produits de craquage instables pendant le stockage.

II.5.1. L'essence de craquage catalytique :

II.5.1.1. Le rendement en essence :

Le rendement en essence peut être élevé par :

- Augmentation du rapport catalyseur/charge en diminuant la température de préchauffage de la charge.
- Augmentation de l'activité du catalyseur en augmentant l'ajout de catalyseur frais ou l'activité de catalyseur frais.
- Augmentation du point final de l'essence en réduisant le taux de pompage en haut de la colonne principale et/ou taux de reflux en tête.
- Augmentation de la température du réacteur.
- Abaissement de teneur en coke sur le catalyseur régénéré.

II.5.1.2. La qualité de l'essence :

L'indice d'octane est la caractéristique la plus importante d'une essence. Deux indices d'octane sont utilisés pour simuler les performances du moteur : le RON simule les performances de l'essence sous une faible sévérité (à 600 tr/min et à une température de l'air de 49°C, tandis que l'indice d'octane du moteur (MON) reflète des conditions plus sévères (à 900 tr/min et 149°C de température de l'air).

L'essence de craquage catalytique a un indice d'octane élevé sur toute sa plage d'ébullition, car il contient dans sa partie légère des isoparaffines, et dans sa partie lourde des aromatiques. L'indice d'octane par la méthode recherche est généralement d'environ 90 à 92, mais dans des cas extrêmes, il peut atteindre 100. L'indice d'octane ne dépend que dans une faible mesure des caractéristiques de la charge, à condition que les hydrocarbures bouillant dans la plage d'ébullition de l'essence soient exclus de la charge, mais dépend dans une certaine mesure du choix du catalyseur et des conditions opératoires ;

- Température du réacteur :

En règle générale, une augmentation de 10°C de la température du réacteur augmente le RON de 1,0 et le MON de 0,4 à une sévérité élevée.

- Point final de l'essence :

L'effet du point final de l'essence sur son indice d'octane dépend de la qualité de la matière première et de la sévérité de l'opération. À faible sévérité, l'abaissement du point final d'une charge paraffinique peut ne pas avoir d'impact sur l'indice d'octane ; cependant, la réduction du point final de l'essence produite à partir d'une charge naphténique ou aromatique abaissera l'octane.

- Tension de vapeur Reid de l'essence (RVP) :

La RVP de l'essence est contrôlée en ajoutant des C₄, qui augmentent l'octane. En règle générale, le RON et le MON gagnent des valeurs de 0,3 et 0,2 pour une augmentation de 1,5 psi (10,3 kPa) de la RVP.

- Densité API : Plus la densité API est élevée, plus il y a de paraffines dans l'alimentation et plus l'indice d'octane est bas (Figure 2.1).
- Facteur K : Plus le facteur K est élevé, plus l'indice d'octane est faible.
- Point d'aniline : Les alimentations avec un point d'aniline plus élevé sont moins aromatiques et plus paraffiniques. Les plus le point d'aniline est élevé, plus l'indice d'octane est bas.
- Sodium : réduit la conversion d'unités et abaisse l'octane
- Catalyseur :
 1. Terres rares : L'augmentation de la quantité d'oxyde de terres rares (REO) sur la zéolite diminue l'octane

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

2. Taille de cellule unitaire : Diminuer la taille de cellule unitaire augmente l'octane
3. Activité de la matrice : L'augmentation de l'activité de la matrice du catalyseur augmente l'octane.
4. Coke sur le catalyseur régénéré : L'augmentation de la quantité de coke sur le catalyseur régénéré diminue son activité et augmente l'octane.

L'indice d'octane par la méthode de recherche de l'essence produite dans les opérations à lit fixe et à lit mobile avec un catalyseur d'argile activée varie de 84 à 86 pour les charges hautement paraffiniques et à 92 pour les charges naphthéniques. La variation correspondante de l'indice d'octane par la méthode du moteur est de 77-78 à 82.

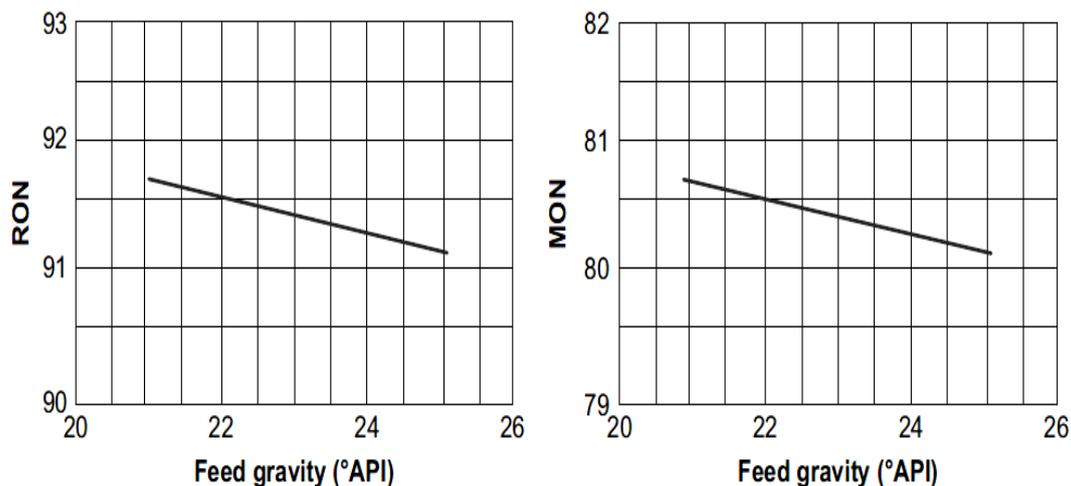


Figure II.1 : La variation de l'indice d'octane avec la densité API.

Une comparaison basée sur les procédés à lit catalytique fluidisé avec un catalyseur synthétique de silice-alumine à une température relativement élevée (518,3°C) montre un indice d'octane de recherche de 3 unités plus élevé pour une charge naphthénique que pour une charge paraffinique. Contrairement à cet effet plutôt faible du type de matière première, il a été rapporté que l'indice d'octane de recherche de l'essence de craquage thermique est d'environ de 64, dans le cas de traitement d'une matière première paraffinique du Michigan, et atteint jusqu'à 90, dans le cas de traitement d'une matière première hautement naphthénique d'origine Texas Gulf Coast.

- Le soufre :

Le seul traitement nécessaire pour l'essence de craquage catalytique, est un lavage à la soude suivi d'une addition des inhibiteurs à cause des faibles teneurs en précurseurs de gommes et en soufre. La teneur en soufre de l'essence de craquage catalytique dépend dans une certaine mesure du catalyseur et des conditions de fonctionnement, mais dans la plupart des cas, elle représente environ un dixième de la concentration en soufre dans la charge. Les composés soufrés identifiés comprennent les thiophènes et les thiols aromatiques, bien que de tels composés ne se trouvent pas dans les pétroles d'origine naturelle. Le rendement en essence étant de l'ordre de 50 %, seulement environ 5 % du soufre présent naturellement dans la

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

charge se retrouve dans l'essence. La teneur en soufre de l'essence de craquage catalytique varie considérablement lorsque le point final de la matière première varie, en raison des fractions bouillant aux alentours de 204,4°C sont relativement riches en soufre.

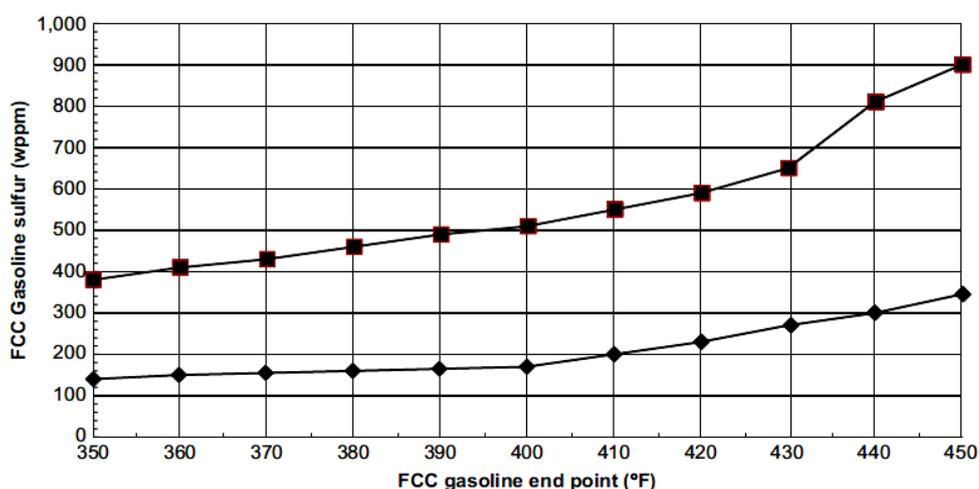


Figure II.2 : L'augmentation de la teneur en soufre de l'essence avec le point final.

En raison de l'effet néfaste du soufre sur la réponse au plomb tétraéthyle, l'indice d'octane de l'essence au plomb diminue avec l'augmentation de la teneur en soufre de la charge même si aucun effet appréciable sur l'indice d'octane de l'essence claire n'est observé.

- Oxygène :

L'essence de craquage catalytique contient de faibles concentrations de composés oxygénés, principalement à caractère phénolique. Ces composés proviennent vraisemblablement, au moins en partie, de composés oxygénés présents de façon naturelle dans la charge. Cependant, ils peuvent également être attribuables à des réactions d'hydrocarbures avec la vapeur présente dans le réacteur ou, dans le cas d'unités à lit mobile ou à lit fluidisé, avec l'oxygène ramené par entraînement avec le catalyseur régénéré. Des analyses des essences lourdes provenant de plusieurs unités de craquage à lit catalytique fluide différentes ont montré que la quantité de composés acides varie de 0,14 à environ 0,4 % en volume (avec 10 % de NaOH).

La distribution des phénols dans une fraction C₅ à 232,2°C. Le naphtha catalytique à large spectre était

Tableau II.1 : La distribution des phénols dans une fraction C₅ à 232,2°C.

Phenol	20%
Cresols	45%
C8+ phenols	25%
impurities	10%

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

Le mélange extrait de composés phénoliques, habituellement désigné par la désignation commerciale d'acides crésyliques, était essentiellement exempt d'acides gras mais contenait des quantités appréciables de thiophénols.

- Azote :

La teneur en azote de l'essence est normalement très faible, mais elle peut être importante lors du craquage de matières premières riches en azote. Ainsi, lors du craquage d'un gazole contenant 0,4 % d'azote, environ 4 % de l'azote présent à l'origine dans la charge se retrouvent dans l'essence. Ceci correspond à une concentration en azote de l'ordre de 0,05 %.

Les types de composés azotés présents n'ont pas été identifiés. Il est intéressant de souligner à cet égard que, bien que certains types de composés azotés améliorent la stabilité d'essence pendant le stockage, il a été découvert que les pyrroles favorisent la formation de gomme dans l'essence. Étant donné que les composés de type pyrrole sont présents dans le pétrole brut, il va y avoir des problèmes dans le craquage catalytique des charges riches en azote.

II.5.2. Les produits gazeux :

II.5.2.1. Le gaz sec :

Le gaz sec est défini comme le gaz C_2 et les gaz plus légers. Une fois que le gaz est traité à l'amine pour l'élimination du H_2S et d'autres gaz acides, il est généralement mélangé dans le système de gaz combustible de la raffinerie. Selon le pourcentage en volume d'hydrogène dans le gaz sec, certains raffineurs récupéreront cet hydrogène en utilisant des procédés tels que la cryogénie, l'absorption par variation de pression ou la séparation par membrane. Cet hydrogène récupéré est généralement utilisé dans les procédés d'hydrotraitement.

Le gaz sec est un sous-produit indésirable de l'unité FCC. Le rendement en gaz sec est en corrélation avec la qualité de la charge, les réactions de craquage thermique, la concentration de métaux dans la charge et la quantité de réactions de craquage catalytique non sélectives après la colonne montante. Les principaux facteurs qui contribuent à l'augmentation de la production de gaz sec sont les suivants :

- Augmentation de la concentration des métaux (nickel, cuivre, vanadium, etc.) sur le catalyseur
- Augmentation des températures du réacteur ou du régénérateur
- Augmentation du temps de séjour des vapeurs d'hydrocarbures dans le réacteur
- Diminution des performances des buses d'alimentation (pour une même conversion d'unité)
- Augmentation de l'aromaticité de la charge.

II.5.2. Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) :

Le flux de tête provenant du débutaniseur ou de la colonne de stabilisation est un mélange de C₃ et C₄, généralement appelé GPL. Il est riche en propylène et butylènes. Dans un exemple à 50 % de conversion, le rendement en hydrogène n'était que d'environ 0,1 % en poids sur l'alimentation, et les rendements combinés en méthane, éthane et éthylène étaient compris entre 1 et 2 % en poids. A titre de comparaison, les rendements en hydrocarbures C₃ et C₄ à 50 % de conversion sont typiquement de l'ordre de 5 % et 10 % respectivement. Le gaz contient également du H₂S, généralement en une teneur équivalente à environ la moitié de teneur en soufre présent dans la charge.

Il a été rapporté que la fraction C₂ était d'environ 50 % d'éthylène produite dans le craquage catalytique à lit fixe avec un catalyseur à base d'argile activée. Les teneurs en oléfines des fractions C₃ et C₄ varient dans une large gamme en fonction du catalyseur, de la charge d'alimentation et des conditions opératoires. Une teneur en insaturés élevée est obtenue par l'utilisation des matières premières à point d'ébullition élevé, haute température, basse pression et un faible taux de conversion.

Le catalyseur de silice-alumine synthétique produit des fractions C₃ et C₄ avec faible composés insaturés, mais donne des rendements en propylène et butylènes égaux ou supérieurs à ceux obtenus avec d'autres catalyseurs de craquage commerciaux. Les rendements en butanes sont de 80 à 90 % d'isobutane. Selon la configuration de la raffinerie, le GPL du craquage catalytique est utilisé dans les domaines suivants :

- Va être vendu, où le GPL est séparé en C₃ et C₄. Les C₃ sont vendus en tant que propylène séparé. Les oléfines en C₄ sont polymérisées ou alkylées.
- Mélange direct, où les C₄ sont mélangés dans le pool d'essence de la raffinerie pour réguler la pression de vapeur et améliorer l'indice d'octane. Cependant, les nouvelles réglementations sur l'essence exigent une réduction de la pression de vapeur, déplaçant ainsi un grand volume de C₄ pour des utilisations alternatives.
- Alkylation, où les oléfines sont mises à réagir avec l'isobutane pour faire un mélange d'essence très souhaitable.

Le rendement du GPL et sa teneur en oléfines peuvent être augmentés par :

- Utilisation d'un catalyseur qui minimise les réactions de « transfert d'hydrogène »
- Augmentation de la conversion d'unités
- Diminution du temps de séjour, en particulier du temps que les vapeurs passent dans le réacteur avant d'entrer dans la colonne de séparation.
- Ajout de l'additif catalyseur ZSM-5.

II.5.3. Le gazole :

Le produit liquide dans la plage d'ébullition au-dessous de l'essence à moteur est un gazole à point d'ébullition relativement basse. Lorsque les charges lourdes à haut point d'ébullition sont craquées, il y a une réelle valorisation d'une grande partie de la charge en plus de la production d'essence de haute qualité. Le gazole de craquage catalytique peut être utilisé de diverses manières. Les fractions de gazole plus légères (par exemple, bouillant en dessous d'environ de 315,5°C) peuvent être utilisées dans les carburants distillés. Une portion de la quantité totale de gazole, ou une fraction de plage d'ébullition sélectionnée de celui-ci, peut être recyclée vers l'unité de craquage catalytique, ou le gazole peut être craqué thermiquement.

La qualité du gazole catalytique destiné à être utilisé comme carburant diesel ou fioul domestique, ou comme charge de craquage thermique ou catalytique, dépend dans une large mesure des propriétés de la matière première traitée pendant l'opération de craquage catalytique. Pour obtenir un gazole de haute qualité, il est favorisé de traiter des matières premières à prédominance paraffiniques que possèdent des points d'ébullition relativement basse et à basse température de craquage, et avec un minimum de vapeur dans le réacteur. Les fractions de gazole obtenu par craquage catalytique ont des densités API inférieures et des points d'aniline inférieurs par rapport à ceux des gazoles de distillation directe, indiquant une teneur en paraffine relativement faible. Et possède un indice de cétane inférieur à celui de la fraction de gazole de distillation atmosphérique correspondante.

L'indice de cétane diminue avec une conversion accrue. Cependant, la valeur de l'indice de cétane servant comme une base pour la production de carburant diesel peut être élevée de quelques unités si les conditions de craquage sont plus modérées. Le gazole catalytique est de meilleur en termes de qualité à cet égard par rapport au gazole obtenu par craquage thermique. La teneur en soufre du gazole catalytique est régie dans une large mesure par la teneur en soufre de la charge. Une généralité similaire est probablement vraie en ce qui concerne la teneur en azote.

La stabilité de gazole en stockage est influencée dans une large mesure par la présence des composés soufrés et azotés. Ainsi, la formation de boues s'est avérée favorisée par les disulfures, les polysulfures et le thiophénol, ainsi que par les pyrroles. De plus, les précipités qui se forment sont très enrichis à la fois en soufre et en azote. Des composés de type pyrrole ont été identifiés parmi les composés azotés dans le gazole de craquage catalytique ; s'ils sont présents en quantités appréciables, leur élimination peut être nécessaire. Les gazoles catalytiques sont plus difficiles à craquer thermiquement et produisent moins d'essence et plus de fioul que les gazoles de distillation de même densité API. La valeur faible signalée dans le rendement en essence varie d'environ 2 % à une densité de charge d'alimentation de 40°API à 10 % à une densité de 20°API.

Les corrélations ont démontrés que le gazole obtenu par craquage catalytique et celui de distillation atmosphérique surtout bouillant à 50% par la distillation ASTM sont déconseillés

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

comme charge de craquage thermique. Le point d'ébullition inférieur du gazole catalytique pour une densité API donnée classe automatiquement le pétrole avec des stocks vierges de qualité inférieure. L'indice d'octane de l'essence de craquage thermique produite à partir de gazole catalytique est inférieur de 1 à 2 unités à celui obtenu à partir de stocks vierges.

Les gazoles catalytiques sont également inférieurs aux gazoles vierges en tant que charges de craquage catalytique. La qualité peut être améliorée par hydrogénation ou extraction ; ces procédés de valorisation ne sont généralement pas utilisés à l'heure actuelle, mais une application commerciale de l'extraction par solvant à cette fin a été signalée. La qualité des gazoles catalytiques pour d'autres usages peut également être améliorée par hydrogénation ou extraction.

II.5.3.1. Le gazole léger (LCO pour Light cycle oil) :

La demande accrue sur le rendement en essence a parfois éclipsé l'importance d'autres produits FCC, en particulier le gasoil léger. Il est largement utilisé comme stock de mélange dans le mazout de chauffage et le carburant diesel. La demande mondiale de diesel devrait augmenter. Ceci est particulièrement important en hiver, lorsque le prix du LCO peut être supérieur à celui de l'essence. Dans ces circonstances, de nombreux raffineurs ajustent le fonctionnement du FCC pour augmenter le rendement LCO au détriment de l'essence.

II.5.3.2. Le gazole lourd (LHO pour Heavy cycle oil et decanted oil DO) :

Le gazole pour cycle lourde est le flux de la colonne principale de séparation qui bout entre le produit LCO et l'huile décantée (OD). Le HCO est souvent utilisé comme flux de pompage pour transférer la chaleur à l'alimentation fraîche et/ou au rebouilleur du débutaniseur. S'il est extrait en tant que produit, il est souvent traité dans un hydrocraqueur ou mélangé à l'huile décantée.

L'huile décantée est le produit le plus lourd du craquage catalytique. On l'appelle également huile de boue, huile clarifiée et résidus de fond. Selon l'emplacement de la raffinerie et la disponibilité du marché. L'huile décantée est le produit le moins cher et l'objectif est de réduire son rendement. Le rendement de l'DO dépend largement de la qualité de la matière première et du niveau de conversion.

II.5.4. Le coke :

Dans une unité FCC « gasoil classique », 5 % en poids de la charge fraîche est déposé sur le catalyseur sous forme de coke. La formation de coke est un sous-produit nécessaire de l'exploitation du FCC ; plus de 90 % de la chaleur dégagée par la combustion du coke dans le régénérateur fournit la chaleur nécessaire au craquage de la charge et au chauffage de l'air de combustion et porteur entrant dans le régénérateur. La structure du coke et la chimie de sa

Chapitre II : les produits obtenus par les procédés de craquage

formation sont difficiles à définir. Cependant, le coke dans FCC provient d'au moins quatre sources, et elles sont les suivantes :

- Le coke catalytique est un sous-produit du craquage de la charge de FCC en produits plus légers. Son rendement est fonction de la conversion, du type de catalyseur et du temps de séjour hydrocarbure/catalyseur dans le réacteur.
- Le coke contaminant est produit par l'activité catalytique de métaux tels que le nickel et le vanadium et par la désactivation du catalyseur provoquée par l'azote organique.
- Le coke résiduel d'alimentation est la petite partie de l'alimentation (non résiduelle) qui est directement déposée sur le catalyseur. Ce coke provient de la fraction très lourde de la charge et son rendement est prédit par le test carbone de Conradson ou de Ramsbottom.
- Le coke de circulation catalytique est un coke « riche en hydrogène » provenant du stripper de réacteur. L'efficacité de stripage du catalyseur et la distribution de la taille des pores du catalyseur affectent la quantité d'hydrocarbures entraînée dans le régénérateur.

II.6. Conclusion :

En conclusion, Les principaux traits de différence entre les produits de craquage thermique et craquage catalytique sont :

1. Les essence de craquage catalytique, et en particulier leur parties légères , contiennent beaucoup de structures isomérisées aussi bien oléfiniques que paraffiniques , tandis que leurs partie fractions lourdes sont fortement aromatiques.
2. Les butanes, produits en grande quantité, sont également isomérisés dans de fortes proportions et la teneur en oléfine de la coupe $C_3 - C_4$ est importante.
3. On trouve très peu de dioléfines et de structures polycycliques compliquées et les produits liquides sont en faibles quantités.

Chapitre 3 :

Les procédés catalytiques de craquage

III.1. Introduction :

Selon les besoins du marché, la technologie de craquage catalytique peut viser à augmenter le rendement en essence, en oléfines légères ou en gasoil léger. Les procédés de craquage catalytique utilisés à l'échelle industrielle sont ;

- 1) Procédé de craquage à lit catalytique fixe.
- 2) Procédé de craquage à lit catalytique mobile.
- 3) Procédé de craquage à lit catalytique fluidisé.

III.2. Procédé de craquage à lit fixe :

Le procédé commercial de craquage catalytique en lit fixe comprend deux procédés ;

- Le procédé Houdry.
- le procédé Cycloversion.

Permis les deux cités au-dessus, le procédé Houdry a été beaucoup plus largement utilisé. Actuellement le craquage catalytique dans un lit fixe n'est plus utilisé.

Dans ce type d'appareil la matière première est passée à travers le lit de catalyseur stationnaire chauffé, et après avoir été désactivé par le coke, le réacteur est mis en régénération.

III.3. Procédé à lit mobile :

Les inconvénients rencontrés dans le procédé de craquage catalytique à lit fixe ont été surmontés par le développement de procédés à lit mobile dans lesquels le craquage proprement dit et la régénération par combustion de coke sont effectuées dans des réacteurs séparés et le catalyseur circule en continu d'un réacteur à l'autre.

Le lit du catalyseur en billes se déplace de haut en bas dans le réacteur vers les vapeurs montantes de la charge. Au contact, un craquage se produit, le catalyseur est envoyé par le bas pour la régénération et les produits sont envoyés pour la séparation. La régénération a lieu dans un appareil séparé utilisant de l'air; dans ce cas, la chaleur dégagée lors de la combustion du coke est utilisée pour générer de la vapeur.

L'avantage d'un système de craquage catalytique avec un catalyseur à gros grains est le contact uniforme de toutes les particules de catalyseur avec les vapeurs d'hydrocarbures dans la zone de réaction et avec l'air dans la zone de régénération, ce qui conduit à la même cokéfaction de toute la masse de catalyseur après la réaction et à la même teneur en coke résiduel sur le catalyseur après la régénération. L'inconvénient des installations du type décrit réside dans les capacités limitées du système de transport pneumatique du catalyseur à gros grains. La consommation spécifique élevée du gaz de transport ne permet pas son réalisation dans des installations de forte puissance. En raison du long temps de séjour du catalyseur dans la zone de réaction, le catalyseur zéolithe n'était pas utilisé efficacement dans ce système.

Le procédé commercial de craquage catalytique en lit mobile comprend les procédés suivantes ;

- Le procédé TCC à contre-courant
- Le procédé TCC à co-courant
- Processus de Houdriflow
- Processus TCC air-lift
- Le procédé TCC « thermofour catalytic cracking »
- Le procédé suspensoide

III.4. Procédé à lit fluidisé :

Dans le procédé à lit catalytique fluide, une poudre de catalyseur finement divisée circule en continu du réacteur au régénérateur et inversement sans moyen mécanique. Le procédé fluide a été annoncé pour la première fois en 1941. Le catalyseur microsphérique flotte dans le flux de vapeurs de matières premières. Au fur et à mesure que la cokéfaction progresse, les particules de catalyseur deviennent plus lourdes et tombent. De plus, le catalyseur est retiré pour la régénération, qui a également lieu dans un lit fluidisé, et les produits passent à la séparation. Le craquage catalytique fluidisé est beaucoup plus courant que le craquage en lit mobile. Pour la régénération du catalyseur, une conception plus simple est requise. Dans certains cas, les fours tubulaires sont supprimés : la chaleur dégagée lors de la régénération est entièrement utilisée pour chauffer et craquer la charge.

Dans la plupart des unités FCC, l'alimentation en gazole provenant du stockage et/ou d'autres unités est préchauffée avant d'atteindre le riser. La source de ce préchauffage est les reflux latéraux de la colonne de fractionnement principal, les produits du fractionnement principal et/ou un four à gaz dédié.

La température de préchauffage d'alimentation typique est de l'ordre de 149-400 °C. La charge est d'abord acheminée à travers des échangeurs de chaleur qui utilisent les reflux chauds de la colonne de fractionnement principal. Le réacteur-régénérateur est le cœur du procédé FCC. Actuellement, le riser est le réacteur. Les réactions de craquage se produisent en phase vapeur, elles débutent dès que la charge est vaporisée par le catalyseur régénéré chaud. Le volume en expansion des vapeurs est la principale force motrice utilisée pour transporter le catalyseur dans le riser.

Le catalyseur régénéré chaud va non seulement fournir la chaleur nécessaire pour vaporiser la charge et amener sa température à la température de craquage souhaitée, mais il compense également le « refroidissement interne » qui a lieu dans le riser en raison de la chaleur endothermique de réaction. La température typique du catalyseur régénéré se situe entre 677 à 732 °C. La température de craquage ou de réacteur est souvent dans la plage de 496 à 565 °C. Après avoir quitté la colonne montante, le catalyseur pénètre dans la cuve du réacteur. Dans les opérations FCC d'aujourd'hui, la cuve du réacteur sert de logement pour les cyclones et/ou un dispositif de désengagement pour la séparation du catalyseur. Presque chaque unité FCC

utilise un certain type de dispositif de séparation inertielle connecté à l'extrémité de la colonne montante pour séparer la majeure partie du catalyseur des vapeurs. Un certain nombre d'unités utilisent un dispositif défecteur pour tourner la direction du catalyseur vers le bas. Sur certaines unités, la colonne montante est directement attachée à un ensemble de cyclones.

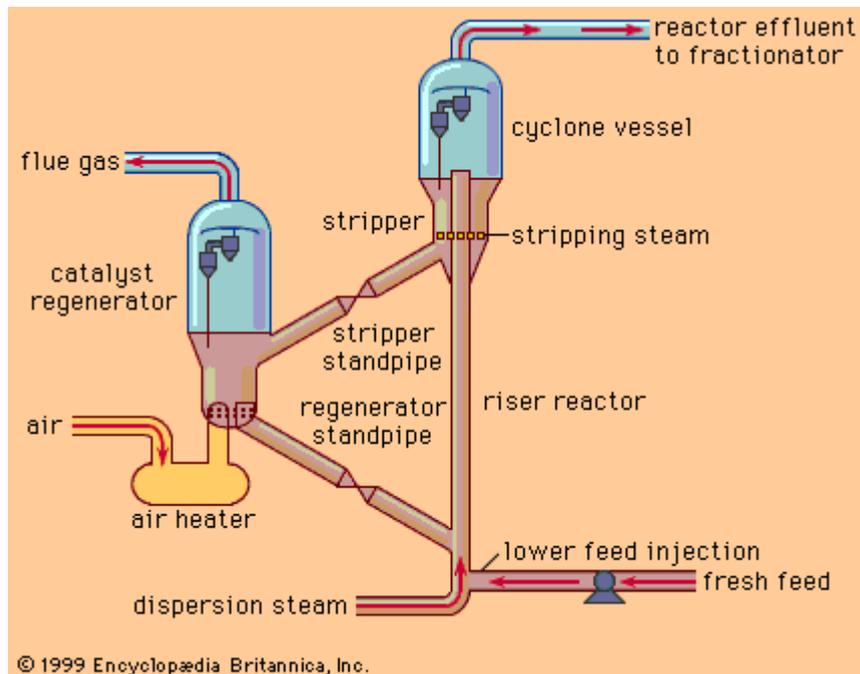


Figure III.1 : Réacteur –régénérateur FCC.

Le « catalyseur usé » entrant dans le stripper, il comporte des hydrocarbures qui sont adsorbés à la surface du catalyseur ; il y a des vapeurs d'hydrocarbures qui remplissent les pores du catalyseur et des vapeurs d'hydrocarbures qui sont entraînées avec le catalyseur. La vapeur de stripping est principalement utilisée pour éliminer les hydrocarbures entraînés entre les particules de catalyseur individuelles. Ce vapeur n'élimine pas souvent les hydrocarbures adsorbés ou les hydrocarbures qui ont rempli les pores du catalyseur. Cependant, des réactions de craquage continuent de se produire dans le stripper.

Ces réactions sont dues à la température du réacteur et le temps de séjour du catalyseur dans le stripper. La température plus élevée et le temps de séjour plus long permettent la conversion des hydrocarbures adsorbés en produits "propres plus légers". Les plateaux en shed, les déflecteurs à disques/beignets et les garnitures structurales sont les dispositifs les plus courants dans l'utilisation commerciale pour assurer le contact entre le catalyseur descendant et la vapeur ascendante. Le flux de catalyseur usé vers le régénérateur est souvent régulé par une vanne à tiroir ou une vanne à boisseau. Dans toutes les unités FCC, un niveau de catalyseur adéquat doit être maintenu dans le stripper pour empêcher le retour des gaz de combustion chauds vers le réacteur. Dans la plupart des unités FCC, le catalyseur usé gravite vers le régénérateur. Dans d'autres, un gaz de lift est utilisé pour transporter le catalyseur dans le régénérateur. La distribution uniforme du catalyseur usé est extrêmement critique pour

obtenir une combustion efficace qui minimise toute postcombustion et les émissions de NOx. Le régénérateur a trois fonctions principales :

- Il restaure l'activité du catalyseur
- Il fournit de la chaleur pour les réactions de craquage
- Il fournit du catalyseur fluidisé aux buses d'alimentation

Le catalyseur usé entrant dans le régénérateur contient habituellement entre 0,5 % et 1,5 % en poids de coke. L'air fournit de l'oxygène pour la combustion de ce coke et est fourni par un ou plusieurs soufflantes. La soufflante d'air fournit une vitesse et une pression d'air suffisantes pour maintenir le lit de catalyseur dans un état fluidisé. Dans certaines unités FCC.

L'air/l'oxygène pénètre dans le régénérateur par un système de distribution d'air situé près du fond de la cuve du régénérateur. La conception du distributeur d'air est importante pour obtenir une régénération efficace et fiable du catalyseur. Les distributeurs d'air sont souvent conçus pour une perte de pression de 7 à 15 kPa.

Dans les régénérateurs traditionnels à lit bouillant, il existe deux régions : la phase dense et la phase diluée. Aux vitesses communes dans ces régénérateurs de 0,6 à 1,2 m/s, la majeure partie des particules de catalyseur se trouve dans le lit dense, immédiatement au-dessus du distributeur d'air. La phase diluée est la région au-dessus de la phase dense jusqu'à l'entrée du cyclone, et a une concentration en catalyseur sensiblement inférieure.

La combustion peut être partielle ou complète ;

- la combustion complète génère plus d'énergie et le rendement en coke est diminué ;
- la combustion partielle génère moins d'énergie et le rendement en coke est augmenté.

En combustion complète, le composant de réaction en excès est l'oxygène, donc plus de carbone génère plus de combustion. Dans la combustion partielle, le composant de réaction en excès est du carbone, tout l'oxygène est consommé et une augmentation du rendement en coke signifie un passage du CO₂ au CO.

Le choix de la combustion partielle par rapport à la combustion complète est dicté par la qualité de l'alimentation FCC. Avec une « alimentation propre », la combustion complète est le choix. Avec une alimentation ou un résidu de faible qualité, la combustion partielle, éventuellement avec évacuation de la chaleur, est le choix.

Lorsque les fumées quittent la phase dense du régénérateur, elles entraînent des particules de catalyseur. La quantité d'entraînement dépend en grande partie de la vitesse superficielle des gaz de combustion dans le régénérateur. Les plus grosses particules de catalyseur, 50 µ à 90 µ, retombent dans le lit dense. Les plus petites particules, de 0 µ à 50 µ, sont suspendues dans la phase diluée et transportées dans les cyclones. La plupart des régénérateurs unitaires FCC utilisent 2 à 20 paires de cyclones primaires et secondaires. Ces cyclones sont conçus pour récupérer des particules de catalyseur d'un diamètre supérieur à 15 µm. Les particules de catalyseur récupérées sont renvoyées vers le régénérateur via les plongeurs.

Pendant la régénération, le niveau de coke sur le catalyseur est typiquement réduit à moins de 0,10 %. Du régénérateur, le catalyseur s'écoule dans une ligne de transfert, communément appelée stand pipe.

Le débit du catalyseur régénéré vers la colonne montante est généralement régulé par une vanne à tiroir ou à boisseau. Le fonctionnement de la vanne à tiroir est souvent contrôlé par la température du réacteur. Sa fonction principale est de fournir suffisamment de catalyseur pour chauffer la charge et atteindre la température de craquage souhaitée.

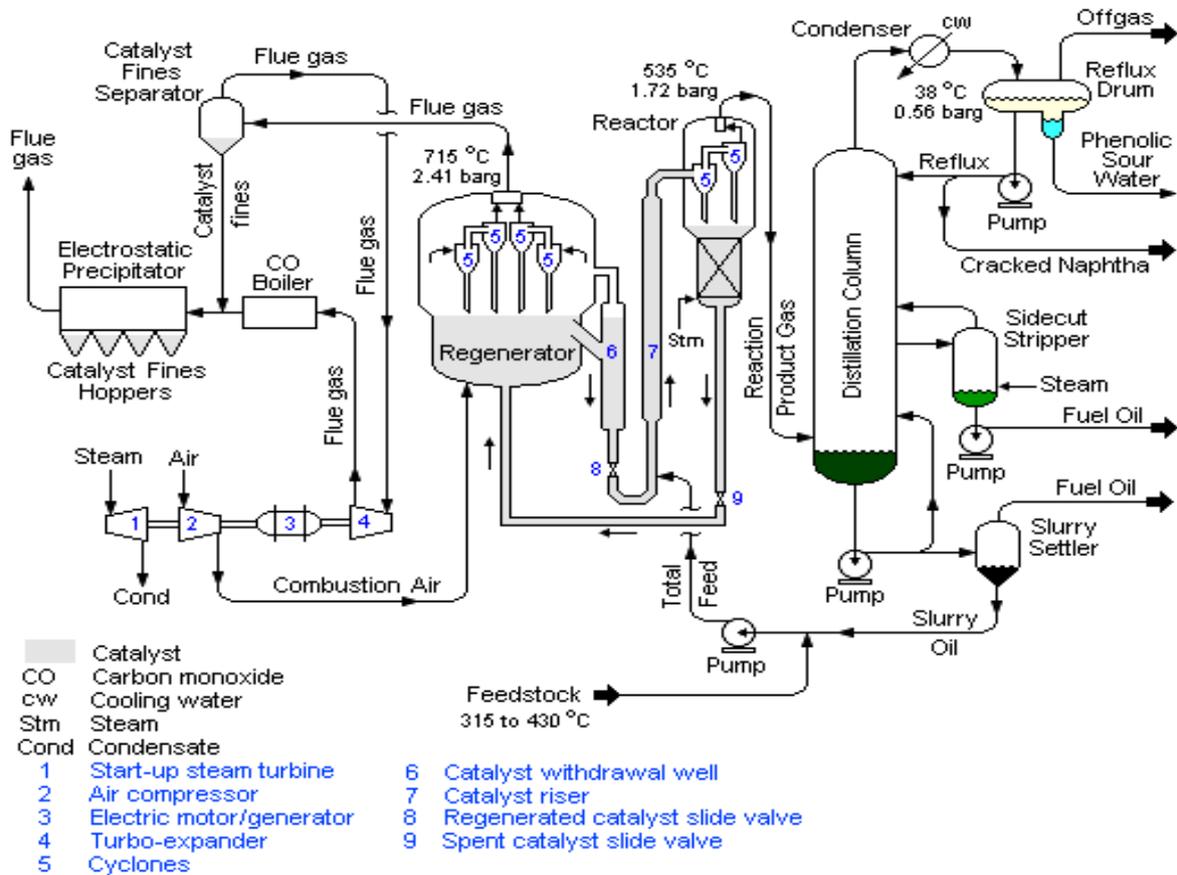


Figure III.2 : Schéma technologique d'une unité de craquage catalytique à lit fluidisé.

III.5. Conclusion :

Le procédé de craquage catalytique est l'un des procédés de raffinage de pétrole en profondeur à grande échelle les plus répandus et détermine en grande partie les indicateurs techniques et économiques des raffineries de pétrole modernes et prometteuses. Actuellement le craquage dans un lit catalytique fluidisé est le meilleur procédé et le plus avantageux.

Chapitre 4 :

Les différents types de catalyseurs

IV.1. Introduction :

La science qui étudie l'effet des catalyseurs lorsqu'ils sont utilisés dans les réactions chimiques est dénommée catalyse. Un catalyseur est un composé dont la présence permet d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible ; il se trouve inchangé à la fin de la réaction. Dans les réactions de craquage catalytique le catalyseur utilisé est un solide qui se présente sous plusieurs formes selon le type d'unité, l'effet de catalyseur dans ce cas est une catalyse hétérogène de contact.

La transformation chimique des réactifs qui se trouvent dans la phase fluide se déroule à l'interface solide/fluide, grâce à une adsorption des molécules des réactifs à la surface solide. Cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de contracter avec les réactifs des liaisons chimiques plus ou moins fortes. Selon le principe de Sabatier ; les espèces adsorbées ainsi formés conduisent si le catalyseur est bien choisi, à la réaction désirée. La raison pour lequel tels substances possèdent une activité catalytique est la présence sur la surface de ces catalyseurs des atomes/ions qui sont insaturés et qui joue un rôle fondamentale.

Après la découverte de l'acte catalytique et des unités de craquage catalytique ont été déjà en fonctionnement, les catalyseurs n'ont pas cessé de subir des modifications et des développements en termes d'application à l'échelle industrielle.

1936 : l'utilisation des argiles naturelles activées comme catalyseur de craquage

1940 : le premier catalyseur synthétique de silice alumine était utilisé

1946 : les catalyseurs microsphériques étaient utilisés pour la première fois

1950 : les catalyseurs synthétiques avec plus de 25% de Al_2O_3 ont été développés et en 1956 et l'utilisation était général

1956 : la synthèse d'un catalyseur contenant de 25-35% de Koalin incorporé dans les silices-alumines, la commercialisation de ce catalyseur était en 1960

1959 : la synthèse et la commercialisation des zéolites Y

1962 : les zéolites ont été utilisés pour la première fois comme catalyseur de craquage

1964 : inclusion des zéolites dans une matrice

1964 : développement des catalyseurs ultrastables (USY), le développement des catalyseurs zéolites Y contenant les terres rares (REY)

1974 : l'addition dans la formulation des catalyseurs de régénération des promoteurs de combustion de CO en CO_2

1974 : l'addition des promoteurs pour la fixation des molécules SO_2 dans les catalyseurs de régénération pour transformer le SO_2 en H_2S

1975 : la passivation des catalyseurs contre l'empoisonnement par le nickel

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

1978 : la passivation des catalyseurs contre l'empoisonnement par le vanadium

1983 : l'amélioration des performances de catalyseur par son traitement par le $(\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$

1986 : l'utilisation des additives ZSM-5 pour l'amélioration de nombre d'octane

1988 : l'enrichissement de catalyseur par la silicone catalyseur de type L Z 210

1922 : l'expérimentation des catalyseurs ALPHA et BETA dans les états –unis et l'Europe.

Les catalyseurs de craquage doivent participer alternativement à deux réactions différentes :

- une réaction de transformation endothermique des hydrocarbures à haute masse moléculaire en hydrocarbures de masse moléculaire majoritairement inférieure
- une réaction de combustion exothermique pour brûler le dépôt carboné qui s'accumule sur le catalyseur lors de l'opération de craquage.

Pendant l'étape de craquage, le catalyseur est exposé à des températures élevées des vapeurs d'hydrocarbures, de la vapeur d'eau, des composés de soufre et d'azote, et divers métaux et composés qui peuvent être contenus dans la charge. Lors de l'étape de régénération, il est exposé à de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du dioxyde de soufre, de la vapeur d'eau, de l'azote, et éventuellement aussi des composés azotés. Le catalyseur est donc soumis à des contraintes en raison des températures élevées, des fluctuations de température, de l'effet de poids mécanique (dans les procédés à lit fixe et à lit mobile), et de l'érosion et de l'attrition (dans les procédés à lit mobile et à catalyseur fluide). Il doit donc posséder des propriétés inhabituelles afin non seulement de favoriser les réactions souhaitées lorsqu'il est neuf mais aussi de conserver pendant un longtemps les caractéristiques catalytiques et mécaniques souhaitées.

Les catalyseurs de craquage d'importance commerciale doivent non seulement accélérer la décomposition des hydrocarbures mais doivent également produire une essence à indice d'octane élevé, et doivent produire un minimum de gaz et de coke. La réalisation de cet objectif est possible car de nombreuses réactions d'hydrocarbures différentes peuvent se produire, telles que la rupture de liaison, l'isomérisation, le transfert d'hydrogène, la cyclisation, l'aromatisation, l'alkylation et la polymérisation. Par un bon choix de catalyseur, certaines réactions peuvent être accélérées plus que d'autres.

L'activité catalytique de la silice-alumine synthétique est due à la présence simultanée d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de silicium dans une structure obtenue par précipitation concomitante ou par la formation par d'autres moyens d'un gel mixte qui contient les deux oxydes. Le dioxyde de silicium a une structure tétraédrique avec les atomes d'oxygène occupant les sommets du tétraèdre, tandis que ceux du silicium, les centres. L'inclusion dans le réseau d'atomes d'aluminium, par la substitution d'une partie des atomes de silicium tétravalents par des atomes d'aluminium trivalents entraîne des charges négatives au niveau des atomes d'aluminium. Ceux-ci sont compensés par les cations sodium, qui étaient contenus dans les sels utilisés pour préparer l'hydrogel.

Les cations sodium sont échangés par des cations ammonium. Lors de l'étape de calcination, ces derniers se décomposent en libérant de l'ammoniac, tandis que les protons restent dans le réseau d'oxydes et constituent les centres acides, catalytiquement actifs. Plusieurs des représentations proposées pour les sites acides des alumines siliceuses sont illustrées à la figure (IV.2).

La représentation de la figure (IV.2a) correspond à la structure imaginée par Ch. Thomas, décrit précédemment mais qui n'a pas été confirmé par des études spectroscopiques.

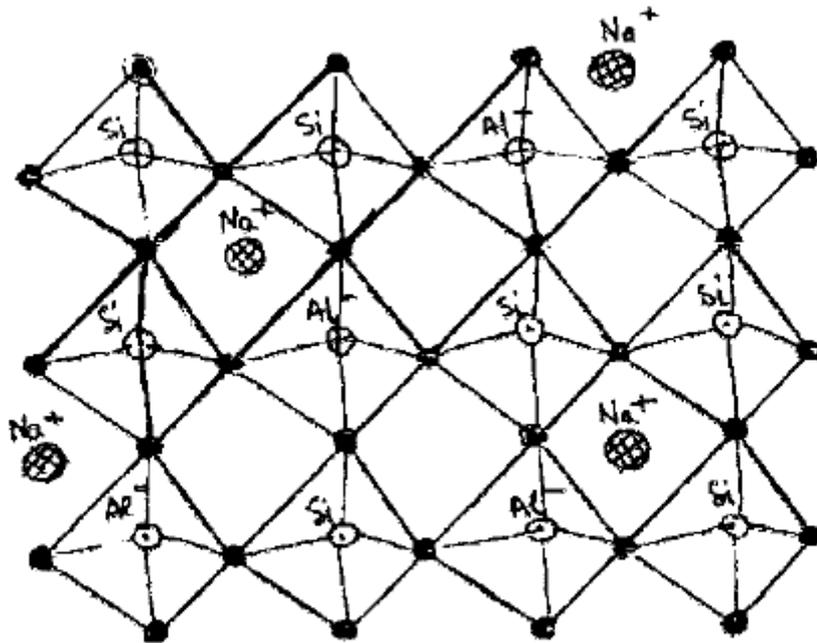


Figure IV.1 : Structure du gel silice-alumine ● = atomes d'oxygène.

Plusieurs des représentations proposées pour les sites acides des alumines siliceuses sont illustrées à la figure (IV.2). La représentation de la figure (IV.2a) correspond à la structure imaginée par Ch. Thomas, qui n'a pas été confirmé par des études spectroscopiques.

Beaucoup plus probables sont considérées les formes crypto-ioniques, isomères de structure a de la figure (IV.2), dans lesquelles l'aluminium et les atomes de silicium ou seulement l'atome de silicium sont liés à des groupes hydroxyles acides (figures IV.2b et c), susceptibles de se comporter comme donneurs d'hydrogène, donc comme acides de type Bronsted. Les déficiences électroniques des atomes d'aluminium trivalent contenus dans les structures du type de la figure (IV.2c) peuvent générer des centres acides du type de Lewis, figure (IV.2d).

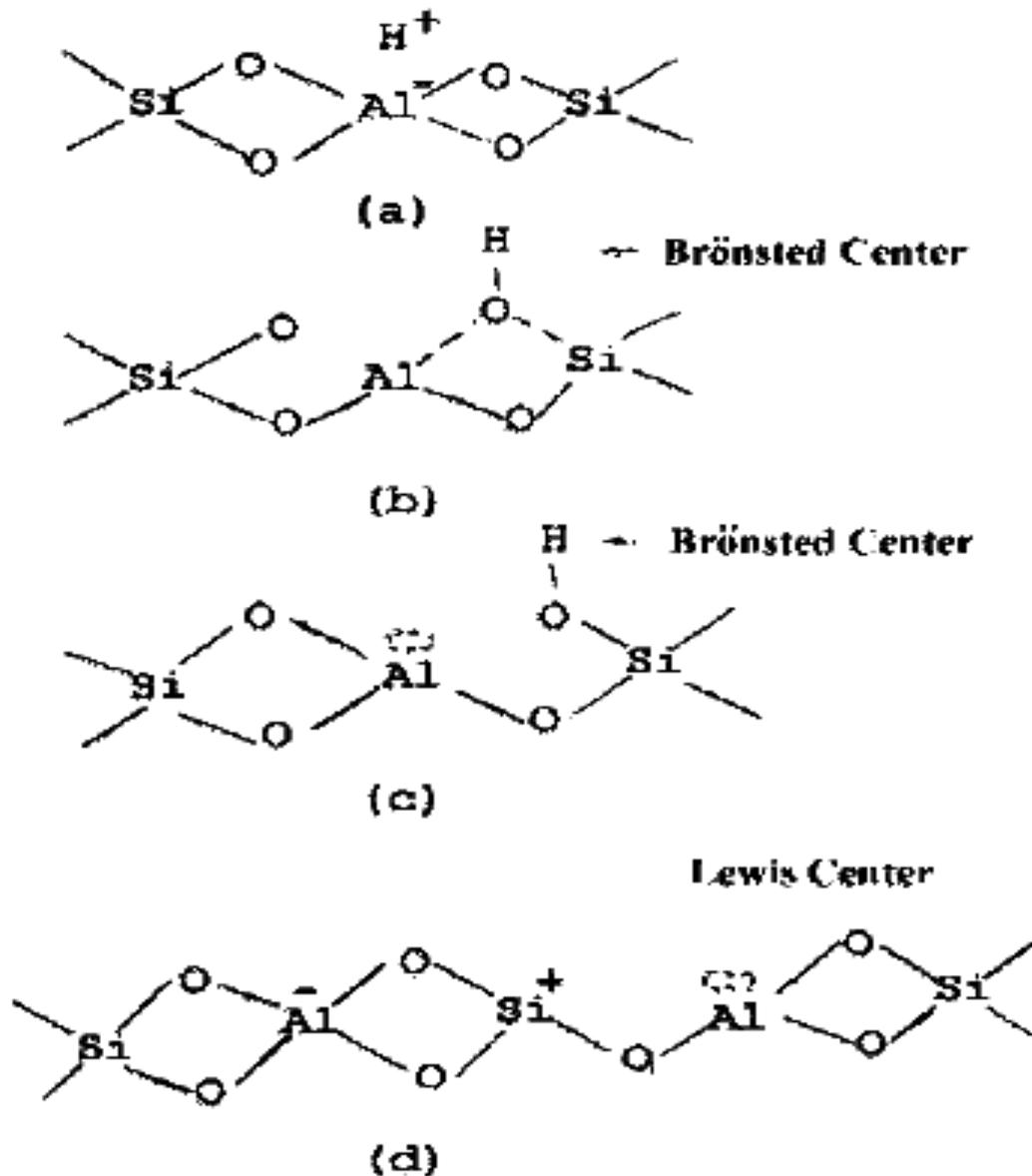


Figure IV.2 : Les centres acides de Lewis et Bronsted proposés.

IV.2. Les argiles activées (catalyseurs classiques) :

Actuellement les argiles activées sont incluses dans la formulation des catalyseurs synthétiques seulement pour diminuer leur prix. Cette technique était utilisée pour la synthèse des catalyseurs à base de silice-alumine est largement utilisée actuellement dans l'élaboration des catalyseurs zéolites.

Les argiles activées utilisés pour le craquage catalytique étaient les montmorillonites. Ces argiles étaient traitées par l'acide sulfurique ou bien l'acide hydrochlorique à fin d'augmenter la surface spécifique et la porosité. En même temps il était nécessaire d'éliminer les métaux alcalins et le fer susceptibles de réagir avec les composés sulfurés qui peuvent être présents dans la charge et diminuer l'activité de catalyseur par la suite. Les montmorillonites étaient

instables et remplacés par la suite par des catalyseurs à base de Kaolin avec une teneur max de Fe_2O_3 , activés par calcination dans milieu réducteur, plus souvent un lit fluidisé par un courant ascendant des gazes de combustion, gaz de régénération ou bien un mélange de méthane et de vapeur d'eau. Ces catalyseurs possèdent une stabilité et une résistance mécanique satisfaisantes.

IV.2. Silices –alumine synthétiques :

La silice ne possède aucune activité catalytique, mais l'incorporation dans sa structure des atomes d'alumine lui confère une acidité et une activité catalytique. Le premier catalyseur synthétique a contenu environ de 13% Al_2O_3 . La teneur en alumine a atteint presque 25% à la fin de 1950 pour augmenter l'activité et la stabilité. Des catalyseurs à base de magnésie-silice étaient aussi développés qui ont abouti à la production des rendements élevés en essence mais à faible indice d'octane. Le kaolin était ajouté au catalyseur pour diminuer son prix, ces catalyseurs semi synthétiques étaient moins chers mais moins actifs, moins résistants et des quantités significatives de matière non réagi restent adsorbés sur la surface ce que nécessite la régénération de catalyseur par la suite.

Socony-Mobil Co ont utilisé l'oxyde de chrome pour améliorer l'activité de catalyseur pour la réaction de combustion. Cette technique est largement utilisée pour l'activation des catalyseurs zéolites.

IV.3. Les catalyseurs zéolites :

L'introduction du premier catalyseur contenant les zéolites Y était en 1962 par Mobil Oil Co. Le catalyseur était largement utilisé et a surpassé les catalyseurs naturels et synthétiques mentionnés au-dessus. Par rapport au catalyseur silice-alumine amorphe, les catalyseurs zéolithes sont plus actifs et plus sélectifs. L'activité et la sélectivité plus élevées se traduisent par des rendements de produits liquides plus rentables et une capacité de craquage supplémentaire. Les catalyseurs FCC se présentent sous la forme de poudres fines avec une granulométrie moyenne typique de 75 μm . Le catalyseur de craquage catalytique à base de zéolites contient :

- la zéolite Y, généralement avec les oxydes des terres rares
- la matrice qui peut être inerte ou possède une activité catalytique
- les promoteurs et les additives qui peuvent être contenu soit dans la zéolite lui-même ou dans la matrice

IV.3.1. La zéolite :

La zéolite, ou plus exactement la zéolite Y, est l'ingrédient clé du catalyseur FCC. Il fournit la sélectivité du produit et une grande partie de l'activité catalytique. Les performances du catalyseur dépendent en grande partie de la nature et de la qualité de la zéolithe. Comprendre

la structure, les types, le mécanisme de craquage et les propriétés de la zéolite est essentiel pour choisir le « bon » catalyseur pour produire les rendements souhaités.

IV.3.1.1 Structure de zéolite :

La zéolite est parfois appelée tamis moléculaire. Ses éléments de base sont les tétraèdres de silice et d'alumine (pyramides). Chaque unité tétraédrique est constituée d'un atome de silicium ou d'aluminium au centre du tétraèdre, avec des atomes d'oxygène aux quatre points.

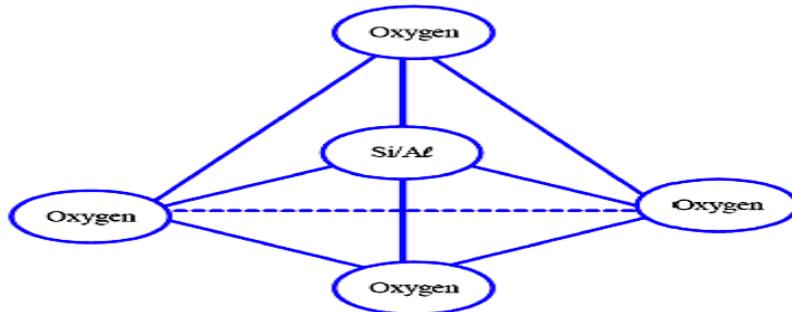


Figure IV.3 : Tétraèdre silicium/Aluminium-Oxygène.

Les réseaux de zéolite ont un réseau de très petits pores. Le diamètre des pores de la zéolite Y est d'environ $8,0 \text{ \AA}$. Ces petits pores, d'une surface intérieure d'environ $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les pores ne permettent pas l'admission des molécules d'hydrocarbures qui ont un diamètre moléculaire supérieur à $8,0 \text{ \AA}$ à 10 \AA . Le bloc de construction élémentaire du cristal de zéolite est une cellule unitaire. La taille de cellule unitaire (UCS) est la distance entre les cellules répétitives dans la structure de la zéolite. Une maille élémentaire dans un réseau de zéolite Y fraîche typique contient 192 positions atomiques de charpente : 55 atomes d'aluminium et 137 atomes de silicium. Cela correspond à un rapport molaire (SAR) silice (SiO_2) sur alumine (Al_2O_3) de 5. L'UCS est un paramètre important pour caractériser la structure de la zéolithe.

IV.3.1.2. Chimie de la zéolite :

Comme indiqué ci-dessus, une zéolite typique se compose d'atomes de silicium et d'aluminium qui sont reliés de manière tétraédrique par quatre atomes d'oxygène. Le silicium est dans un état d'oxydation +4 ; par conséquent, un tétraèdre contenant du silicium est de charge neutre. En revanche, l'aluminium est dans un état d'oxydation +3. Cela indique que chaque tétraèdre contenant de l'aluminium a une charge nette de -1, qui doit être équilibrée par un ion positif.

Des solutions contenant de l'hydroxyde de sodium sont utilisées pour synthétiser la zéolithe. Le sodium sert d'ion positif pour équilibrer la charge négative du tétraèdre d'aluminium. Cette zéolite est appelée soude Yor NaY . La zéolithe NaY n'est pas hydrothermiquement stable en raison de la forte teneur en sodium. L'ion ammonium est fréquemment utilisé pour déplacer le

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

sodium nocif. Lors du séchage de la zéolite, l'ammoniac est vaporisé. Les sites acides résultants sont à la fois des types Brønsted et Lewis. Les sites acides de Brønsted peuvent être encore échangés avec des terres rares telles que le cérium et le lanthane pour améliorer leurs résistances et stabilités. L'activité zéolithique provient de ces sites acides.

IV.3.1.3. Types de zéolite :

Les zéolites utilisées dans la fabrication du catalyseur FCC sont des versions synthétiques de zéolites naturelles appelées faujasites. Il existe 232 structures de zéolite charpente connues. De ce nombre, seuls quelques-uns ont trouvé des applications commerciales. Le tableau (IV.1) montre les propriétés des principales zéolites synthétiques :

Tableau IV.1 : Les propriétés des principales zéolithes synthétiques.

Zeolite type	Pore size dimensions (Å)	Silica-to alumina ratio	Applications
Zeolite A	4.1	2-5	Detergent manufacturing
Faujasite	7.4	3-6	Catalytic cracking and hydrocracking
ZSM-5	5.2 x 5.8	30 – 200	Xylene isomerization, benzene alkylation, catalytic cracking, catalyst dewaxing, and methanol conversion
Mordenite	6.7 x 7.0	10-12	Hydro-isomerization, dewaxing

Les zéolites ayant des applications au FCC sont le type X, le type Y et le ZSM-5. Les zéolites X et Y ont essentiellement la même structure cristalline. La zéolithe X a un rapport silice-alumine plus faible que la zéolithe Y. La zéolithe X a également une stabilité thermique et hydrothermique inférieure à celle de la zéolithe Y. Certains des catalyseurs de zéolite FCC antérieurs contenaient des zéolites X; cependant, pratiquement tous les catalyseurs actuels contiennent de la zéolithe Y ou des variantes de celle-ci.

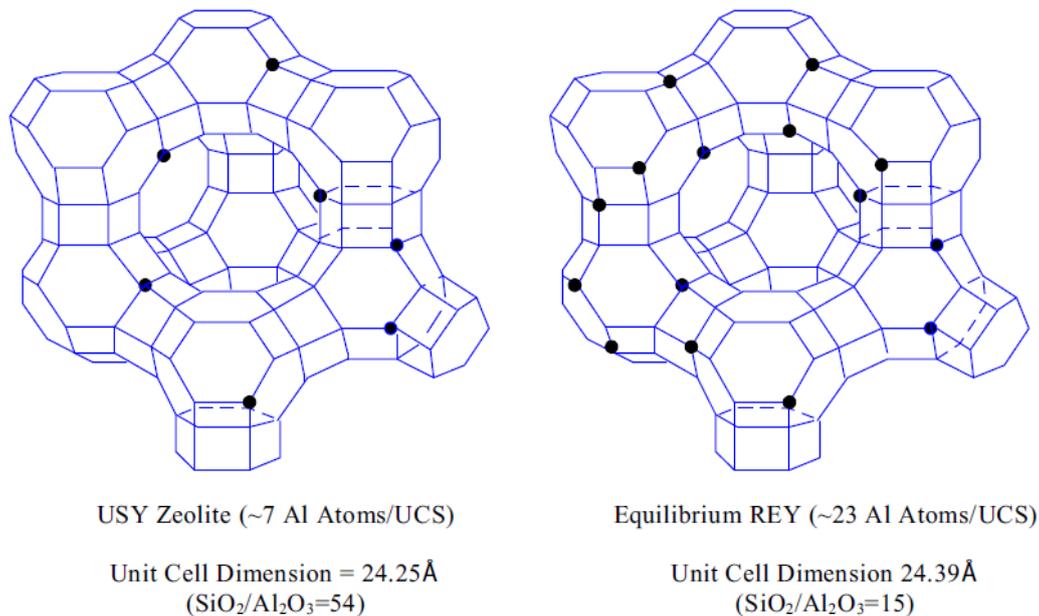


Figure IV.4 : Géométrie des zéolithes USY et REY.

La ZSM-5 est une zéolite polyvalente qui augmente les rendements en oléfine et l'octane.

IV.3.1.4. Propriétés de la zéolite :

Les propriétés de la zéolithe jouent un rôle important dans les performances globales du catalyseur. La compréhension de ces propriétés augmente notre capacité à prédire la réponse du catalyseur aux changements de fonctionnement de l'unité. Dès l'élaboration de catalyseur, la zéolithe doit conserver ses propriétés catalytiques dans les conditions de l'opération de Craquage Catalytique. L'environnement du réacteur/régénérateur peut provoquer des changements importants dans la composition chimique et structurelle de la zéolithe.

Dans le régénérateur, par exemple, la zéolithe est soumise à une désactivation thermique et hydrothermique. Dans le réacteur, il est exposé à des contaminants de charge tels que le vanadium et le sodium. Divers tests analytiques déterminent les propriétés de la zéolithe. Ces tests fournissent des informations sur la force, le type, le nombre et la distribution des sites acides. Les trois paramètres les plus courants régissant le comportement de la zéolithe sont les suivants :

- Taille de cellule unitaire
- Niveau de terres rares
- Teneur en sodium

IV.3.1.4.1. Taille de la cellule unitaire (UCS) :

L'UCS est une mesure de l'acidité potentielle totale par cellule unitaire des sites. Les atomes d'aluminium chargés négativement sont des sources de sites actifs dans la zéolithe. Les atomes de silicium ne possèdent aucune activité. L'UCS est lié au nombre d'atomes d'aluminium par cellule (N_{Al}) :

$$N_{Al} = 111 * (UCS - 24.215)$$

Le nombre d'atomes de silicium (N_{Si}) est :

$$N_{Si} = 192 - N_{Al}$$

L'UCS de la zéolithe peut être déterminé soit à partir des deux équations ci-dessus. L'UCS est également un indicateur de l'acidité de la zéolithe. Comme l'ion aluminium est plus gros que l'ion silicium, à mesure que l'UCS diminue, les sites acides s'éloignent les uns des autres. La force des sites acides est déterminée par l'étendue de leur isolement des sites acides voisins. La proximité étroite de ces sites acides provoque une déstabilisation de la structure de la zéolithe.

La distribution acide de la zéolithe est un facteur fondamental affectant l'activité et la sélectivité de la zéolithe. De plus, la mesure UCS peut être utilisée pour indiquer le potentiel d'octane de la zéolithe. Un UCS inférieur présente moins de sites acides actifs par cellule unitaire. Les sites acides les moins nombreux sont plus éloignés les uns des autres et inhibent donc les réactions de transfert d'hydrogène, qui à leur tour augmentent l'indice d'octane de l'essence, ainsi que la production de GPL.

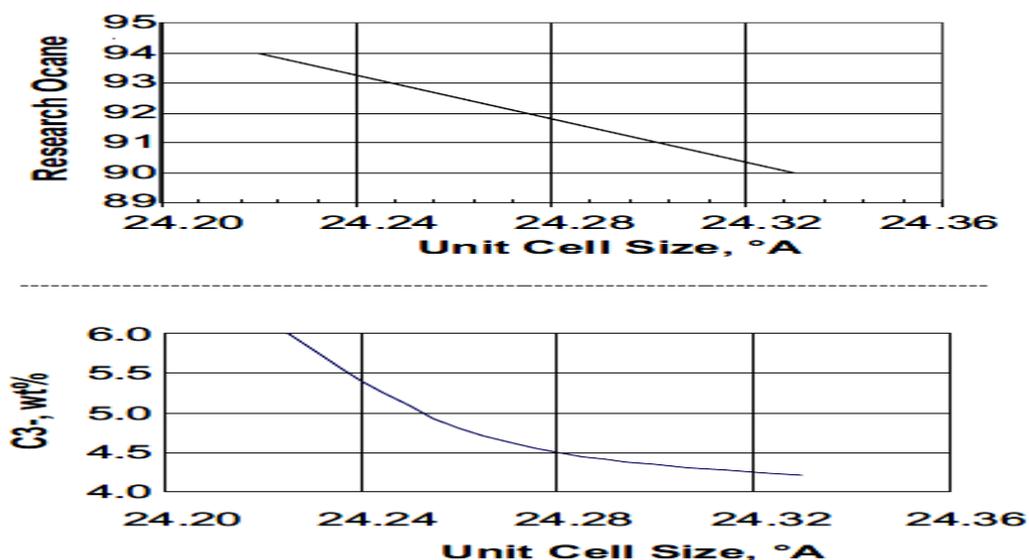


Figure IV.5 : Effets de la taille de mailles unitaires sur l'octane et le rendement en C₃.

L'augmentation d'octane est due à une concentration plus élevée d'oléfines isomérisés dans l'essence. Les zéolithes USY sont initialement moins actives que les non USY.

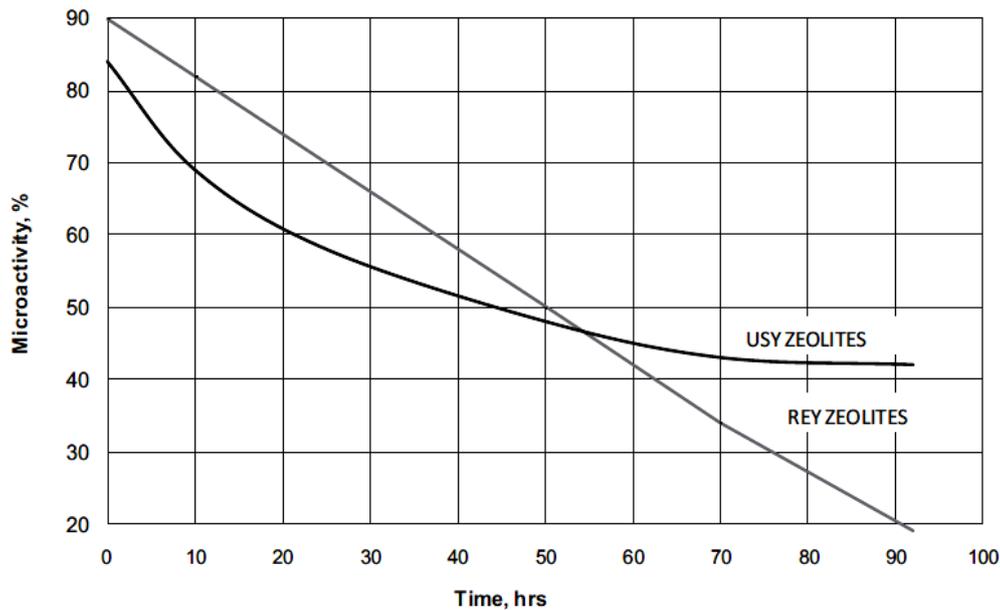


Figure IV.6 : Comparaison de l'activité entre les zéolites avec des terres rares et les zéolites USY.

Cependant, les zéolites USY ont tendance à conserver une plus grande fraction de leur activité sous des traitements thermiques et hydrothermaux sévères, d'où le nom ultrastable Y. Une zéolithe fraîche a un UCS relativement élevé dans la gamme de $24,50\text{ A}^\circ$ à $24,75\text{ A}^\circ$. L'environnement thermique et hydrothermique du régénérateur extrait l'alumine de la structure zéolithe et réduit donc son UCS de manière instable. Le taux d'UCS final dépend du taux de terres rares et de sodium de la zéolithe. Plus la teneur en sodium et en terres rares de la zéolithe fraîche est faible, plus l'UCS du catalyseur à l'équilibre est faible.

IV.3.1.4.2. Niveau de terres rares :

Les éléments des terres rares (RE) tels que le lanthane et le cérium servent de « pont » pour stabiliser les atomes d'aluminium dans la structure de la zéolithe. Ils empêchent les atomes d'aluminium de se séparer du réseau de la zéolithe lorsque le catalyseur est exposé à de la vapeur à haute température dans le régénérateur.

Une zéolithe entièrement échangée avec des terres rares s'équilibre à un UCS élevé, tandis qu'une zéolithe non-terres rares s'équilibre à un UCS très faible d'environ $24,25\text{ A}^\circ$. Tous les niveaux intermédiaires de zéolithe échangée avec des terres rares peuvent être produits. La terre rare augmente l'activité zéolithe et la sélectivité en essence avec une perte d'octane.

La perte d'octane est due à la promotion des réactions de transfert d'hydrogène. L'insertion de terres rares maintient des sites acides plus nombreux et plus denses, ce qui favorise les réactions de transfert d'hydrogène. De plus, les terres rares améliorent la stabilité thermique et hydrothermale de la zéolithe. Pour améliorer l'activité d'une zéolithe USY, les terres rares sont ajoutées à la zéolithe.

IV.3.1.4.3. Teneur en sodium :

Le sodium sur le catalyseur provient soit de la zéolithe lors de sa fabrication, soit de la charge FCC. Il est important que la zéolithe fraîche contienne de très faibles quantités de sodium. Le sodium diminue la stabilité hydrothermique de la zéolithe. Il réagit également avec les sites acides de la zéolithe pour réduire l'activité du catalyseur.

Dans le régénérateur, le sodium est mobile. Les ions sodium ont tendance à neutraliser les sites acides les plus forts. Dans une zéolithe désaluminée, où l'UCS est faible (24,22 A° à 24,25 A°), le sodium peut avoir un effet néfaste sur l'octane de l'essence. La perte d'octane est attribuée à la baisse du nombre de sites acides forts. La teneur en sodium frais du catalyseur FCC peut aller de moins de 0,20 % en poids jusqu'à 0,35 % en poids. Le sodium est couramment rapporté comme le pourcentage en poids de sodium ou de soude (Na₂O) sur le catalyseur.

IV.3.2. Matrice :

Le terme matrice a des significations différentes selon les personnes. Pour certains, la matrice fait référence aux composants du catalyseur autres que la zéolithe. Pour d'autres, la matrice est un composant du catalyseur en dehors de la zéolithe ayant une activité catalytique. Pourtant, pour d'autres, la matrice fait référence au liant du catalyseur. Dans ce chapitre, matrice désigne les composants du catalyseur autres que la zéolithe et le terme matrice active désigne le composant du catalyseur autre que la zéolithe ayant une activité catalytique.

L'alumine est la source d'une matrice active. La plupart des matrices actives utilisées dans les catalyseurs FCC sont amorphes. Cependant, certains des fournisseurs de catalyseurs incorporent une forme d'alumine qui a également une structure cristalline.

La matrice active contribue de manière significative aux performances globales du catalyseur FCC. Les pores de la zéolithe ne conviennent pas au craquage de grosses molécules d'hydrocarbures ayant généralement un point final > 482°C; les pores de la zéolithe sont trop petits pour permettre la diffusion des grosses molécules vers les sites de craquage. Une matrice efficace doit avoir une structure poreuse pour permettre la diffusion des hydrocarbures dans et hors du catalyseur.

Une matrice active fournit les principaux sites de craquage. Les sites acides situés dans la matrice catalytique ne sont pas aussi sélectifs que les sites de zéolithe, mais peuvent craquer des molécules plus grosses qui ne peuvent pénétrer dans les petits pores de la zéolithe. La matrice active pré-craque les molécules d'alimentation lourdes pour un craquage supplémentaire au niveau des sites internes de la zéolithe. Le résultat est une interaction synergique entre la matrice et la zéolithe dans laquelle l'activité atteinte par leurs effets combinés peut être supérieure à la somme de leurs effets individuels.

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

Une matrice active peut également servir de piège pour passiver une partie du nickel, du vanadium et de l'azote basique. La fraction à point d'ébullition élevé de la charge de FCC contient généralement des métaux et de l'azote basique qui empoisonnent la zéolite ou provoquent des réactions secondaires indésirables. Un des avantages d'une matrice active est qu'elle évite à la zéolithe de se désactiver prématurément par ces impuretés.

IV.3.3. Remplisseur et liant :

La charge est une argile incorporée dans certains catalyseurs pour conférer une intégrité structurelle et diluer son activité. Le kaolin $[Al_2(OH)_2, Si_2O_5]$ est l'argile la plus couramment utilisée dans le catalyseur FCC. Un fabricant de catalyseur FCC utilise de l'argile kaolin comme squelette pour faire croître la zéolite in situ. Le liant sert de colle pour maintenir ensemble la zéolite, la matrice et la charge. Le liant peut avoir ou non une activité catalytique. L'importance du liant devient plus importante avec les catalyseurs qui contiennent des concentrations élevées de zéolite.

Des concentrations excessives de liant peuvent entraîner des problèmes en termes d'accessibilité des domaines zéolites dans la particule de catalyseur. Les fonctions de la charge et du liant sont de fournir une intégrité physique (densité, résistance à l'attrition, distribution granulométrique, etc.), un milieu de transfert de chaleur et un milieu de fluidisation dans lequel le composant zéolithe le plus important est incorporé.

En résumé, la zéolite affectera l'activité, la sélectivité et la qualité du produit. Une matrice active peut améliorer le craquage des lourds et résister aux attaques du nickel, du vanadium et de l'azote. L'argile et le liant assurent l'intégrité physique et la résistance mécanique.

IV.4. Types de catalyseurs employés :

Des catalyseurs de compositions et tailles différentes ont été employés dans des procédés de craquage catalytique commerciaux. Les catalyseurs les plus utilisés étaient composés majoritairement soit de silice et d'alumine, soit de silice et de magnésium. Les procédés Houdry, TCC, Houdriflow et Cycloversion utilisent des catalyseurs sous forme de billes granuléés de plusieurs millimètres de diamètre. Le procédé fluide utilise un catalyseur sous forme de microsphères plus petites que des grains de sable (poudre).

IV.4.1. Le catalyseur qui a été utilisé pour les lits fixes :

Le premier catalyseur utilisé dans le procédé Houdry était une argile bentonite lessivée à l'acide dont laquelle environ 1 % de dioxyde de manganèse a été ajouté dans le but d'augmenter la vitesse de combustion du coke pendant la régénération. Ce catalyseur a été fabriqué dans une usine de Marcus Hook, en Pennsylvanie, à partir de 1936.

Essentiellement, le même type de catalyseur à base d'argile activée sans ajout de dioxyde de manganèse est maintenant fabriqué par Filtrol Corporation et, il n'est plus utilisé dans le

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

procédé à lit fixe de Houdry, mais il était encore largement utilisé dans les procédés à lit mobile et à lit fluidisé. En 1940, Houdry Process Corporation a lancé la fabrication d'un catalyseur synthétique de silice-alumine à Paulsboro, New Jersey.

Le catalyseur synthétique est produit sous forme de pastilles et contient 12 à 13 % d'alumine. Il présente les avantages d'une composition chimique contrôlée, d'une pureté supérieure et d'une stabilité thermique supérieure, mais il est plus coûteux que le catalyseur à base d'argile activée. Le catalyseur utilisé dans le procédé de cycloversion est un type de bauxite naturelle sous forme de grumeaux irréguliers.

IV.4.2. Le catalyseur qui a été utilisé pour les lits mobiles :

Le catalyseur d'argile activée a été utilisé dans un premier temps dans les unités TCC. En 1949, Filtrol Corporation a introduit un nouveau catalyseur d'argile activée connu sous le nom de Filtrol SR (résistant au soufre). Ce catalyseur, comme l'argile activée Filtrol originale, est fourni sous forme de pastilles. En 1944, Socony-Vacuum Oil Company a commencé la fabrication de catalyseur synthétique de silice-alumine sous forme de billes.

Il a été rapporté que ce catalyseur contenait environ 10 % d'alumine. Le catalyseur en billes donne à peu près la même distribution de produit que le catalyseur synthétique en pastilles et a été développé principalement pour obtenir une plus grande résistance physique pour une utilisation dans le procédé TCC. Le catalyseur à billes a également été utilisé dans les unités à lit fixe de Houdry.

Par la suite, un catalyseur à billes plus dur a été développé pour être utilisé dans les unités air-lift. Le catalyseur à billes amélioré se compose d'environ 15 % d'alumine et 85 % de silice et contient 0,003 % de chrome pour minimiser la formation de monoxyde de carbone pendant régénération. Les deux types de catalyseurs à base d'argile activée, ainsi que le catalyseur à billes synthétiques, ont été utilisés dans les unités TCC et Houdriflow.

IV.4.3. Catalyseur du procédé à lit fluidisé :

Le catalyseur utilisé dans un premier temps dans les unités de lit catalytique fluidisé était l'argile bentonite traitée à l'acide Filtrol, sous la forme d'une poudre. Le catalyseur Filtrol fluide SR a été commercialisé en 1949. Ce catalyseur, était également une poudre, contient environ 40 % d'alumine, comme par rapport à 16 à 18% pour le catalyseur d'argile activée par l'acide Filtrol ordinaire, et contient moins de fer que l'argile activée ordinaire (par exemple, 0,4% contre 1,3-2,2% comme Fe_2O_3).

La production commerciale de catalyseurs synthétiques silice-alumine utilisés dans le craquage à lit catalytique fluidisé a été initiée en 1942. Les catalyseurs synthétiques ont d'abord été fabriqués sous forme de poudre, mais ont ensuite été développés et produits sous forme MS (micro-sphéroïdale. Les catalyseurs synthétiques contiennent de 10 à 25 % d'alumine.

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

Un catalyseur de silice-magnésie synthétique a également été utilisé commercialement dans des unités de catalyseur fluide. La teneur en magnésie est de 25 à 35% sous forme de MgO.

Ensuite des catalyseurs de craquage à lit fluidisé ont été compris la silice-alumine synthétique (principalement MS) l'argile activée par l'acide Filtrol et le Filtrol SR. Une qualité spéciale d'argile activée Filtrol connue sous le nom de Cat-Lube a également été utilisée dans une mesure limitée. Le matériau Cat-Lube était d'abord utilisé pour décolorer les huiles lubrifiantes et est ensuite utilisé comme catalyseur de craquage

Actuellement la majorité des unités de craquage catalytique utilisent des catalyseurs zéolites.

IV.5. Propriétés mécaniques des catalyseurs :

Les propriétés mécaniques importantes que doivent posséder les catalyseurs de craquage sont la taille de la particule, la forme, la densité, la résistance et la stabilité. L'ordre d'importance de ces propriétés varie d'un procédé à l'autre.

IV.5.1. Catalyseurs pour les procédés à lit fixe et à lit mobile :

La taille et la forme optimales des particules individuelles de catalyseur à utiliser dans les procédés à lit fixe dépendent de considérations telles que l'activité, les pertes de charge et la stabilité mécanique. Les particules plus petites ont tendance à avoir une activité plus élevée, mais les pertes de charge sont plus importantes. La résistance mécanique est importante car n'importe quelles particules fines produites par broyage ou abrasion des particules de catalyseur peuvent être soufflées hors des récipients de réaction ou, pire encore, peuvent s'accumuler principalement dans certaines parties du lit de catalyseur et provoquer une non uniformité dans l'écoulement des vapeurs.

La résistance mécanique est encore plus importante dans les procédés à lit mobile. C'est pour cette raison que le catalyseur à billes synthétiques a été développé ; la résistance à l'attrition des catalyseurs synthétiques auparavant disponibles (pastilles) était insuffisante. Les catalyseurs d'argile activée extrudée sont apparemment satisfaisants à cet égard. De nombreuses méthodes ont été conçues pour évaluer la résistance mécanique des pastilles et billes de catalyseur. Ces méthodes comprennent des tests de résistance à l'écrasement pour déterminer la force nécessaire pour crasser une particule lorsqu'elle est appliquée progressivement, dans lesquels le catalyseur est transporté dans un courant d'air à grande vitesse et heurté contre une plaque d'acier, et des tests de culbutage pour déterminer le degré de formation de particules très fines.

IV.5.2. Catalyseurs utilisés dans les lits fluidisés :

Les propriétés mécaniques importantes des catalyseurs fluides sont la densité des particules, la distribution granulométrique et la résistance à l'attrition. La densité minérale du catalyseur de craquage silice-alumine est d'environ 2,3 g/cc, mais, en raison de la nature hautement poreuse

du catalyseur, la densité de particules (poids/volume géométrique incluant les pores) du catalyseur frais dans l'air n'est habituellement que de 1,0 g/cc ou légèrement inférieur.

La densité des particules peut être calculée à partir de la densité minérale et du volume des pores (par exemple, tel que déterminé par adsorption de gaz à basse température), ou, en l'absence de particules extrêmement fines, elle peut être mesurée en déterminant le volume d'un échantillon pesé de catalyseur par déplacement de mercure.

IV.6. Propriétés des catalyseurs :

Les propriétés catalytiques les plus importantes sont l'activité et la sélectivité. L'activité de craquage est la propriété inhérente du catalyseur qui lui permet d'accélérer la conversion des hydrocarbures à haut point d'ébullition en hydrocarbures à bas point d'ébullition. La sélectivité est la propriété qui permet au catalyseur d'orienter le craquage vers le type de produits souhaité. La sélectivité est encore plus importante que l'activité.

IV.6.1. Nature des sites actifs et source d'activité :

L'activité de craquage est étroitement liée aux propriétés acides des catalyseurs, qui agissent soit comme des donneurs de protons, soit comme des acides de Lewis fortement polaires activés par l'eau. L'acidité dans ce cas a été mesurée par la capacité du catalyseur à chimisorber une base azotée (quinoléine) aux températures de craquage. Il existe d'autres méthodes de mesure de l'acidité du catalyseur.

L'acidité du catalyseur survient en raison de l'interaction des composants (par exemple, la silice et l'alumine) pendant la préparation. La silice pure et l'alumine pure ont peu ou pas d'activité de craquage, mais la présence de seulement quelques centièmes de pour cent d'alumine dans la silice est suffisante pour produire un catalyseur actif.

L'activité et l'acidité en augmentent toutes les deux, jusqu'à un certain point, avec l'augmentation de la teneur en alumine. Les spectres infrarouges de l'ammoniac chimisorbé sur un catalyseur silice-alumine indiquent que la majeure partie de l'ammoniac chimisorbé est sous forme NH_3 , avec seulement une quantité relativement faible de NH_4^+ . De cette évidence, on conclut que la plupart de l'acide catalytique est du type de Lewis puisque, en réagissant avec un acide de Bronsted ou un acide de Lewis hydraté, l'ammoniac serait converti en un ion ammonium.

IV.6.1.1. Évaluation d'activité :

L'activité d'un catalyseur de craquage peut parfois être estimée au moyen d'un test physique ou chimique, tel que :

- Chaleur de mouillage au méthanol.

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

- Adsorption sélective d'un hydrocarbure aromatique à partir d'un mélange binaire des aromatiques et des paraffines.
- Titration avec le KOH ou de LiOH à partir d'une solution aqueuse.
- Titrage au KOH en présence d'une solution 5% de chlorure de sodium
- Titrage à la n-butylamine en milieu non aqueux
- Chimisorption de vapeur de quinoléine à des températures de craquage.
- pH d'une solution d'acétate d'ammonium en équilibre avec le catalyseur

Avec la plupart de ces méthodes, une corrélation différente est requise pour chaque type de catalyseur. De plus, de tels tests ne fournissent aucun indice sur la sélectivité du catalyseur. A cet effet, il n'existe pas de substitut satisfaisant à un essai de craquage réel dans lequel le gazole est traité dans des conditions simulant celles utilisées dans les opérations commerciales.

De nombreux tests de craquage en laboratoire ont été développés pour la détermination de l'activité. Les méthodes d'essai peuvent être classées en deux catégories : les méthodes dans lesquelles l'indice d'activité rapporté est un résultat primaire de l'essai de fissuration, tel que le rendement ou la qualité de l'un des produits craqués ; et des méthodes dans lesquelles l'activité est rapportée en termes de rapport des quantités de catalyseur de référence et d'essai nécessaires pour obtenir le même degré de craquage dans des conditions par ailleurs identiques.

Le premier classement comprend le test Jersey « D + L » et le test Houdry « Cat A ». La deuxième classification comprend le test d'activité relative de l'Indiana et l'U.O.P. test d'activité relative. D'autres méthodes ont également été publiées.

L'activité relative implique le concept d'unité d'activité proportionnelle à la quantité de catalyseur ; par exemple, 2 lb de catalyseur d'activité 50 produisent le même degré de craquage que 1 lb de catalyseur d'activité 100 à conditions de traitement égales.

Cette méthode de rapport d'activité présente plusieurs avantages, les deux plus importants étant :

(1) l'indépendance virtuelle de l'appareil particulier, de la charge d'alimentation et des conditions de fonctionnement, tant que le catalyseur d'essai et le catalyseur de référence sont testés de la même manière

(2) une relation plus directe avec la performance commerciale.

Une comparaison exacte des taux d'activité par les différentes méthodes n'est pas disponible en l'absence de données sur des échantillons identiques de catalyseur. Cependant, les grandeurs relatives des nombres rapportés comme évaluation d'activité par diverses méthodes sont illustrées dans le tableau suivant des valeurs typiques pour les catalyseurs synthétiques frais de silice-alumine.

Tableau IV.2 : La mesure d'activité par différentes méthodes.

Test method	Activity rating
Jersey « D+L »	55-60
Houdry « cat »	45-50
Indiana realtive activity	150-200
U.O.P	85-110

Le niveau exact d'activité du catalyseur n'est pas extrêmement critique dans les opérations commerciales car les variations d'activité peuvent être compensées en changeant d'autres conditions de fonctionnement. Une certaine pénalité dans la distribution du produit se produit à de faibles activités, mais l'inconvénient est faible à condition que la sélectivité du catalyseur ne soit pas altérée.

IV.6.2. Facteurs de sélectivité :

Les sélectivités des catalyseurs peuvent différer selon comment ce catalyseur va influencer la qualité du produit et sur la répartition des rendements. L'indice d'octane de l'essence et la composition des hydrocarbures ne sont généralement pas déterminés dans les tests de catalyseurs de routine (sauf lorsque de nouveaux types de catalyseurs sont à l'étude) car ces facteurs de sélectivité varient sur une plage plus petite et semblent être des propriétés plus presque permanentes du type de catalyseur.

D'autre part, le facteur carbone et le facteur gaz sont facilement déterminés dans les tests de laboratoire utilisés pour évaluer l'activité.

- Le facteur carbone d'un catalyseur est défini comme le rapport du rendement en carbone (pour cent en poids) obtenu lors de l'essai de craquage avec le catalyseur d'essai au rendement en carbone obtenu avec le catalyseur de référence standard à la même conversion de gazole.
- Le facteur de gaz est défini de manière similaire comme le rapport du rendement en gaz (pieds cubes/baril de charge) obtenu avec le catalyseur d'essai au rendement en gaz obtenu avec le catalyseur de référence standard à la même conversion.

La perte de sélectivité du catalyseur est grave parce que des rendements accrus de gaz et de coke ne représentent pas seulement une perte de produits plus précieux, mais une production accrue de coke restreint généralement également la capacité de craquage.

Une attention particulière aux facteurs carbone et gaz du catalyseur dans une unité commerciale est donc primordiale afin que des mesures correctives puissent être rapidement initiées chaque fois que la sélectivité du catalyseur montre des signes de détérioration.

À titre d'exemple, le rendement en essence a diminué de 93 à 82 %, sur la base du gazole total converti, lorsque le facteur de carbone est passé de 1,0 à 3,0. Le carburant sous-produit a augmenté d'une quantité correspondante, l'augmentation étant partagée à peu près également

par le coke et le gaz, et la pression de vapeur de l'essence a augmenté, indiquant des concentrations plus élevées d'hydrocarbures à bas point d'ébullition. L'indice d'octane de l'essence s'améliore légèrement à mesure que le facteur de carbone du catalyseur augmente.

IV.6.3. Caractéristiques de vieillissement :

La perte d'activité qui accompagne le dépôt de coke sur le catalyseur de craquage est presque totalement réversible par régénération. Cependant, les catalyseurs de craquage subissent une baisse d'activité progressive et permanente avec chaque cycle de régénération.

En raison de cette situation, la durée de vie économique du catalyseur dans les unités à lit fixe s'est avérée être de l'ordre de 12 à 24 mois. Dans les unités à lit mobile et fluide, l'activité est maintenue à un niveau d'équilibre par l'ajout périodique de catalyseur frais, le catalyseur usé est remplacé ou retiré à un taux moyen compris entre 0,2 et 5,0 % (généralement 1 % ou moins) de inventaire de catalyseur par jour. La durée de vie économique du catalyseur ou le taux d'appoint dépend du prix du catalyseur et du taux de vieillissement.

Les causes de vieillissement du catalyseur peuvent être regroupées en deux catégories générales : celles provoquant un vieillissement normal et celles provoquant un vieillissement anormal.

IV.6.3.1. Vieillessement normal :

Le vieillissement normal est attribué principalement à l'effet de la vapeur en contact avec le catalyseur dans l'unité de craquage. Et dans les unités à lit mobile et fluide, une petite quantité de vapeur est normalement transportée dans le régénérateur par adsorption ou entraînement avec le catalyseur. La vapeur aux températures de craquage provoque une perte progressive d'activité mais peu ou pas de perte de sélectivité. En effet, les rendements relatifs de plusieurs produits craqués sont parfois plus favorables que les rendements obtenus avec du catalyseur frais à température et niveau de conversion identiques.

Une comparaison des effets de la chaleur et de la vapeur sur l'activité et la sélectivité de trois types de catalyseurs de craquage commerciaux est illustrée dans le tableau (IV.3). La silice-alumine est la plus active initialement et a la plus grande stabilité thermique en l'absence de vapeur, mais elle est le plus sensible à désactivation de la vapeur. La silice-magnésie a la stabilité la plus élevée à la désactivation à la vapeur, et le catalyseur d'argile activée est intermédiaire. Les facteurs de carbone et gaz de la silice-magnésie et de la silice-alumine diminuent lorsqu'ils sont traités à la vapeur, alors que le catalyseur à base d'argile activée ne montre aucune tendance constante. Il est important de noter que bien que des quantités extrêmement faibles d'alumine (par exemple, quelques centièmes de pour cent) dans le gel de silice soient suffisantes pour produire un catalyseur actif, des catalyseurs plus actifs et plus stables sont obtenus avec de plus grandes proportions d'alumine. Les catalyseurs commerciaux de silice-alumine contiennent 10 % d'alumine ou plus. Le catalyseur Filtrol SR présente une activité initiale inférieure à celle des trois autres catalyseurs mais résiste à la

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

désactivation à la vapeur, de sorte que l'activité à l'équilibre dans les unités de catalyseur en circulation est comparable à celle des autres catalyseurs. La stabilité élevée vis-à-vis de la vapeur peut être attribuée à la teneur élevée en alumine.

Tableau IV.3 : Effets de la chaleur et de la vapeur sur l'activité et la sélectivité.

	Catalyst		
	Silica-magnesia	Activated clay	Silica-alumina
After 4 hr. dry air at 1000°F			
Relative activity	112	69	141
Carbon factor	1.1	1.3	1.2
Gas factor	1.0	1.2	1.1
After 3 hr. Steam at 1000°F. and 1 atm			
Relative activity	101	64	128
Carbon factor	1.0	1.1	0.8
Gas factor	0.9	1.1	1.0
After 16 hr. Steam at 1200°F. and 1 atm			
Relative activity	107	36	40
Carbon factor	0.8	1.4	0.5
Gas factor	0.8	1.4	0.8
Max. calcination temp. In dry air without drastic loss of activity	1400	1400	1600

IV.6.3.2. Vieillesse anormal :

Le vieillissement anormal est généralement causé par trois classes de poisons ont été rencontrées dans les opérations commerciales de craquage catalytique ; métaux, composés soufrés et composés azotés.

Tous les trois diminuent l'activité effective du catalyseur. L'empoisonnement aux métaux et l'empoisonnement au soufre entraînent une perte de rendement en essence, une augmentation des rendements en coke et en gaz et une diminution de la densité du gaz. La diminution de la densité du gaz est une indication sensible et est souvent apparente avant que d'autres symptômes d'empoisonnement ne soient détectés. L'empoisonnement à l'azote entraîne également une altération de la distribution du produit, en particulier une augmentation du rendement en coke, mais la densité du gaz reste normale.

IV.6.3.2.1. Empoisonnement aux métaux :

Les poisons métalliques les plus couramment rencontrés sont le fer, le nickel, le vanadium et le cuivre. Ces poisons, ou contaminants, peuvent provenir du métal ou du matériau réfractaire de l'unité de craquage (notamment dans le cas des unités à lit mobile et fluide) ou de la charge. L'effet d'empoisonnement du fer est si prononcé que les grandeurs absolues des rendements en coke et en gaz augmentent malgré une diminution considérable de la

conversion. Des expériences similaires avec d'autres métaux ont montré que le nickel et le cuivre sont beaucoup plus efficaces que le fer pour provoquer une perte de sélectivité, tandis que le vanadium semble être un peu moins nocif que le fer.

L'action d'empoisonnement des métaux lourds est en accord avec leurs tendances connues à décomposer les hydrocarbures, aux températures de craquage, en carbone et en hydrogène.

Des sels de certains autres métaux, tels que le sodium, peuvent être entraînés avec la charge et provoquer une désactivation accélérée du catalyseur. Ces contaminants, cependant, n'altèrent pas nécessairement la distribution du produit.

IV.6.3.2.2. Empoisonnement au soufre :

Un vieillissement anormal dû aux composés soufrés n'est généralement rencontré qu'avec un catalyseur à base d'argile activée. Il est intéressant de noter que le thiophène et ses homologues ont peu d'effet, alors que le H₂S et les sulfures organiques provoquent une détérioration rapide. Ce fait suggère que le H₂S est le poison actif, car les mercaptans et les sulfures sont largement décomposés par le craquage catalytique, alors que le thiophène ne l'est pas. L'utilisation de grandes quantités de vapeur est également efficace pour améliorer la sélectivité du catalyseur à base d'argile activée une fois qu'il est devenu empoisonné au soufre.

IV.6.3.2.3. Empoisonnement à l'azote :

L'empoisonnement à l'azote des catalyseurs de craquage a été observé avec des charges d'alimentation contenant moins de 0,1 % d'azote. La diminution de l'activité effective due aux poisons azotés se produit avec la silice-alumine synthétique ainsi qu'avec le catalyseur à base d'argile activée, d'autres types de catalyseurs de craquage seraient vraisemblablement affectés d'une manière similaire.

Les composés azotés diffèrent largement dans leur efficacité en tant que poisons. L'ammoniac et les amines aliphatiques ont relativement peu d'effet, alors que certains composés azotés hétérocycliques tels que la quinoléine et l'acridine sont extrêmement efficaces. L'intensité de l'intoxication est plus élevée avec les composés azotés hétérocycliques plus basiques et, à basicité égale, dans les eaux de poids moléculaire du composé.

En raison de l'élimination des poisons azotés par le catalyseur, le gazole catalytique produit à partir de charges riches en azote peut présenter des caractéristiques de craquage tout aussi favorables que la charge fraîche. L'empoisonnement peut, bien entendu, être totalement évité par l'élimination sélective des composés azotés de l'alimentation.

IV.7. Méthodes d'analyse des propriétés des catalyseurs :

Les méthodes d'essai des catalyseurs de craquage catalytique font référence à leurs caractéristiques physico-mécaniques et à celles directement liées à la sélectivité et à l'activité. Les caractéristiques physico-mécaniques, dont la plupart sont communes aux d'autres catalyseurs, présentent certains aspects propres aux réactions catalysées, mais surtout au procédé en lit fluidisé avec transport continu du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur. Dans ce qui suit, seules les méthodes d'essai normalisées spécifiques seront examinées.

IV.7.1. La résistance à l'usure:

Ceci détermine dans une large mesure la quantité de catalyseur frais qui doit être ajoutée (appoint). Elle est liée à la poussière de catalyseur qui sort du système et influence la fluidisation en modifiant la répartition dimensionnelle du catalyseur contenu dans le système réactionnel. Généralement, la résistance à l'attrition diminue avec l'augmentation de la teneur en zéolithe, elle atteint un maximum d'environ 35 %. Une diminution de la taille des cristaux de zéolithe et leur bonne dispersion au sein de la matrice améliore la résistance à l'attrition.

L'analyse quantitative de la résistance à l'attrition est déterminée par la méthode ASTM D-4058. Il existe également d'autres méthodes fréquemment utilisées recommandées par les fabricants de catalyseurs.

IV.7.2. Distribution de la taille des pores :

Ceci a une grande importance pour des performances du catalyseur et doit être corrélé à la nature de la charge. La détermination de la distribution de la taille des pores, est basée sur les méthodes usuelles de mesure des isothermes d'adsorption :

- L'adsorption d'azote est utilisée pour les pores de diamètre de 200-600°A (ASTM D-4222 et D-4641) et
- par pénétration de mercure pour pores de 600 à 20 000 °A (ASTM D-4284).

La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode BET, qui mesure l'isotherme d'adsorption de l'azote (ASTM D -3663).

IV.7.3. Distribution granulométrique :

La distribution granulométrique joue un rôle important dans les procédés en lit fluidisé utilisant exclusivement des catalyseurs microsphériques de tailles comprises entre 60 et 80 μm , les particules de diamètre inférieur à 40 μm et surtout inférieur à 20 μm ne sont pas retenues par la plupart des systèmes cycloniques. Celles au-dessus de 140 μm peuvent entraîner des difficultés de fluidisation. Pour la caractérisation granulométrique, on utilise le criblage à travers des tamis standards ainsi que les méthodes (ASTM D-4438) et (ASTM D-4464).

IV.7.4. Stabilité thermique et hydrothermique :

La stabilité du catalyseur fait également l'objet de tests spécifiques, consistant en un traitement thermique et hydrothermique à différentes sévérités. Le traitement est suivi de la détermination de caractéristiques physiques spécifiques (structure cristalline par les techniques utilisant les rayons X, surface spécifique et distribution de la taille des pores) qui sont comparées aux propriétés respectives avant le traitement. Pour les catalyseurs frais, la désactivation du catalyseur à la vapeur est décrite dans la norme ASTM D-4463.

IV.7.5. Indices d'activité et de sélectivité :

Depuis 1940, lorsque la première méthode d'essai de l'activité des catalyseurs de craquage catalytique est apparue, toutes les autres méthodes d'essai standard ont progressé parallèlement à l'évolution de la technologie de craquage catalytique. Les procédés en lit fluidisé nécessitent des méthodes spécifiques. Les applications les plus courantes utilisent de faibles quantités de catalyseur : le test de micro-activité (MAT) et le craquage microcatalytique (MCC) aux États-Unis. En Russie et dans les nouvelles républiques du Caucase, la méthode OCT 38.01161-78 est favorisée.

Les méthodes diffèrent par la quantité de catalyseur utilisée pour les tests : 5 g dans les méthodes MAT et OCT et entre 4 et 20 g dans la méthode MCC. Les méthodes diffèrent également par la durée, la quantité et la nature de l'alimentation, et par la température de réaction : 482°C dans la méthode MAT, 510°C dans la méthode MCC, et variant entre 494-518°C dans la méthode OCT. Les résultats des études comparant les méthodes MAT et OCT ont privilégié l'utilisation de la méthode MAT, qui est la méthode normalisée ASTM 3907-92. Cette méthode fait référence au test des catalyseurs à l'équilibre ou des catalyseurs frais traités par stripping à la vapeur en laboratoire avant d'effectuer le test. Ce mode opératoire corrèle les résultats de l'essai avec des mesures identiques sur catalyseur frais et, ce qui est plus important, corrèle avec les résultats obtenus dans les unités industrielles. L'analyse de ces problèmes a conduit à une série de recommandations pour l'amélioration des conditions de stripping des catalyseurs frais, l'augmentation de la température pour l'essai MAT de 482 à 515°C, l'augmentation de la vitesse d'alimentation, etc., visant à amener la des conditions d'essai plus proches de celles rencontrées en exploitation commerciale.

Puisque l'indice d'activité définit la conversion totale, ce qui n'est pas suffisant pour estimer les performances du catalyseur, on utilise également le terme "sélectivité" qui définit la proportion d'un produit déterminé (généralement l'essence et la fraction C₄) obtenu à une conversion donnée. Habituellement, pour définir la sélectivité, les rendements en tous produits sont donnés (y compris les gaz et le coke) permettant une évaluation complète des performances du catalyseur.

Le terme « indice de sélectivité » qui est utilisé occasionnellement, représente le rapport de l'essence ou de l'essence + la fraction C₄, à la conversion totale.

IV.8. Catalyseurs pour le craquage des résidus :

L'incorporation dans les charges jusqu'à 20 % de fractions résiduelles ne nécessite aucune modification des unités ; elle était pratiquée aux États-Unis depuis 1988 dans 40 % des unités de craquage catalytique.

L'inclusion de résidus dans l'alimentation des craqueurs catalytiques rend nécessaire l'utilisation de catalyseurs capables de gérer la teneur accrue en métal et les plus grandes tailles des molécules dans l'alimentation. Ainsi, les fractions avec des températures d'ébullition supérieures à 540°C contiennent des molécules avec plus de 35 atomes de carbone et des tailles allant de 10 à 25 Å. Les résidus sous vide contiennent des molécules de masses moléculaires comprises entre 1 000 et 100 000, dont les tailles varient entre 25 et 150 Å.

Ces dimensions nécessitent que la matrice utilisée pour la préparation des catalyseurs de craquage des résidus présente une certaine structure et répartition des pores, ainsi qu'un rapport adéquat entre l'activité catalytique de la matrice et celle de la zéolithe.

Afin de bien comprendre les enjeux ici en jeu, il faut tenir compte du fait que les molécules de diamètres cinétiques supérieurs à ceux des orifices des pores ne peuvent pas pénétrer dans les pores de la zéolithe. Les composés contenus dans les gazoles sous vide ou dans les résidus, à l'exception des n-alcanes, ou des i -alcanes faiblement ramifiés, ne peuvent être craqués sur les sites actifs au sein de la zéolithe, mais uniquement sur les sites actifs de la matrice.

Les produits issus du craquage de première étape sur les centres actifs de la matrice peuvent pénétrer dans les pores de la zéolithe, où se poursuit le craquage et se forme de l'essence.

La fissuration sur les sites actifs de la matrice ne doit pas dépasser la conversion nécessaire à la formation de produits ayant des dimensions leur permettant de pénétrer à l'intérieur des pores de la zéolithe. Ici, le craquage se poursuivra dans des conditions de sélectivité de forme, assurées par les pores de la zéolithe Y. Les catalyseurs utilisés dans le craquage des fractions résiduelles doivent présenter un certain rapport optimal entre l'activité catalytique de la zéolithe et celle de la matrice. En première approximation, cela peut être exprimé par le rapport des surfaces spécifiques respectives. Une diminution de ce rapport, qui signifie une activité trop élevée de la matrice, conduit à l'augmentation de la conversion en gaz secs (H₂, C₁, C₂) et en coke. Un autre problème aussi important, est la distribution des tailles de pores de la matrice. La matrice doit posséder :

- Des larges pores avec des diamètres supérieurs à 100Å. Ils permettent la diffusion de composants de masse moléculaire élevée, qui restent liquides aux températures de réaction. Les sites acides sur les parois de ces pores doivent posséder une faible activité catalytique pour la limitation de la conversion jusqu'aux gaz et coke.
- Pores de taille moyenne, avec des diamètres compris entre 30 et 100Å. Ces pores ont une activité catalytique plus prononcée. Leur rôle est de réaliser le craquage de premier passage des composants lourds, notamment des naphthènes et des cycles aromatiques.

- Les pores de petites tailles inférieures à 20\AA ont l'activité catalytique la plus prononcée. Leur rôle est de craquer les composants légers possédant des structures alcanes prédominantes mais ne pouvant pénétrer à travers les orifices des particules de zéolithe.

Les rapports dans lesquels les trois types de pores doivent être présents dépendent du rapport entre les différentes coupes incorporées dans la charge et de la composition chimique de la charge.

La teneur élevée en vanadium et en nickel des charges d'origine résiduelle est particulièrement préoccupante. Ces métaux sont retenus par la matrice afin d'éviter leur pénétration à l'intérieur de la zéolithe.

Le vanadium est capté par les composés de l'étain, par les titanates de baryum et de strontium et par l'oxyde de magnésium, substances qui, dans la plupart des cas, reposent sur des particules inertes. La passivation du vanadium se fait au moyen de composés d'antimoine ou de bismuth supportés sur les catalyseurs ou introduits dans la charge.

La réduction des oxydes de soufre est réalisée au moyen de cérium ou de terres rares qui peuvent être incorporés dans le catalyseur, peuvent former des particules distinctes, ou peuvent être supportés sur alumine par le spinelle $(\text{Mg Fe})\text{O}(\text{Al}_2\text{Fe})_2\text{O}_3$ ou par du cérium supporté sur le spinelle.

Les catalyseurs utilisés pour la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone lors de la régénération utilisent du platine ou du palladium supporté sur alumine ou alumine, qui peuvent être ajoutés directement au catalyseur, à raison de 5 ppm. Il faut mentionner que l'utilisation de l'antimoine comme agent de passivation du vanadium diminue l'efficacité du platine et nécessite une augmentation de sa concentration. Ces mesures de protection sont similaires à celles décrites précédemment pour le craquage des distillats.

IV.9. Additifs :

IV.9.1. Promoteur de combustion de CO :

La plupart des unités FCC utilisent un promoteur de CO pour aider à la combustion du CO en CO_2 dans le régénérateur. Le promoteur de CO est ajouté pour accélérer la combustion du CO dans la phase dense du régénérateur et pour minimiser les excursions de température plus élevées qui se produisent en raison de la postcombustion dans la phase diluée et à travers les cyclones.

Le promoteur de CO améliore la combustion uniforme du coke, en particulier s'il y a une répartition inégale du catalyseur utilisé dans le régénérateur en contact avec l'air de combustion. Les régénérateurs fonctionnant en mode de combustion complète ou partielle peuvent souvent profiter des avantages d'un promoteur de CO.

Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

Actuellement, le promoteur de CO le plus efficace est celui qui utilise le platine comme ingrédient actif. Le platine, dans la gamme de concentration de 300 ppm à 800 ppm, est typiquement dispersé sur un support.

Malheureusement, les promoteurs de CO à base de platine provoquent une augmentation de la concentration de NO_x dans les gaz de combustion du régénérateur. Pour cette raison, dans le cadre d'un décret de consentement, de nombreux raffineurs aux États-Unis ajoutent des promoteurs de CO non à base de platine.

Dans certaines unités, un promoteur de CO est ajouté au régénérateur deux à trois fois par jour, normalement à raison de 1,36 à 2,27 kg de promoteur de CO par tonne de catalyseur frais. Dans d'autres unités FCC, le promoteur de CO n'est ajouté que si la phase diluée du régénérateur et/ou les températures des gaz de combustion dépassent la limite fixée par la raffinerie. L'ajout d'un promoteur de CO augmente souvent l'oxygène dans les fumées, et permet ainsi à l'unité d'augmenter le débit d'alimentation et/ou la conversion. Lors des démarrages de l'unité et avant l'injection d'huile au chalumeau, l'utilisation d'un promoteur de CO permet d'améliorer la stabilité de l'opération de régénération du catalyseur.

La réaction de combustion du CO est en concurrence avec la réaction de combustion du carbone pour l'oxygène disponible. Dans le mode de combustion complète de la régénération du catalyseur, la combustion du CO en CO₂ augmentera également les émissions de NO_x. Ceci est largement dû à l'oxydation d'intermédiaires tels que l'ammoniac et les gaz de cyanure en oxyde d'azote (NO). Pour les régénérateurs fonctionnant en combustion partielle, l'utilisation d'un promoteur de CO à base de platine peut ne pas avoir d'impact sur la production de NO_x et, dans certains cas, pourrait en fait réduire les émissions de NO_x de la cheminée de la chaudière à CO.

IV.9.2. Additif SO_x :

Le coke du catalyseur utilisé entrant dans le régénérateur contient des composés soufrés. Dans le régénérateur, le soufre contenu dans le coke est converti en SO₂ et SO₃. Dans la plupart des régénérateurs FCC, plus de 95 % du SO_x est du SO₂, le reste étant du SO₃. Le SO_x quitte le régénérateur avec les gaz de combustion et est finalement rejeté dans l'atmosphère.

Il existe trois méthodes courantes pour la réduction des SO_x. Il s'agit de l'épuration des gaz de combustion, de la désulfuration de la matière première et de l'additif SO_x. L'utilisation d'un additif SO_x est souvent l'alternative la plus rentable, ce qui est l'approche pratiquée par certains raffineurs. L'additif SO_x est une poudre de microsphères qui est ajoutée directement au régénérateur. Ses trois (3) principaux ingrédients actifs sont l'oxyde de magnésium, l'oxyde de cérium et l'oxyde de vanadium. L'oxyde de cérium, et dans une moindre mesure l'oxyde de vanadium, favorisent l'oxydation du SO₂ en SO₃ dans le régénérateur. L'oxyde de magnésium est chimiquement lié au SO₃ dans le régénérateur. Cette espèce de sulfate stable est transportée avec le catalyseur en circulation vers la colonne montante, où elle est réduite ou « régénérée » par de l'hydrogène ou de l'eau pour produire du H₂S et de l'oxyde métallique. L'oxyde de vanadium contribue à cette réaction.

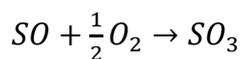
Chapitre IV : les différents types de catalyseurs utilisés

Les unités qui utilisent des additifs réducteurs de SO₂ ont fréquemment un taux d'utilisation très variable, car les ajouts sont continuellement ajustés pour maintenir les émissions de cheminée en dessous de la limite souhaitée. Les taux d'addition typiques se situent entre 5 % et 10 % du taux d'addition de catalyseur frais, bien que certaines unités fonctionnent en routine jusqu'à 20 %.

Lors de l'analyse des propriétés du catalyseur en circulation, il faut reconnaître qu'une partie du vanadium et du magnésium ne provient pas de la charge de FCC, et qu'une partie des concentrations en terres rares est également dérivée du cérium dans l'additif.

Pour obtenir la plus grande efficacité de l'additif SO_x, il est important que :

- Un excès d'oxygène soit disponible pour favoriser la réaction du SO₂ au SO₃
- Une distribution uniforme de l'air et du catalyseur dans le régénérateur
- Concentration suffisante d'oxydes de magnésium, de cérium et de vanadium dans l'additif
- La température du régénérateur soit plus basse ; une température plus basse favorise



- L'agent de capture doit être physiquement compatible avec le catalyseur FCC et être facilement régénéré dans la colonne montante et la strip-teaseuse
- Le fonctionnement du stripper du réacteur doit être aussi efficace que possible. L'efficacité du décapant est très importante pour permettre la libération de sulfate et la formation de H₂S

Étant donné que la plupart des régénérateurs fonctionnant en mode de combustion complète ont généralement une teneur en oxygène excédentaire de 1 à 3 %, l'efficacité de capture de l'additif SO_x est plus élevée en combustion complète que dans les unités à combustion partielle. La faible pression partielle moyenne d'oxygène dans les unités à combustion partielle a deux effets qui limitent l'efficacité des additifs SO_x :

- (1) La faible disponibilité en oxygène signifie que plus d'additifs sont nécessaires pour atteindre le même niveau de réduction des SO_x (par rapport à une combustion complète), et
- (2) il existe une limite supérieure fondamentale à la quantité de SO_x pouvant être éliminée. En effet, une partie du S est brûlée en COS plutôt qu'en SO_x, et ce COS est « inaccessible » aux additifs SO_x d'aujourd'hui. Tout COS qui quitte le régénérateur est automatiquement brûlé en SO₂ dans la chaudière à CO.

Étant donné qu'une partie de la formulation de l'additif SO_x consiste en un catalyseur d'oxydation (Ce), il est important de sélectionner la qualité appropriée de ces additifs pour les unités à combustion partielle afin d'éviter un emballement du carbone.

IV.9.3. Additif NO_x :

Dans les régénérateurs à combustion partielle « traditionnels », les NO_x dans les fumées du régénérateur sont pratiquement inexistantes (moins de 15 ppm). Au lieu de cela, des précurseurs de NO_x tels que NH₃ et HCN sont présents. L'excès d'oxygène des fumées, l'efficacité du mélange de l'air et du catalyseur dans le régénérateur et le type de promoteur de CO sont les trois (3) paramètres importants ayant un impact sur les émissions de NO_x. Les fournisseurs de catalyseurs et d'additifs FCC proposent divers additifs de catalyseurs réduisant les NO_x qui sont conçus pour réduire les émissions de NO_x dans les régénérateurs à combustion complète. Certains de ces additifs utilisent des catalyseurs à base de cuivre, de zinc et/ou de terres rares pour réduire les NO_x dans le régénérateur. Le succès de leurs applications a été mitigé. L'additif à base de cuivre augmente le rendement en hydrogène du gaz d'échappement de l'absorbeur.

IV.9.4. Additif ZSM-5 :

La ZSM-5 est la zéolite sélective de forme exclusive de Mobil Oil qui a une structure de pores différente de celle de la zéolite Y. La taille des pores de la ZSM 5 est inférieure à celle de la zéolithe Y (5,1°A à 5,6°A vs. 8°A à 9°A). De plus, la disposition des pores de la ZSM-5 est différente de celle de la zéolithe Y. La sélectivité de forme de la ZSM-5 permet un craquage préférentiel des paraffines normales à longue chaîne et à faible indice d'octane, ainsi que de certaines oléfines, dans la coupe essence. L'additif ZSM-5 est ajouté à l'unité pour augmenter l'indice d'octane de l'essence et augmenter les rendements en oléfines légères. ZSM-5 y parvient en valorisant les composants à faible indice d'octane dans la plage d'ébullition de l'essence (C₇ à C₁₀) en oléfines légères (C₃, C₄, C₅), ainsi qu'en isomérisant les oléfines linéaires à faible indice d'octane en oléfines ramifiées à indice d'octane élevé.

La ZSM-5 inhibe l'hydrogénation des paraffines en craquant les oléfines C₇₊. La teneur en aromatiques de l'essence augmente également avec l'utilisation de l'additif ZSM-5. Étant donné que le ZSM-5 craque les oléfines de la plage d'ébullition de l'essence, ces additifs sont généralement plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec des systèmes catalytiques à faible teneur en terres rares, qui ont de faibles taux de réactions de transfert d'hydrogène.

L'efficacité du ZSM-5 dépend de plusieurs variables. Le réacteur qui traitent des matières premières hautement paraffiniques et ont un indice d'octane de base inférieur bénéficieront des plus grands avantages de l'utilisation de ZSM-5. Le ZSM 5 aura un effet moindre sur l'amélioration de l'indice d'octane de l'essence dans les unités qui traitent la charge naphténiqne ou fonctionnent à un niveau de conversion élevé.

Lors de l'utilisation du ZSM-5, il existe un compromis presque égal entre le volume d'essence FCC et le rendement en GPL. Pour une augmentation d'un chiffre de l'octane de recherche de l'essence FCC, il y a une diminution de 1 % en volume à 1,5 % en volume de l'essence et une augmentation presque correspondante du GPL. Cela dépend à nouveau de la qualité de

l'alimentation, des paramètres de fonctionnement et de l'indice d'octane de base. La décision d'ajouter la ZSM-5 dépend des objectifs et des contraintes de l'unité. L'application ZSM-5 augmentera la charge sur le compresseur de gaz humide, l'usine à gaz FCC et d'autres unités en aval. À moins d'exploiter un FCC dédié au propylène, la plupart des raffineurs qui ajoutent du ZSM-5 le font sur une base saisonnière, encore une fois en fonction de leurs besoins en octane et des limitations de l'unité.

La concentration de l'additif ZSM-5 doit être supérieure à 1% de l'inventaire du catalyseur pour voir une augmentation notable de l'octane. Une augmentation d'octane d'un (1) indice d'octane de recherche (RON) nécessitera généralement un additif ZSM-5 de 2 % à 5 % dans l'inventaire. Il convient de noter que la bonne façon de citer le pourcentage doit être par la concentration de ZSM-5 ou la teneur en cristaux, plutôt que l'additif total, car l'activité et le taux d'attrition peuvent varier d'un fournisseur à l'autre. Il existe de nouvelles générations d'additifs ZSM-5 qui ont presque deux fois l'activité des additifs précédents.

IV.10. Conclusion :

L'introduction de la zéolite dans le catalyseur FCC au début des années 1960 a été l'un des développements les plus importants dans le domaine du craquage catalytique. La zéolite a considérablement amélioré la sélectivité du catalyseur, entraînant des rendements en essence plus élevés et permettant indirectement aux raffineurs de traiter plus de charge dans l'unité. Ces dernières années, une nouvelle génération extrêmement efficace de catalyseurs de craquage dits « sans liant » d'Engelgard (par exemple la marque DSR-840) a été développée et largement introduite. Selon cette technologie, la synthèse de la zéolithe est réalisée directement dans les pores du support sans utilisation de liant. Une caractéristique de ces catalyseurs est leur densité apparente très élevée (0,92-0,96 g/ml), qui assure un fonctionnement efficace des cyclones, une fluidisation stable, une vitesse de circulation contrôlée et un transfert d'une grande quantité de chaleur du régénérateur vers le réacteur.

Chapitre 5 :

Mécanisme réactionnel

V.1. Introduction :

Une série complexe de réactions a lieu lorsque des molécules de la matière première entrent en contact avec un catalyseur à 650 °C - 760 °C. La distribution des produits dépend de nombreux facteurs, y compris la nature et la force des sites acides du catalyseur. Bien que la plupart des réactions de craquage soient catalytiques, des réactions de craquage thermique se produisent également. Les réactions de craquage thermique sont causées par la sévérité du craquage, la qualité de la charge d'alimentation, les propriétés du catalyseur, le contact non idéal de l'huile et du catalyseur dans le fond de la colonne montante, et le long temps de séjour dans le boîtier du réacteur.

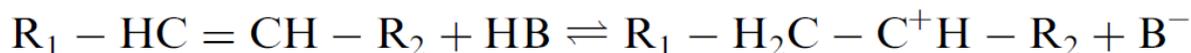
Le mécanisme réactionnel de craquage catalytique est de type cationique, et se fait par le moyen des carbocations formés sur la surface de catalyseur. Il ya deux types de carbocation ;

- L'ion carbénium (méthylum) CH_3^+
- L'ion carbonium (le méthanium) CH_5^+

Pendant l'initiation, le carbocation peut être formé dans quatre cas :

(1) L'addition d'un cation à une molécule insaturée et la formation d'un ion carbénium :

Cette réaction se déroule par l'adsorption d'une oléfine sur le site de Brönsted sur la surface de catalyseur, les ions formés restent adsorbés sur le site acide :



Cette interaction peut aussi avoir lieu entre une molécule aromatique et le site acide de Brönsted :



La formation des carbocations par cette voie est la réaction la plus rapide dans le mécanisme par rapport aux autres voies qui sont mentionnées au-dessous.

Si les oléfines ne sont présentes dans la charge, elles vont être formées par craquage thermique ce qui normal dans les conditions opératoires.

(2) La génération d'un ion carbénium par l'extraction d'un ion hydrure à l'aide d'un site de Lewis :

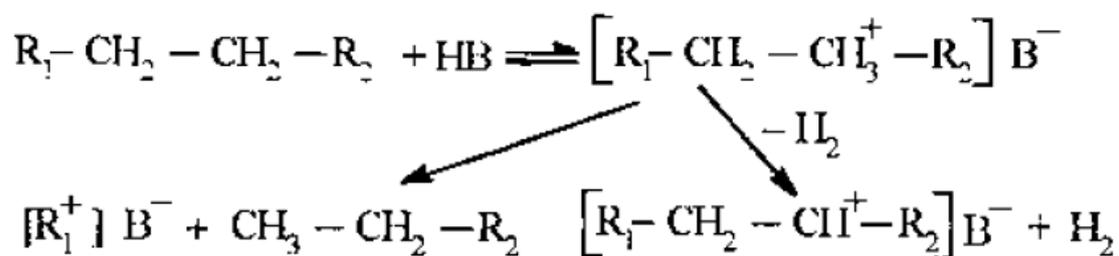
Dans ce cas aussi l'ion formé reste adsorbé sur la surface de catalyseur



Le site de Brönsted et le site de Lewis se trouvent les deux sur la surface de catalyseur, il était donc accepté que l'ion carbénium se forme par adsorption d'une oléfine sur l'un de ces sites.

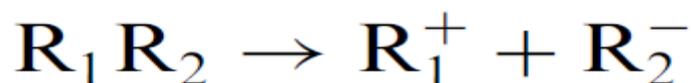
(3) La formation intermédiaire des ions carbonium :

Ce mécanisme était proposé par Haag et Dessau en 1984. La réaction se déroule par la formation d'un ion carbonium qui se dissocie pour donner des oléfines inférieures et les ions carbénium. Les ions carbonium peuvent aussi se transformer en ion carbénium par la libération d'une molécule d'hydrogène :



(4) Décomposition hétérolytique :

Cette réaction est analogue à la réaction d'initiation des réactions de craquage thermique, mais dans cette réaction les fragments formés sont chargés :



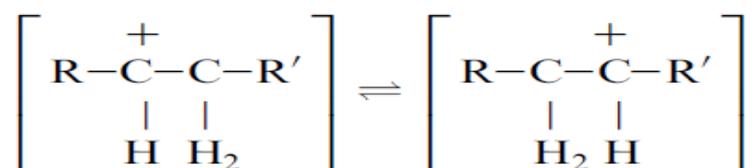
La décomposition hétérolytique se déroule dans la phase liquide, elle n'est pas probable d'avoir lieu dans le craquage catalytique où les carbocations sont le résultat d'une adsorption sur les sites de catalyseur.

Pendant la propagation les espèces formées au niveau de l'étape d'initiation réagissent avec la matière première, les réactions qui suivent la formation des carbocations adsorbés sont :

- Isomérisation.
- La transformation de l'ion hydruure.
- Clivage de la liaison C-C.
- La combinaison des deux dernières réactions confère au processus le caractère de décomposition de la chaîne.
- Les carbocations conduisent aussi à la formation de coke par des réactions de polymérisation, cyclisation, etc.

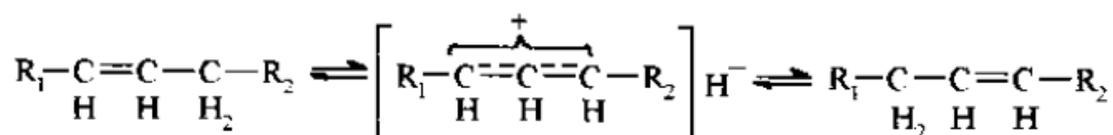
(1) Isomérisation de charge :

La migration de la charge s'accompagne par la migration d'un atome d'hydrogène dans le sens opposé :



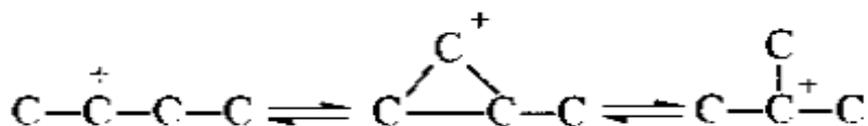
Pour des raisons de stabilité, cette réaction s'effectue dans le sens de la formation d'un ion secondaire à partir d'un ion primaire et/ou du transfert de la charge électrique vers le milieu de la molécule.

Similaire à la réaction de transfert de charge au dessus est celle du transfert de double liaison, qui implique également une migration d'un atome d'hydrogène. Cette réaction s'explique par la formation d'un composé intermédiaire absorbé sur le catalyseur :

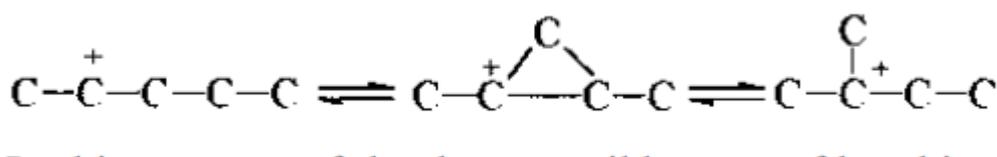


(2) Isomérisation du squelette :

L'isomérisation du squelette conduit à la conversion d'un ion secondaire en ion tertiaire ou, pour les hydrocarbures possédant au moins 6 atomes de carbone, à la migration du groupe latéral méthyle le long de la chaîne. Ce mécanisme est justifié par le fait que les molécules formées sont plus stables.



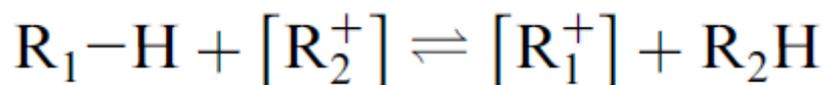
En fait, bien que l'une des trois liaisons carbone-carbone du cycle puisse se rompre, une seule d'entre elles conduit à la formation de l'ion isobutyle. Pour l'ion amyle, le mécanisme est :



Dans ce cas, deux des trois manières possibles de rompre le cycle conduisent à une isostructure. Ceci est une explication partielle de l'isomérisation plus facile du n-pentane par rapport au n-butane.

(3) Transfert d'ions d'hydrure

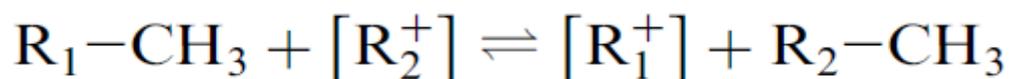
Ce transfert est illustré par la réaction :



Dans laquelle, un ion initialement adsorbé sur le site actif interagit avec une molécule en phase gaz/liquide ou avec une molécule adsorbée physiquement, en extrayant ainsi un ion hydrure et s'échappant en phase gaz/liquide. Le site actif retient un ion de la molécule qui a perdu l'hydrure.

Cette réaction est très importante, car elle est responsable du caractère de réaction en chaîne du processus.

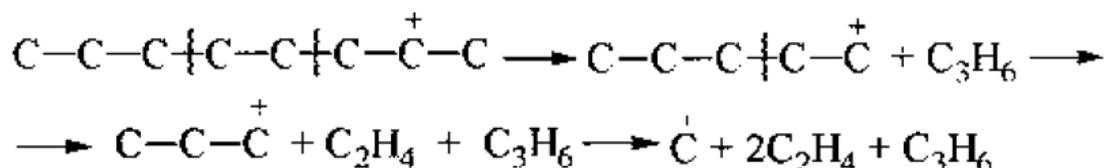
Le transfert similaire d'un groupe alkyle, qui peut être exprimé par la réaction :



(4) La rupture des liens carbone-carbone :

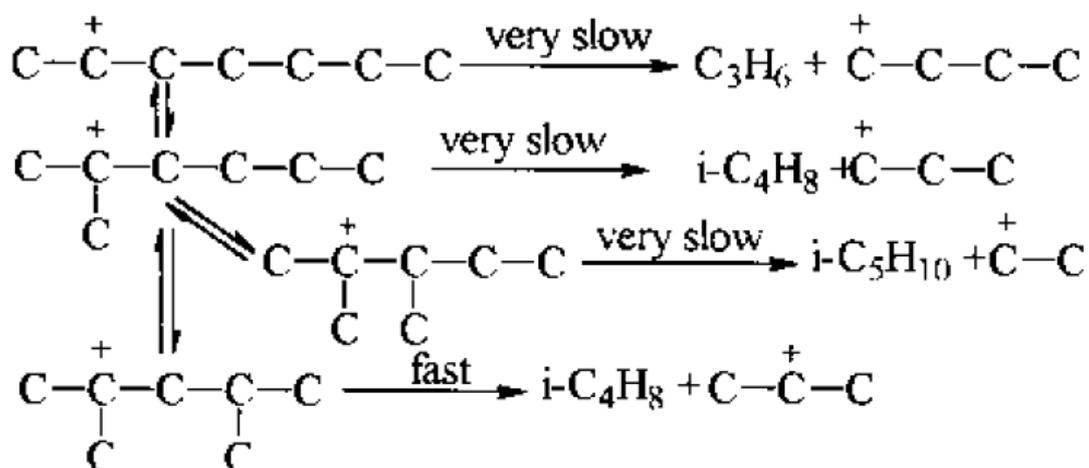
Comme dans la décomposition thermique et pour des raisons similaires, les ions carbénium subissent une rupture des liaisons C-C en position β . Les différences entre le mécanisme de décomposition sur catalyseurs acides et la décomposition thermique sont la conséquence des différences entre les valeurs d'énergie libre des ions carbénium et celles des radicaux. Les énergies de formations des ions méthyl et éthyl sont beaucoup plus élevés que ceux des ions à un nombre de carbone supérieur. Cette différence est beaucoup plus faible dans le mécanisme radicalaire. Donc la réaction de scission en position β est plus rapide dans le mécanisme cationique et la formation de la fraction C₃-C₄ est favorisée.

A titre d'illustration, la décomposition de l'ion sec-octyle est considérée :



La seconde différence entre le comportement des radicaux libres et celui des carbocations est la conséquence de très fortes différences entre les chaleurs de formation des ions primaires, secondaires et tertiaires. Ces différences, compte tenu des chaleurs d'adsorption, sont estimées à : 42 kJ/mole entre l'ion tertiaire et l'ion secondaire et à 105 kJ/mole entre l'ion secondaire et l'ion primaire. Pour les radicaux libres, ces différences sont minimales. A titre d'exemple, pour le radical butyle il n'y a pas de différence entre les radicaux libres tertiaires et secondaires. La différence entre les radicaux primaires et secondaires n'est que de 5,4 kJ/mole.

En conséquence, les scissions position β qui conduisent à la formation d'ions primaires auront lieu à des vitesses faibles, bien inférieures à celles des isomérisations de charge ou de squelette. Dans le cas de molécules avec un plus grand nombre d'atomes de carbone, des isomérisations répétées peuvent avoir lieu, de sorte que la scission qui se produira générera un ion secondaire. Les considérations ci-dessus peuvent être illustrées par le schéma suivant pour l'isomérisation et la décomposition de l'ion heptyle :

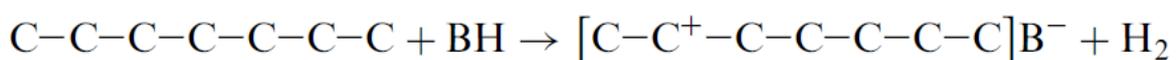


La conséquence pratique importante de l'isomérisation répétée des alcanes suivie de leur décomposition est le caractère iso alcanique prononcé des essences, qui leur confère un indice d'octane élevé et la prédominance de la structure iso dans la coupe C₄.

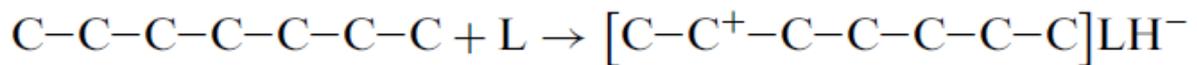
En conclusion, la décomposition des ions adsorbés sur les sites actifs du catalyseur et leur interaction avec des molécules non adsorbées conduit à un enchaînement de réactions successives, selon le schéma suivant, écrit pour le n-heptane.

V.2. Le mécanisme :

V.2.1. Initiation en chaîne sur un centre de Bronsted :



Ou sur un site Lewis :



Naturellement, toutes les autres structures ioniques possibles, en particulier les secondaires, seront formées.

V.2.2. Propagation en chaîne par isomérisation et b-scissions :

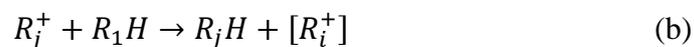
L'ion 2-heptyle ainsi formé va subir des réactions d'isomérisation et de décomposition représentées par le schéma donné ci-dessus pour. Les ions 3- et 4-heptyle formés par la réaction d'initiation subiront des réactions similaires, mais conduisant à la formation d'autres espèces finales.

Par généralisation on peut écrire :



Où $[R_i^+]$ représente les espèces des ions heptyl adsorbées sur le catalyseur ; $[R_j^+]$ représente les ions à bas poids moléculaire qui restent adsorbées sur la surface du catalyseur.

Par le transfert de l'ion hydrure, les ions heptyle seront reconstitués :



Où : R_1H est la molécule de n-heptane.

Les réactions (a) et (b) seront répétées, donnant un caractère en chaîne au processus de décomposition.

V.2.3. Rupture de la chaîne :

Dans le cas du craquage catalytique s'opère suite à un blocage progressif des sites actifs par la forte adsorption d'ions de masse moléculaire élevée, généralement produits par des réactions de polymérisation, cyclisation, déshydrogénation et condensation. Ces ions ne sont pas capables d'accepter le transfert de l'ion hydrure (réaction b), en raison de forces d'attraction très fortes vers le site actif. Par conséquent, ils ne sont pas désorbés de la surface du catalyseur.

V.3. Craquage catalytique des classes des hydrocarbures :

V.3.1. Alcanes :

La réactivité des n-alcanes augmente et l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. En conséquence, la conversion augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. La réactivité augmente également avec le degré de ramification. Ceci s'explique facilement par le fait que les ions tertiaires se forment plus facilement que les ions secondaires.

La vitesse d'isomérisation squelettique plus élevée que celle de décomposition et le fait que les ions carbénium se forment de préférence au niveau des atomes de carbone tertiaires, conduisent au caractère iso-alcane des produits de réaction. Ceci est vrai aussi bien pour la fraction C₄ que pour les fractions naphta auxquelles le caractère iso-alcane confère un indice d'octane élevé. Concernant la composition des gaz, les chaleurs de formation plus élevées des ions méthyle et éthyle ont pour conséquence la prévalence des hydrocarbures C₃ et C₄ dans les gaz.

V.3.2. Alcènes :

Les alcènes forment des ions carbénium plus facilement que les alcanes par adsorption sur un site de Bronsted avec ajout d'un proton. Le résultat pratique est qu'ils présentent un taux de fissuration plus élevé que les alcanes, le processus suivant les mêmes règles générales. Les alcènes s'adsorbent à la surface du catalyseur, car les ions carbénium peuvent interagir avec les alcènes en phase vapeur ou avec ceux physiquement adsorbés à la surface du catalyseur, générant des alcènes de masse moléculaire élevée. Leur participation par cyclisation, aromatisation et interactions avec les hydrocarbures cycliques de la phase vapeur à la formation de coke à la surface du catalyseur est unanimement acceptée.

Cyclo-alcanes. Par craquage catalytique, les cyclanes produisent une forte proportion d'isoalcanes en plus d'importantes quantités d'hydrocarbures aromatiques. Des proportions d'hydrogène plus élevées sont produites dans le craquage catalytique de cycloalcanes que d'alcanes avec le même nombre d'atomes de carbone.

Dans la mesure où une telle déshydrogénation sur catalyseurs acides passe par les phases intermédiaires de formation des cyclohexènes et des cyclohexadiènes, leur participation à la formation de coke par interaction avec les alcènes (condensations, polymérisations et déshydrogénations) peut être importante. Outre les réactions qui affectent le cycle, les alkyl-cyclanes subissent des réactions de rupture des chaînes latérales, avec la formation préférée d'isoalcanes.

En raison de la haute énergie de formation des ions correspondants, aucun groupe méthyle et très peu de groupes éthyle ne sont séparés des cycles.

V.3.3. Hydrocarbures aromatiques :

Les hydrocarbures alkyl-aromatiques subissent une rupture des chaînes latérales de la même manière que les cyclanes. Les cycles aromatiques étant très stables, aucune rupture de cycle ne se produit, mais ils peuvent participer à des réactions de condensation avec formation de coke. Les méthyl-aromatiques peuvent subir des réactions d'isomérisation par migration des groupes méthyle et par dismutation.

Les composés azotés à caractère basique se fixent (probablement de manière irréversible) sur les centres acides du catalyseur, empêchant ainsi leur participation au craquage. Il en résulte une désactivation du catalyseur dont le degré dépend de la teneur et de la nature des composés azotés présents dans la charge. La figure 6.1 montre les composés azotés présents dans le pétrole brut avec une indication qualitative de leur basicité.

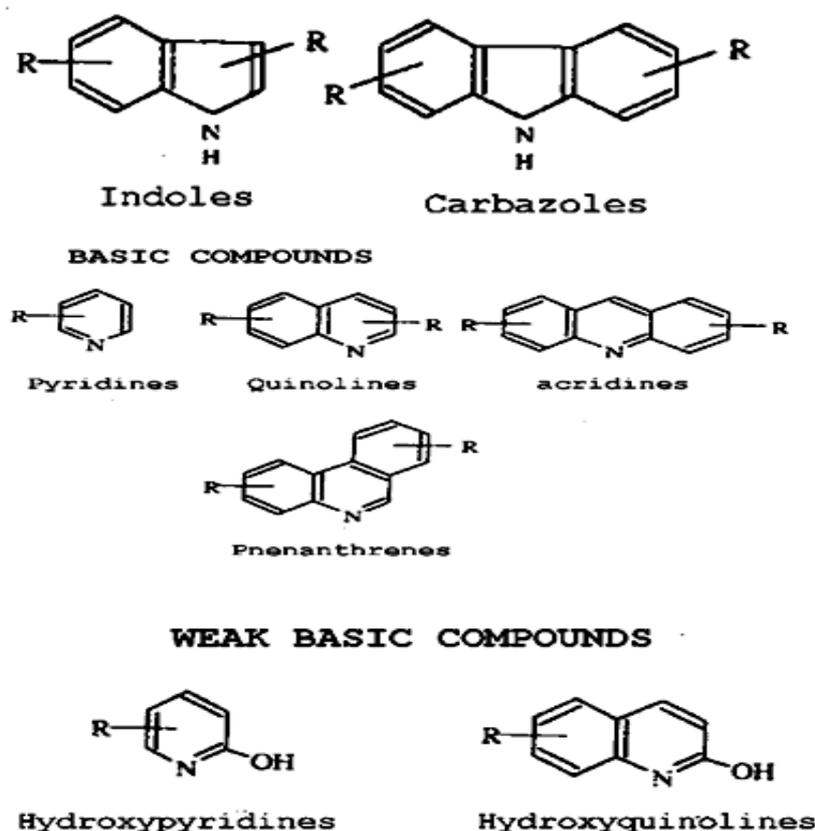
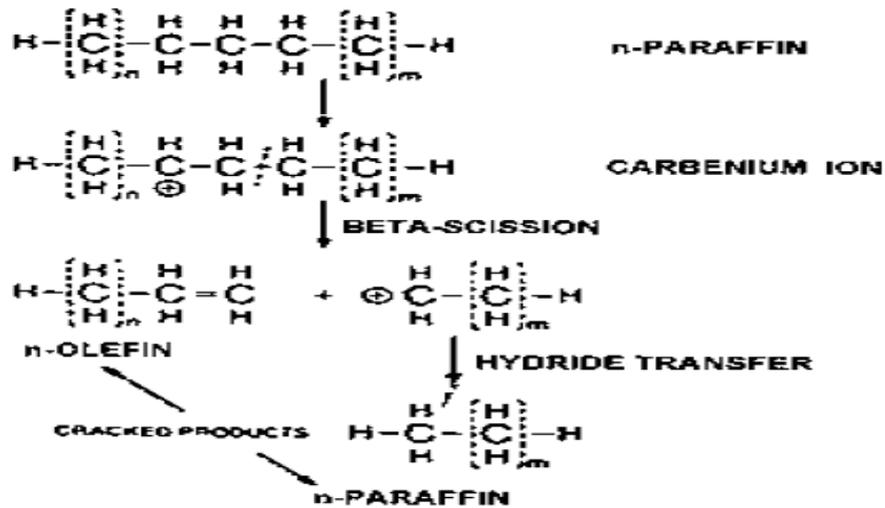
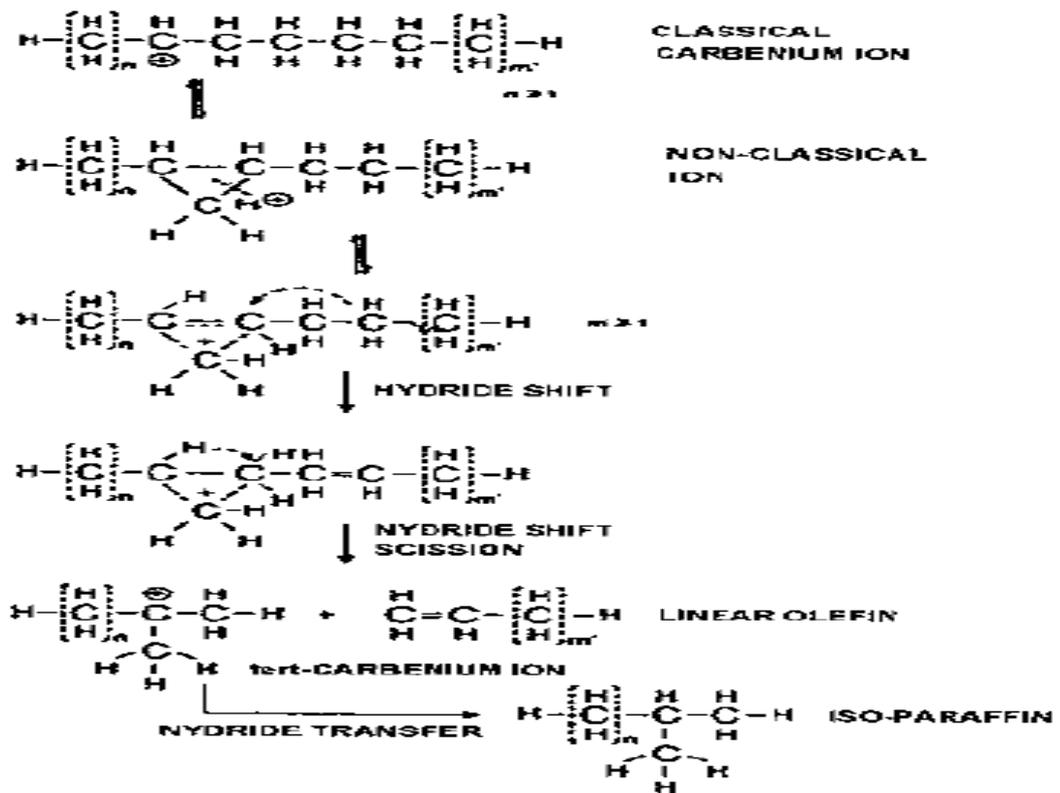


Figure V.1 : Basicité des composés azotés présents dans le pétrole brut.



(a)



(b)

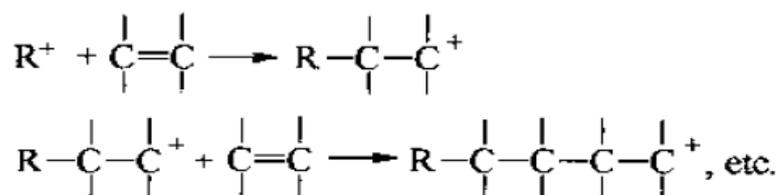
Figure V.2 : Mécanisme de craquage catalytique des n-alcanes proposé par S. Tiong Sie.

V.4. La formation du coke :

La formation de coke appartient par nature aux réactions qui ont lieu lors du craquage catalytique. Elle résulte directement du maintien du rapport H/C global entre la charge et les produits de réaction.

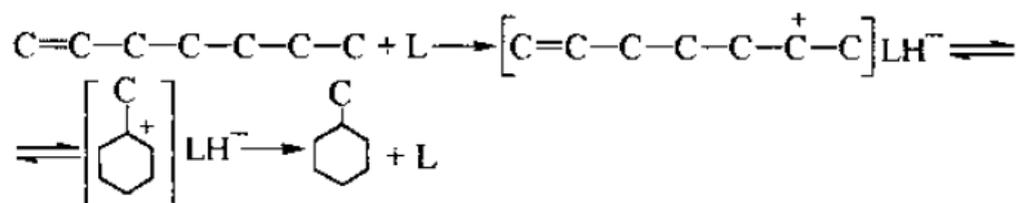
La quantité de coke peut varier dans certaines limites, en fonction principalement de la charge, du catalyseur utilisé, et des conditions opératoires. Mais la formation de coke ne peut pas être complètement évitée. Le terme coke comprend l'ensemble des produits qui restent adsorbés de manière irréversible sur le catalyseur ; en d'autres termes, les produits non éliminés lors du stripping qui se produit lorsque le catalyseur est transféré du réacteur au régénérateur. Par conséquent, il contient toute une gamme d'espèces de structure chimique différente caractérisée par un rapport H/C relativement faible. De toute évidence, les espèces présentes dépendent dans une large mesure de la nature de la matière première, de la teneur en contaminants Ni, V et Fe qui catalysent les réactions de déshydrogénation, sur la nature du catalyseur, et sur les conditions opératoires. Le rapport atomique H/C dans le coke varie dans des limites assez larges, entre 1,0 et 0,3, et diminue au cours du processus. Ces rapports indiquent évidemment la présence dans le coke de structures aromatiques polycycliques, les seules qui correspondent à de tels rapports.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de schéma réactionnel qui puisse être formulé de manière définitive. Néanmoins, on peut affirmer que la formation de coke est une conséquence des réactions d'oligomérisation des alcènes, suivies de cyclisation, aromatisation, alkylation et condensation. L'oligomérisation a généralement lieu à la suite de l'interaction des ions adsorbés avec des molécules insaturées avec les alcènes produits par les réactions de décomposition :

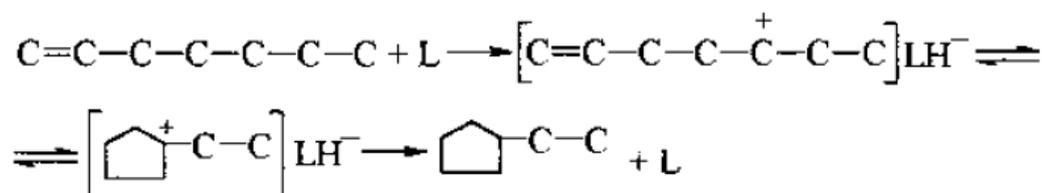


L'oligomérisation produit des ions de masse moléculaire croissante, qui par désorption libèrent les alcènes correspondants, telles réactions ne peuvent avoir lieu dans les conditions du craquage catalytique en phase gazeuse.

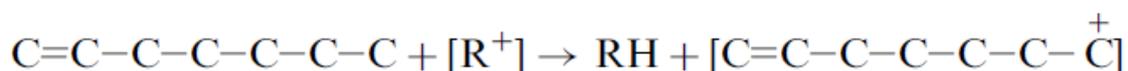
La cyclisation des alcènes en cycles de 5 ou 6 atomes de carbone peut avoir lieu avec des conversions élevées dans les conditions de craquage catalytique, quelle que soit la phase dans laquelle la réaction a lieu. La probabilité de former des cycles de 5 et 6 atomes de carbone est en fait la même. Le mécanisme de cette réaction peut être représenté de la manière suivante :



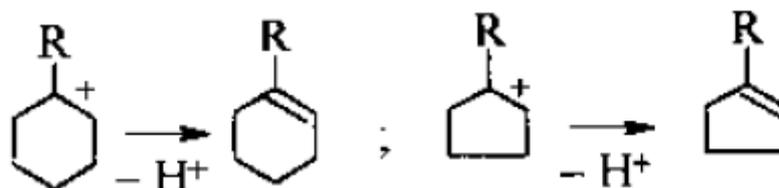
De même, des cycles de 5 atomes de carbone peuvent se former :



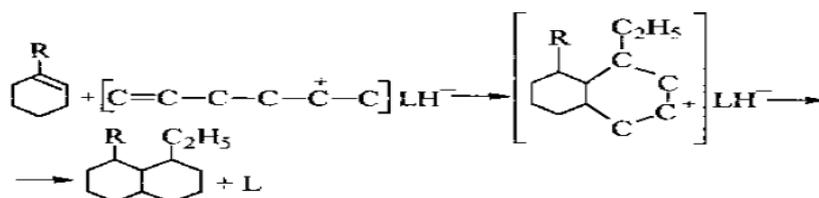
Les ions cyclopentyle et cyclohexyle peuvent être formés non seulement par l'interaction avec un site de Lewis, mais aussi par le transfert d'un ion hydrure :

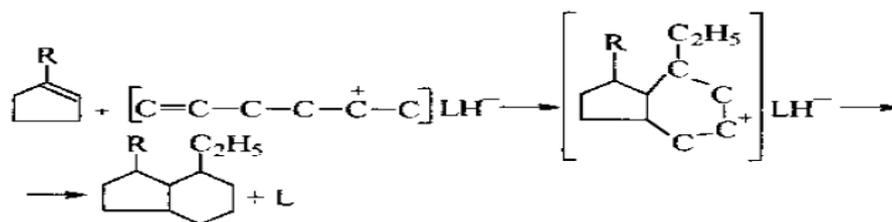


Après isomérisation de charge, l'alcène adsorbé peut être cyclisé pour former un ion cyclohexyle ou cyclopentyle. Les ions cycliques formés peuvent se désorber, produisant les cycloalcènes correspondants :



Les cycloalcènes avec des cycles de cinq ou six atomes peuvent facilement subir une isomérisation réciproque. Ceux à six atomes dans le cycle peuvent être disproportionnés avec formation de cycloalcanes et d'hydrocarbures aromatiques, ou pourraient être déshydrogénés directement et former des hydrocarbures aromatiques. Les cycloalcènes à cinq et ceux à six atomes de carbone dans le cycle peuvent interagir avec un ion alcényle adsorbé sur le catalyseur avec formation d'un hydrocarbure bicyclique :





De telles réactions peuvent se poursuivre et conduire à la formation d'hydrocarbures condensés polycycliques. Des hydrocarbures aromatiques ou hydroaromatiques peuvent également participer à de telles réactions.

La déshydrogénation des cycles à 6 atomes de carbone dans les hydrocarbures aromatiques peut avoir lieu avec des conversions élevées dans des conditions de craquage catalytique. Combiné aux réactions précédemment évoquées, il pourrait conduire à terme à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycondensés. Ce processus d'aromatisation est favorisé par l'effet catalytique des dépôts Ni, V et Fe formés à la surface du catalyseur dérivés des composés organométalliques respectifs contenus dans la charge. Ce phénomène explique l'augmentation de la conversion en coke lorsque le catalyseur est empoisonné par les métaux. Si l'on accepte une telle succession de réactions, il s'ensuit évidemment que le coke formé contiendra non seulement des hydrocarbures.

V.5. Conclusion :

Le craquage catalytique se déroule principalement via des intermédiaires d'ions carbénium. Les trois réactions dominantes sont le craquage, l'isomérisation et le transfert d'hydrogène. En étudiant le mécanisme réactionnel on peut expliquer la différence dans les divers produits formés entre le craquage thermique et le craquage catalytique.

Chapitre 6 :

Etude cinétique du procédé de craquage

VI.1. Introduction :

Dans une réaction hétérogène plus qu'une phase peuvent intervenir et l'expression de vitesse de réaction dépend de la manière avec laquelle les réactifs interagissent sur la surface de catalyseur.

Les réactions hétérogènes se déroulent dans plusieurs étapes dont peut être l'étape cinétiquement limitante si cette étape est la plus lente.

On distingue habituellement 7 étapes pour réaliser une réaction catalytique :

1. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide viennent en surface du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe)
2. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide migrent à l'intérieur d'un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
3. l'espèce(s) réactive(s) s'adsorbent sur un site actif de catalyseur
4. la réaction a lieu
5. les produits de réaction non solide désorbent
6. les produits de réaction migrent vers l'extérieur du catalyseur via un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
7. les produits de réaction s'éloignent du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe).

Donc les particules des réactifs doivent s'approcher du grain du catalyseur et surmonter la résistance au transfert présentée par le film de fluide qui entoure le grain de catalyseur pour pouvoir arriver à la surface extérieure du catalyseur. Ensuite ces particules doivent diffuser à l'intérieur des pores en surmontant une autre résistance de la particule lui-même qui dépend de ses propres propriétés, après une adsorption sur les sites actifs présents à la surface intérieure de catalyseur la réaction proprement dite peut avoir lieu. Les produits formés doivent désorber et quitter les sites pour que les réactions puissent continuer. Les produits à leur tour diffusent à travers les pores sortants pour venir dans la phase fluide.

Les étapes (3) (4) (5) vont donner l'expression de la vitesse observée en fonction de la concentration des réactifs qui se présentent dans la phase gazeuse adjacente à la surface extérieure de catalyseur.

L'analyse complète des processus impliquant la catalyse hétérogène nécessite l'examen des phénomènes de transfert de masse qui précèdent les étapes chimiques. Pour cette raison, dans le cas où il va y avoir une étape plus lente des étapes du procédé, elle déterminera la cinétique globale et lui imposera ses équations de vitesse.

Dans le cas où l'étape de diffusion externe est la plus lente on dit que le processus se déroule « sous contrôle de diffusion externe ».

La diffusion interne à travers les pores du catalyseur se produit parallèlement aux réactions chimiques. Son influence sur la vitesse de transformation des molécules des réactifs dépend de la manière dont elles parcourent les pores avant de s'adsorber sur les sites actifs. Ainsi, la diffusion interne diminue la vitesse de réaction et influence la cinétique globale, sans imposer un type particulier d'équation cinétique.

Généralement on rassemble les cinétiques d'adsorption/désorption et la loi de vitesse de la réaction au sein d'une même expression, qui a typiquement (dans les cas les plus simples) la forme suivante :

$$\bar{r} = \frac{k_1 C_A}{1+k_2 C_A} \dots\dots\dots (VI.1) \quad \text{et parfois ;}$$

$$r = \frac{k_1 C_A}{1+k_2 C_A+k_3 C_A} \dots\dots\dots (VI.2) \quad \text{où :}$$

Où A est le réactif et P le produit de la réaction ; \bar{r} est la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume du catalyseur.

Le transfert de chaleur est similaire aux phénomènes de diffusion, son influence sur le processus global augmente à mesure que la chaleur de réaction devient plus importante. Ce transfert a lieu vers et depuis le fluide vers la surface externe des particules de catalyseur. Le transfert de chaleur interne se fait à travers la masse de la particule de catalyseur.

Le craquage catalytique présente quelques particularités supplémentaires. Les réactions se déroulent dans des conditions de dépôt progressif de coke sur la surface active du catalyseur, il est nécessaire de prendre en compte la diminution progressive de l'activité du catalyseur.

On étudiant la cinétique de réaction de combustion, il est nécessaire de spécifier l'effet de la diminution progressive de la vitesse de combustion. En outre, le coke résiduel non brûlé laissé dans les pores du catalyseur diminue l'activité du catalyseur. Les phénomènes de diffusion étant similaires pour la réaction et pour la régénération.

VI.2. Diffusion externe :

Pour déterminer l'effet de la diffusion externe sur le procédé de craquage on doit déterminer l'épaisseur de la couche limite. La diffusion externe modifie ;

- la conversion
- l'ordre de réaction
- l'énergie d'activation.

Si la diffusion externe constitue l'étape déterminante de la vitesse du processus, la réaction est de premier ordre et l'énergie d'activation prendra des valeurs typiques des processus physiques de l'ordre de plusieurs milliers de calories/mol.

Dans les mêmes conditions de réaction de craquage catalytique se déroule des réactions de craquage thermique possédant des énergies d'activation beaucoup plus élevées à celles de craquage catalytique. Par conséquent, la valeur réelle de l'énergie d'activation est masquée et ne peut pas être utilisée comme critère pour établir que la réaction se déroule sous le contrôle de la diffusion externe.

VI.2.1. Effet de la diffusion externe sur le craquage et sur la régénération du catalyseur :

On appliquant la loi de Fick pour la diffusion d'un constituant A dans un autre constituant B selon une seule dimension x, la loi a la forme suivante :

$$N_{Ax} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \dots\dots\dots (VI.3)$$

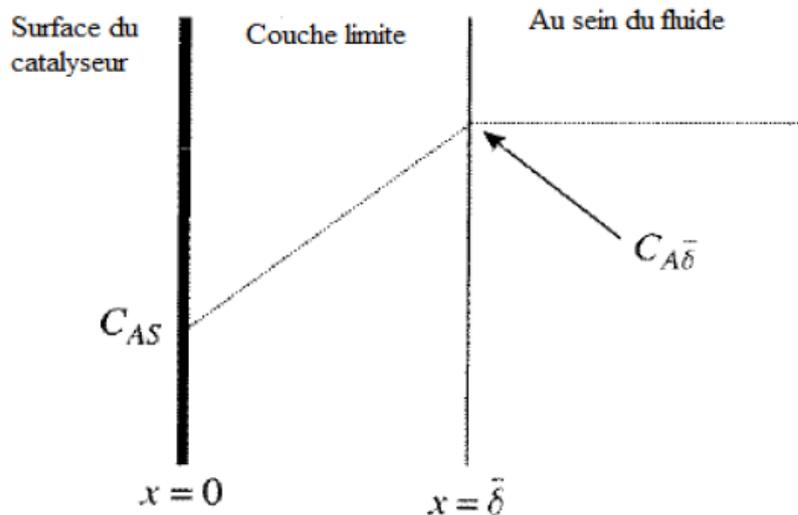


Figure VI.1 : Profil de concentration du réactif A au voisinage d'une particule de catalyseur.

Puisque le flux de A doit être constant dans le film stagnant (conservation de la masse), la dérivée du flux par rapport à la distance dans le film doit disparaître :

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = 0 \dots\dots\dots (VI.4)$$

La différenciation de l'équation (VI.3) (en supposant que la diffusivité constante) et en combinant avec l'équation (VI.4), on obtient l'équation différentielle suivante qui décrit la diffusion à travers un film stagnant:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \dots\dots\dots (VI.5)$$

Avec les conditions aux limites ;

$$C_A = C_{AS} \quad \text{à} \quad x = 0$$

$$C_A = C_{A\bar{\delta}} \quad \text{à} \quad x = \bar{\delta}$$

La solution de l'équation (VII.4) donne un profil de concentration linéaire à travers la couche limite :

$$C_A = C_{AS} + (C_{A\bar{\delta}} - C_{AS}) \frac{x}{\bar{\delta}} \dots\dots\dots (VI.6)$$

Et le flux molaire de A à travers le film est simplement:

$$N_{Ax} = -\frac{D_{AB}}{\bar{\delta}} (C_{A\bar{\delta}} - C_{AS}) \dots\dots\dots (VI.7)$$

Bien que la diffusion des espèces réactives puisse être écrite en fonction de la diffusivité et de l'épaisseur de la couche limite, la grandeur de $\bar{\delta}$ est inconnue. Par conséquent, le coefficient de transfert de masse est normalement utilisé. C'est, le flux molaire moyenne du fluide en vrac vers la surface solide est (direction -x sur la figure VI.1).

$$N_A = \bar{K}_C (C_{A\bar{\delta}} - C_{AS}) \dots\dots\dots (VI.8)$$

Où \bar{K}_C est le coefficient de transfert de masse sur la surface de la particule. Le coefficient de transfert de masse est obtenu à partir de corrélations et est fonction de la vitesse du fluide au-delà de la particule. Si le fluide est supposé être bien mélangé, la concentration de A au bord de la couche limite stagnante est équivalente à celle du fluide en vrac, C_{AB} et l'équation (VII.8) peuvent donc s'écrire comme suit:

$$N_A = \bar{K}_C (C_{AB} - C_{AS}) \dots\dots\dots (VI.9)$$

À l'état d'équilibre, le flux de A est égal à la vitesse de réaction, empêchant ainsi l'accumulation ou l'épuisement. Pour une réaction simple du premier ordre, la cinétique dépend de la constante de vitesse de surface, K_S , et de la concentration de A à la surface:

$$r = K_S C_{AS} = \bar{K}_C (C_{AB} - C_{AS}) \dots\dots\dots (VI.10)$$

Résoudre pour les rendements C_{AS} :

$$C_{AS} = \frac{\bar{K}_C C_{AB}}{K_S + \bar{K}_C} \dots\dots\dots (VI.11)$$

La substitution de l'expression ci-dessus pour C_{AS} dans l'équation (VI.10) donne une expression de vitesse en termes de quantité mesurable, C_{AB} , de la concentration en réactif dans le fluide en vrac:

$$r = \frac{K_S \bar{K}_C}{K_S + \bar{K}_C} C_{AB} = \frac{C_{AB}}{\frac{1}{K_S} + \frac{1}{\bar{K}_C}} \dots \dots \dots (VI.12)$$

Une constante de vitesse globale observée peut être définie en termes de K_S et \bar{K}_C comme suit:

$$\frac{1}{K_{obs}} = \left(\frac{1}{K_S} \right) + \left(\frac{1}{\bar{K}_C} \right) \dots \dots \dots (VI.13)$$

De sorte que la vitesse exprimée en quantités observables puisse s'écrire comme suit:

$$r_{obs} = K_{obs} C_{AB} \dots \dots \dots (VI.14)$$

Pour les lois de vitesse qui sont des fonctions non entières ou complexes de la concentration, C_{AS} est trouvée par essais et erreurs solution de l'expression flux assimilée à la vitesse de réaction. L'influence de la résistance par diffusion sur la vitesse de réaction observée est particulièrement apparente pour une réaction de surface très rapide. Dans ce cas, la concentration en surface du réactif est très faible comparée à sa concentration dans le fluide en vrac. La vitesse observée est ensuite écrit selon l'équation (VI.11), mais sans tenir compte C_{AS} :

$$r_{obs} = \bar{K}_C C_{AB} \dots \dots \dots (VI.15)$$

La vitesse observée apparaît être du premier ordre par rapport à la concentration globale du réactif, quelle que soit l'expression de la vitesse intrinsèque applicable à la réaction de surface. C'est un exemple clair de la façon dont la diffusion externe peut masquer la cinétique intrinsèque d'une réaction catalytique. Dans un réacteur catalytique fonctionnant dans des limites de transfert de masse, la conversion à la sortie du réacteur peut être calculée en incorporant l'équation (VI.15) dans le modèle de réacteur approprié. La solution d'un problème de réacteur dans la limite de transfert de masse nécessite une estimation du coefficient de transfert de masse approprié.

Pour estimer rapidement l'importance des limitations de transfert de masse externes, l'ampleur du changement de concentration à travers la couche limite peut être calculée à partir du taux observé et du coefficient de transfert de masse:

$$r_{obs} = \bar{K}_C (C_{AB} - C_{AS}) \rightarrow \frac{r_{obs}}{\bar{K}_C} = \Delta C_A$$

Si $\Delta C_A \ll C_{AB}$, les limitations de transfert de masse externes n'affectent pas de manière significative la vitesse observé.

VI.3. Diffusion dans les pores :

La diffusion interne à travers les pores du catalyseur zéolithe est traitée différemment des catalyseurs classiques. On prend en compte des effets spécifiques dus à la structure régulière des pores qui conduisent à des phénomènes appelés sélectivité de forme. Cette sélectivité est la conséquence de l'impossibilité pour les molécules d'hydrocarbures, qui dépassent le diamètre des pores, de pénétrer dans les micropores de la zéolithe. La méthode la plus adéquate pour exprimer l'effet de l'influence de la diffusion à travers les pores du catalyseur classique est au moyen du facteur d'efficacité, qui est défini comme le rapport de la vitesse de réaction observée à celle qui se produirait en l'absence d'effets de diffusion dans les pores du catalyseur :

$$n = \frac{r'}{r} \dots\dots\dots (VI.16)$$

r' = la vitesse de réaction observée expérimentalement

r = la vitesse de réaction dans l'absence de diffusion

L'équation (VI.16) permet la détermination expérimentale du facteur d'efficacité, en utilisant pour la détermination de la vitesse r de très petites particules de catalyseur pour lesquelles la diffusion interne ne peuvent pas diminuer la vitesse du procédé.

Le facteur d'efficacité peut être calculé en utilisant le module de Thiele en utilisant pour les particules possédant une géométrie plane la relation :

$$n = \frac{1}{h} * th * h \dots\dots\dots (VI.17)$$

Pour les particules sphériques :

$$n = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{th*3h} - \frac{1}{h} \right) \dots\dots\dots (VI.18)$$

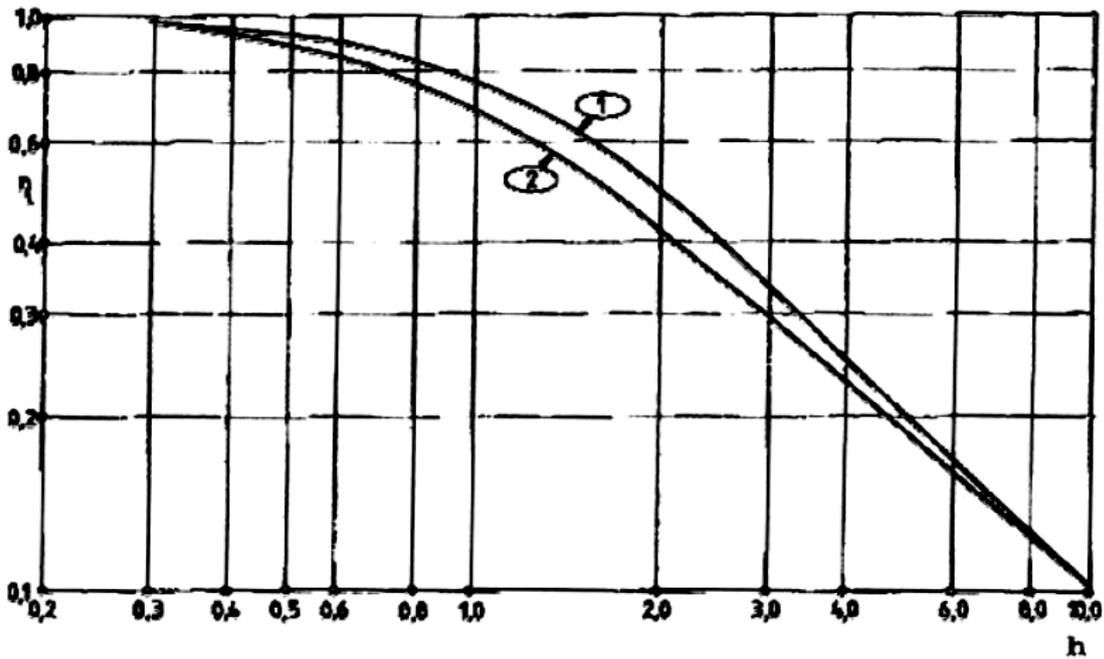


Figure VI.2 : Facteur d'efficacité (1 particule de géométrie plane, 2 particule sphérique).

La figure au dessus remplace de tels calculs et démontre entre autres qu'il n'y a que de petites différences entre la valeur des facteurs d'efficacité des particules de catalyseur ayant des formes différentes.

L'expression générale du module h est :

$$h = L \frac{r_{AS}}{\sqrt{2}} \left(\int_{C_{Ae}}^{C_{AS}} D_e * r_A * dC_A \right)^{1/2} \dots\dots\dots (VI.19)$$

r_{AS} et r_A = vitesses de réaction à la surface externe, respectivement dans les pores, tous deux exprimés sur la base du volume de particules de catalyseur

C_{AS} = concentration du réactif à la surface externe

C_{Ae} = concentration du réactif à l'équilibre ; il est égal à zéro pour les réactions irréversibles.

Pour les réactions irréversibles du $n^{ième}$ ordre, l'équation (VI.19) devient :

$$h = L \left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \left[\frac{K \rho_s C_A^{n-1}}{D_e} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (VI.20)$$

Pour une réaction irréversible d'ordre 1 :

$$h = L \left[\frac{K \rho_s}{D_e} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (VI.21)$$

Dans les équations. (VI.20) et (VI.21), les termes sont définis comme

k = constante de vitesse de réaction

ρ_s = masse volumique de particules

D_e = coefficient de diffusion effectif

L = longueur caractéristique, donnée par le rapport du volume de la particule et de sa surface géométrique

Pour une particule sphérique : $L = \frac{d}{6}$

Pour une zéolite de taille cristalline de 1μ $L = \frac{10^{-6}}{6} m^{-1}$

Pour une zéolite de taille cristalline de 0.1μ $L = \frac{0.1 \cdot 10^{-6}}{6} m^{-1}$

Il s'ensuit que la diminution de la taille des cristaux de zéolithe augmente la vitesse de réaction. Ceci a été confirmé expérimentalement.

Le coefficient de diffusion effectif est exprimé par l'équation :

$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_A}} \dots \dots \dots (VI.22)$$

où D_{AB} est le coefficient du réactif A diffusant à travers la substance B, et $(D_K)_A$ est le coefficient de diffusion de Knudsen du réactif A :

$$(D_K)_A = 9.7 * 10^3 * a \sqrt{\frac{T}{M_A}} \dots \dots \dots (VI.23)$$

Dans cette dernière équation a est le rayon de la particule en cm.

Concernant l'influence de la diffusion interne sur la cinétique globale, il est bien connu qu'outre la diminution de la vitesse de réaction, un fort effet de diffusion amènera l'ordre de réaction à se rapprocher du 1er ordre et l'énergie d'activation à diminuer, parfois à seulement la moitié de la valeur en l'absence de barrière de diffusion. La vitesse de diffusion étant beaucoup moins influencée par la température que la vitesse de réaction, il existe des situations où l'effet de diffusion ne se manifeste qu'après dépassement d'une certaine température.

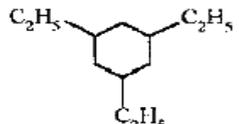
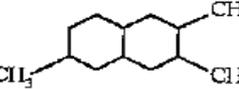
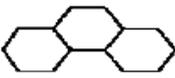
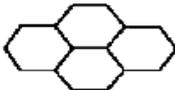
La diffusion interne influence fortement la vitesse de réaction dans les procédés à lit mobile qui utilisent des catalyseurs sous forme de granulés de 3 à 5 mm de diamètre et n'influence pas la vitesse dans les réacteurs avec le catalyseur en lit fluidisé. Donc en utilisant des catalyseurs classiques la sélectivité n'est pas liée à la pénétration de certains composants de la charge dans les pores. Cet effet sur la sélectivité n'est lié qu'aux difficultés de pénétration des pores par certains composants de masse moléculaire très élevée tels que les asphaltènes,

les résines et les composés organométalliques. En plus des problèmes rencontrés dans les catalyseurs classiques, les zéolithes présentent des problèmes spécifiques liés aux encombrements stériques pour la pénétration de certains composants de la charge dans les micropores.

De ce fait, certains composants de la charge ont accès à tous les sites actifs du catalyseur, tandis que d'autres n'ont accès qu'à une fraction d'entre eux. Par conséquent, les vitesses de réaction relatives seront influencées par la forme des composants qui réagiront, un exemple de sélectivité de forme.

A titre illustratif, alors qu'avec les catalyseurs classiques la vitesse de craquage des cycloalcanes augmente avec le nombre de cycles dans la molécule, avec les catalyseurs zéolithes elle diminue car les molécules de plus grandes tailles n'ont pas accès aux sites actifs.

Tableau VI.1 : Vitesse de réaction relative de différents hydrocarbures sur les catalyseurs classiques silice-alumine et sur les zéolithes.

Hydrocarbon	Classic Si-Al catalyst	Zeolite REHx catalyst	Reaction rate ratio zeolite catalyst/classic catalyst
	140	2370	17.0
	190	2420	13.0
	205	953	4.7
	210	513	2.4

Les données du tableau (VI.1) au dessus illustrent cette différence. De même, avec les alcanes, la vitesse de réaction dépend du degré de ramification, comme le montrent les données du tableau (VI.2) au dessous

Tableau VI.2 : La dépendance de la vitesse de réaction de degré de ramification.

Hydrocarbon		Efficiency factor (η)	Reaction step rate, (s ⁻¹)
<i>n</i> -hexane	C—C—C—C—C—C	1.000	29
3 methyl-pentane	C—C—C—C—C C	1.000	19
2,2-dimethyl-butane	C C—C—C—C C	0.300	12
<i>n</i> -nonane	C—C—C—C—C—C—C—C—C	1.000	93
2,2-dimethyl-heptane	C C—C—C—C—C—C—C C	0.130	63
Hexene-1	C=C—C—C—C—C	0.860	7530
3-methyl-pentene-2	C—C=C—C—C—C	0.500	7420
3,3-dimethylbutene-1	C C=C—C—C C	0.028	4950

HZSM-5 catalyst with pores length 1.35 μm.

Outre que les limitations dues à la ramification, le tableau illustre également la réactivité beaucoup plus élevée des alcènes par rapport aux alcanes. Il est évident que la sélectivité obtenue à partir des différentes zéolithes dépend de leur structure spécifique, de la taille et de la forme des pores. Sur la base de cette connaissance, les zéolithes à incorporer dans la matrice sont sélectionnées en fonction des objectifs du procédé mettant en oeuvre le catalyseur.

VI.4. Cinétique de la réaction :

VI.4.1. Equations globales :

Parmi les premières équations cinétiques pour le craquage catalytique des gazoles, celles publiées en 1945 par A. Voorhies (Raseev page 349). Son équation est une corrélation de la conversion moyenne \bar{x} obtenue sur un lit fixe de catalyseur avec le débit volume w et le temps de contact τ , et a la forme:

$$\bar{x} = \left(\frac{A'_c}{A'_f w} \right)^{1/N_f} \tau^{\frac{(N_c-1)}{N_f}} \dots\dots\dots (VI.24)$$

Sur la base de mesures expérimentales, Voorhies a également établi une équation empirique pour la formation de coke :

$$C_c = A'_c * \tau^{N_c} \dots\dots\dots (VI.25)$$

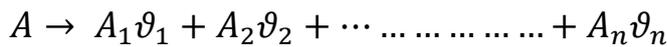
Où C_c est la quantité de coke en pourcentage en poids, sur le catalyseur.

Chapitre VI : étude cinétique du procédé de craquage

A'_c, A'_f, N_c et N_f sont les paramètres qui dépendent de la matière première et du catalyseur, où C se réfère au catalyseur (C) et (F) à la charge.

En 1946, en considérant le craquage catalytique comme un procédé de premier ordre, A.V. Frost a suggéré l'utilisation de l'équation cinétique déduite par T.V. Antipina pour les réactions catalytiques hétérogènes de premier ordre en écoulement piston. Cette équation suppose que toutes les substances participantes suivent la loi d'adsorption de Langmuir, et que l'étape de réaction est l'étape qui contrôle la vitesse :

Le craquage catalytique s'écrit :



L'équation de réaction s'écrit :

$$r_A = k_S\theta_A \dots \dots \dots (VI.26)$$

Où k_S est la constante de vitesse de la réaction de surface et θ_A est la fraction de surface occupée par le réactif A.

En utilisant b_i pour les coefficients d'adsorption et p_i pour la pression partielle, et en acceptant la loi d'adsorption de Langmuir, l'équation (VI.26) devient :

$$r_A = \frac{k_S b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_{A1} p_{A1} + b_{A2} p_{A2} + \dots + b_{An} p_{An}} \dots \dots \dots (VI.27)$$

L'utilisation de x pour la conversion et δ pour l'augmentation du nombre de moles résulte de la stoechiométrie de la réaction :

$$\delta = \sum v_i - 1 \dots \dots \dots (VI.28)$$

On obtient pour les pressions partielles les expressions :

$$p_A = p \frac{1-x}{1+\delta x} \dots \dots \dots (VI.29)$$

$$p_A = p \frac{v_i x}{1+\delta x} \dots \dots \dots (VI.30)$$

En remplaçant les équations (VI.29) et (VI.30) dans (IV.27) et en effectuant les simplifications, il suit :

$$r_A = \frac{K_S b_A p (1-x)}{1 + b_A p + (\delta - b_A p + \sum b_i v_i) x} \dots \dots \dots (VI.31)$$

En utilisant w pour le débit volumique d'alimentation, pour un réacteur à écoulement piston intégré, il suit :

$$\frac{1}{W} = \int_0^x \frac{dx}{r_A} \dots\dots\dots (VI.32)$$

En substituant r_A et en intégrant, on obtient finalement

$$\delta = W \left[\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) - \beta x \right] \dots\dots\dots (VI.33)$$

Où α et β sont donnés par les équations :

$$\alpha = \frac{K_S b_{AP}}{1 + \delta + p \sum b_i v_i} \dots\dots\dots (VI.34)$$

$$\beta = \frac{\delta - b_{AP} + p \sum b_i v_i}{1 + \delta + p \sum b_i v_i} \dots\dots\dots (VI.35)$$

Compte tenu du fait que l'adsorption du coke est très forte, G.M. Pancencov a estimé que l'adsorption des autres composants peut être négligée à partir du dénominateur de l'Eq. (VI.27) et cette équation devient :

$$r_A = \frac{K_S b_{AP} p_A}{1 + b_C p_C} \dots\dots\dots (VI.36)$$

Ce qui, après avoir fait les substitutions et l'intégration, conduit à l'équation finale :

$$k = W \left(\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) - x \right) \dots\dots\dots (VI.37)$$

Où la constante de vitesse de réaction k est donnée par l'expression :

$$k = \frac{K_S b_A}{b_C v_C} \dots\dots\dots (VI.38)$$

VI.4.2. Vieillessement du catalyseur :

Les difficultés rencontrées dans l'analyse de la cinétique du craquage catalytique dérivent principalement de la diminution rapide de l'activité du catalyseur au cours de la réaction ce qui affecte l'interprétation des résultats expérimentaux. Deux hypothèses ont été proposées concernant la cause de cette dégradation :

1. Les dépôts de coke se formant sur le catalyseur
2. La durée d'utilisation du catalyseur ou le temps de mise en service.

Divers auteurs prennent en compte plusieurs variantes concernant chacune des deux hypothèses de désactivation et formulent les expressions cinétiques correspondantes. La diminution de l'activité du catalyseur résultant des dépôts de coke est considérée comme un processus de premier ordre, qui peut être exprimé par l'équation :

$$\emptyset_C = e^{-\alpha_C C_C} \dots\dots\dots (VI.39)$$

Où ϕ_c est la fraction de l'activité catalytique restant après qu'une fraction massique C_c de coke a été déposée sur le catalyseur, et α_c est la constante de désactivation.

Si l'adsorption irréversible du coke est admise comme cause de désactivation du catalyseur, on peut écrire :

$$\phi' = \frac{1}{1 - \beta C_c} \dots \dots \dots (VI.40)$$

Si la désactivation est corrélée à la durée d'utilisation du catalyseur, elle sera exprimée par l'équation :

$$\phi_t = e^{-\alpha_t \tau_t} \dots \dots \dots (VI.41)$$

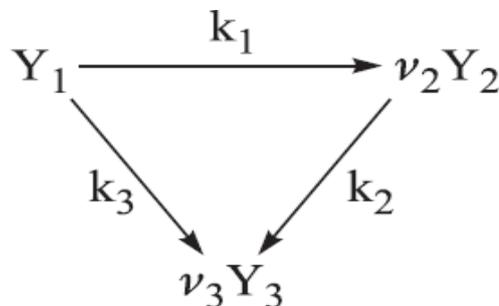
La plupart des études considèrent que dans ce cas aussi, la désactivation est un processus de premier ordre. Néanmoins, certaines études ont produit des corrélations considérant le processus comme étant d'ordre zéro, de second ordre ou fractionnaire. Dans ce dernier cas, l'équation différentielle aura la forme

$$\frac{d\phi}{d\tau_t} = \alpha_m \phi^m \dots \dots \dots (VI.42)$$

Où l'exposant m varie entre 0 et 1.

VI.5. Modèle cinétique à trois composants :

Le besoin pratique de connaître non seulement la conversion globale, mais aussi la quantité de coke et séparément les rendements en essence, $C_3 + C_4$ etc., a imposé l'utilisation de modèles cinétiques de plus en plus complexes. Le comportement différent des alcènes, des cycloalcanes et des hydrocarbures aromatiques a imposé que certains modèles prennent également en compte les proportions dans lesquelles ces différentes classes d'hydrocarbures sont contenues dans la charge, ce qui bien entendu complique le modèle. Parmi ceux-ci, le plus simple est le modèle à trois composants, représenté par le schéma :



Où Y_1 est le gazole, Y_2 est l'essence, Y_3 est les gaz et le coke. Le premier et le mieux connu traitement cinétique basé sur ce schéma a été donné par Weekman et Nace et il est exprimé par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dy_1}{d(1/n)} = -k_0 y_1^2 \phi_t \dots \dots \dots (VI.43)$$

$$\frac{dy_2}{d(1/n)} = (k_1 v_2 y_1^2) \phi_t \dots \dots \dots (VI.44)$$

$$\frac{d\phi_t}{d(1/n)} = -\alpha \phi_t \dots \dots \dots (VI.45)$$

Où:

y_1 et y_2 sont les fractions massiques du gazole, et de l'essence respectivement

n est la vitesse de réaction massique exprimée en $\frac{\text{la masse de la charge}}{\text{la masse de catalyseur} \cdot h}$

$$k_0 = k_1 + k_3,$$

n_2 et n_3 les coefficients stœchiométriques

ϕ_t est le degré de désactivation du catalyseur exprimé par l'équation (VI.42), avec $m = 1$

VI.6. Modèle à quatre composants :

Le modèle est décrit par un système d'équations différentielles correspondant au réacteur à flux pulsé, considérant que toutes les réactions sont du 1er ordre, et que la désactivation du catalyseur est exprimée par l'équation :

$$k = k_0 \tau_t^{-m} \dots \dots \dots (VI.46)$$

Où:

k_0 et k sont les constantes de vitesse au début de l'analyse et après un certain temps t sur flux

m a la valeur 0,1-0,2.

Le développement le plus important du modèle à trois composants est un modèle à quatre composants qui sépare la conversion en gaz de la conversion en coke. Expriment les concentrations Y en fractions massiques, en acceptant des cinétiques d'ordre 2 pour les trois réactions de craquage du gazole et des cinétiques d'ordre 1 pour les autres réactions, les auteurs formulent le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dy_1}{d\tau} = -(k_{12} + k_{13} + k_{14}) \phi y_t^2 \dots \dots \dots (VI.47)$$

$$\frac{dy_2}{d\tau} = k_{12} \phi y_1^2 - (k_{23} - k_{24}) \phi y_2 \dots \dots \dots (VI.48)$$

$$\frac{dy_3}{d\tau} = k_{13}\phi y_1^2 + k_{23}\phi y_2 - k_{34}\phi y_3 \dots \dots \dots (VI.50)$$

$$\frac{dy_3}{d\tau} = k_{14}\phi y_1^2 + k_{24}\phi y_2 + k_{34}\phi y_4 \dots \dots \dots (VI.51)$$

Où ϕ est la fonction de désactivation du catalyseur et les indices des constantes de vitesse k sont ceux indiqués sur la figure (VI.4).

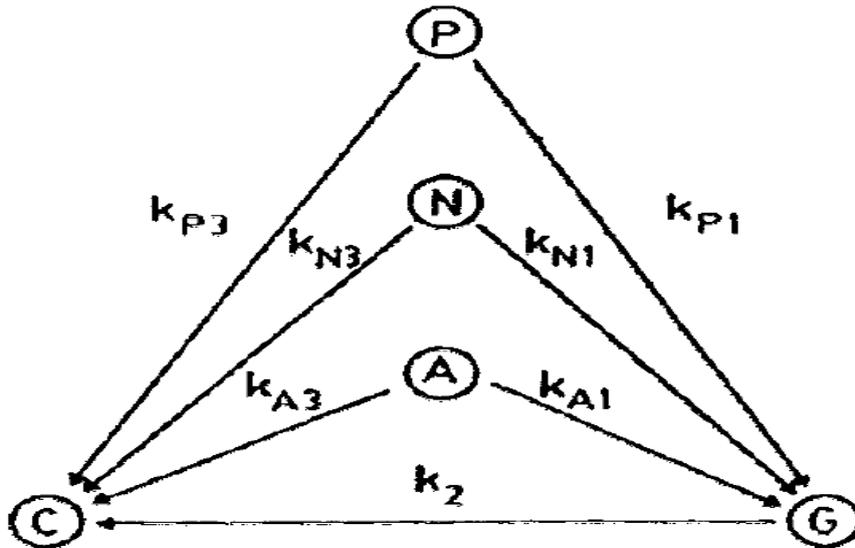


Figure VI.3 : Modèle à cinq composants (P-Paraffines, N-naphtènes, A-aromatiques, G-essence, C-gaz (C₁-C₄) et coke).

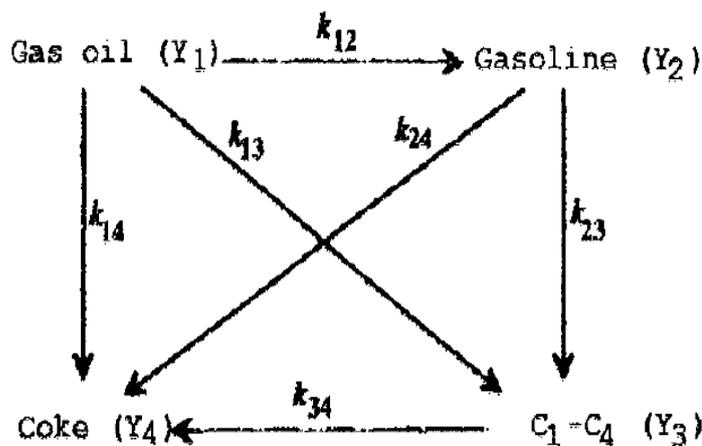


Figure VI.4 : Modèle à quatre composants.

Des modèles avec un nombre beaucoup plus élevé de composants ont également été suggérés, soit pour détailler la composition des gaz, soit pour prendre en compte les différences de comportement des composants de la charge.

VI.7. Cinétique de régénération :

VI.7.1. Effet des barrières de diffusion :

Pour les procédés en lit mobile, qui utilisent comme catalyseurs des granulés de 3 à 6 mm de diamètre, les études d'Adelson et Zaitzeva prouvent que la limitation de diffusion se manifeste à des températures supérieures à 550-600°C. La diffusion externe influence fortement la régénération du catalyseur dans un lit fluidisé fonctionnant en phase dense. D'après les calculs représentés dans les risers l'influence de la diffusion externe est négligeable. L'influence de la diffusion interne dépend dans une large mesure de la structure et de la distribution granulométrique des pores, de sorte qu'aucune généralisation valable ne peut être donnée. Il est possible que la diffusion interne influence le débit global pour les catalyseurs en forme de granulés de diamètres 3 à 6 mm, surtout lorsque du coke situé dans la partie centrale du granulé est brûlé.

Dans les procédés à lit fluidisé, qui utilisent des catalyseurs microsphériques d'un diamètre de 40 à 70 µm, l'influence de la diffusion interne est moins probable. Cette considération est très probablement valable pour les catalyseurs zéolites avec des macropores en canaux. Pour ces procédés, la diffusion interne ne jouerait un rôle que lorsque les conditions sont orientées d'une façon à réduire largement le coke résiduel.

VI.7.2. Cinétique de la combustion du coke :

Pour la régénération des particules de catalyseur utilisées dans les procédés de craquage catalytique à lit mobile, Adelson et Zaitzeva ont suggéré l'équation :

$$\tau = \frac{c\gamma_v\delta}{\beta C_0 V} + \frac{c\gamma_a R^2 [3 - 2\delta - 3(1-\delta)^{2/3}]}{6\beta C_0 n \bar{r} f \sqrt{T}} - \frac{\ln(1-\delta)}{\beta C_0 k} \dots\dots\dots (VI.52)$$

Où:

τ = temps de combustion total en s

C = fraction pondérale de coke sur le catalyseur

δ = fraction pondérale de coke brûlé par rapport au coke total

β = quantité de coke brûlé en g/cm³ d'oxygène au rapport spécifié CO₂/CO dans les fumées

C_0 = fractions en volume d'oxygène dans l'air de régénération

V = cm³ air/cm³ catalyseur

R = rayon moyen des granules de catalyseur en cm

r = rayon moyen des pores en cm

f = volume des pores rapporté au volume du granule

T = température de régénération en degrés Kelvin

K = constante de vitesse apparente pour la combustion du coke en $\text{cm}^3/\text{g s}$

n = constant en fonction du pourcentage de coke sur le catalyseur, ayant la valeur de 162 pour 2% de coke

La constante apparente de la vitesse de réaction k est donnée par l'équation :

$$K = 7.33 * 10^{10} e^{\frac{-146.850}{RT}} \dots\dots\dots (VI.53)$$

L'équation (VI.52) a été vérifiée en utilisant un catalyseur contenant 2 % de coke d'une installation industrielle et en appliquant diverses conditions de régénération. Un certain nombre de ces résultats sont rassemblés dans le tableau (VI.3), où sont écrits séparément les trois termes de l'équation. (VI.52) correspondant aux durées de la diffusion externe, de la diffusion interne, et de la réaction. Le total est comparé à la durée mesurée expérimentalement, le résultat étant tout à fait satisfaisant. Le tableau montre qu'à des températures inférieures à 500°C, le processus le plus lent est la réaction. A des températures plus élevées, les phénomènes de diffusion influencent de plus en plus la vitesse globale et deviennent régulateurs à des températures supérieures à 600°C. La diffusion externe devient déterminante pour les taux inférieurs de l'air de régénération, en raison de l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite aux nombres de Reynolds inférieurs.

Tableau VI.3 : Durée de régénération calculée avec l'équation (VI.52) Par rapport aux données expérimentales.

Regeneration		τ calculated with Eq. (6.95)				τ
Temp. (°C)	Vol. air/vol catalyst · hour	Diffus. ext. τ (min)	Diffus. int. τ (min)	React. τ (min)	τ total (min)	experimental (min)
453	1500	4.2	5.7	98.1	109.0	109.0
471	1500	4.2	5.7	55.1	65.0	65.0
504	1500	4.1	5.5	18.4	28.0	28.0
556	200	31.5	5.4	4.8	41.7	39.5
600	200	31.2	5.2	1.6	38.0	36.2
615	1500	4.0	5.0	1.1	10.1	9.0
660	1500	4.0	4.8	0.4	9.2	8.2

Rayon des granulés 1,65 mm. Coke initial sur catalyseur 2%. Coke brûlé/coke initial = 0,7.

Depuis l'équation (VI.52) n'a été vérifiée seulement sur un catalyseur synthétique et uniquement pour une teneur initiale en coke de 2 %, il faut l'utiliser avec prudence.

Pour la régénération en lit fluidisé, l'équation suivante a été suggérée par Johnson et Maryland:

$$v = K_1 P_0 (1 + K_2 P_S) C^n \dots\dots\dots (VI.54)$$

Où:

v = vitesse de combustion du coke en kg de coke pour 1 000 kg de catalyseur par heure

P_0 et P_S = pressions partielles d'oxygène et de vapeur en kg/cm^2

C = teneur moyenne en coke sur le catalyseur au sein du régénérateur

n = constante avec une valeur proche de l'unité

K_1 et K_2 = constantes cinétiques

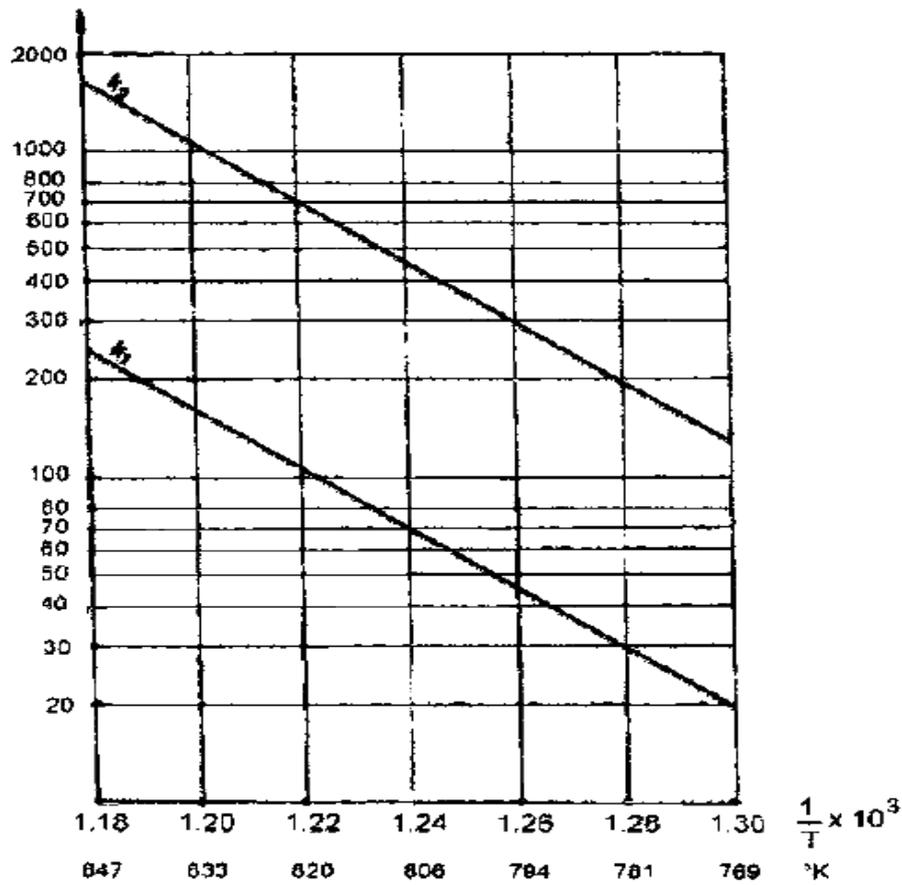
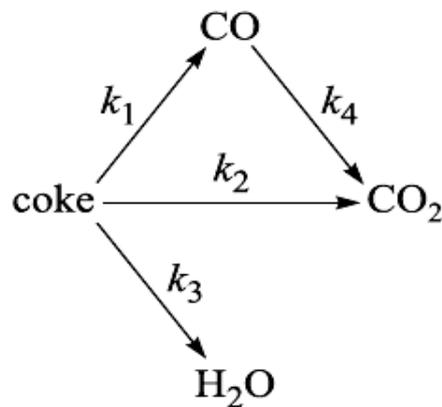


Figure VI.5 : Dépendance des constantes k_1 et k_2 de l'équation (VI.54) de la température.

A partir des valeurs des constantes de vitesse, les énergies d'activation apparentes sont de l'ordre de 171,600 KJ/mol. L'équation (VI.54) a été déduit et vérifié pour la combustion de coke déposé sur des catalyseurs naturels de bentonite avec une teneur initiale en coke de 0,13-0,60 %, la régénération étant réalisée à des températures de 510-565°C. L'équation a un caractère empirique et ne doit pas être utilisée sans vérifications complémentaires en usine et sur les catalyseurs utilisés en exploitation courante.

Une étude de Tone, Niura et Otaka rapporte les résultats d'essais expérimentaux réalisés dans un réacteur différentiel, qui élimine l'influence des étapes de diffusion, à des températures de 500 à 560°C. Un catalyseur synthétique a été utilisé, contenant 25 % d'Al₂O₃, ayant une porosité de 0,76 et une surface spécifique de 496 m²/g.

Les réactions étaient représentées par le schéma :



Et les quatre équations de vitesse suivantes ont été obtenues :

$$r_1 = K_1 n_c P_{O_2}$$

$$r_2 = K_2 n_c P_{O_2}$$

$$r_3 = K_3 n_H P_{O_2}$$

$$r_4 = K_4 P_{CO_2}$$

Où:

n_C et n_H représentent la teneur en carbone et en hydrogène du coke, exprimée en moles de carbone ou d'hydrogène par g de catalyseur

p_i = pressions partielles en atm

La formation des produits finaux est exprimée par les équations :

Pour la formation de CO :

$$F \cdot \frac{\Delta y_1}{\Delta w} = r_1 - r_4$$

Pour la formation de CO₂ :

$$F \cdot \frac{\Delta y_2}{\Delta w} = r_2 + r_4$$

Pour la formation de H₂O :

$$F \cdot \frac{\Delta y_3}{\Delta w} = r_3$$

Où:

Les indices 1, 2 et 3 correspondent au CO, au CO₂ et à l'eau

y_i = différence entre les fractions molaires de l'entrée et la sortie du réacteur

w = poids du catalyseur en de réaction r_i sont exprimées en moles de carbone ou d'hydrogène converties par g de catalyseur par minute.

La linéarisation des données expérimentales, y compris celles d'autres chercheurs, a conduit aux équations suivantes des constantes de vitesse de réaction :

$$K_1 = 9,923 * 10^9 * \exp\left(\frac{-153,000}{RT}\right) \dots\dots\dots 1/\text{min}.\text{bar}$$

$$K_2 = 2,578 * 10^6 * \exp\left(\frac{-107,350}{RT}\right) \dots\dots\dots 1/\text{min}.\text{bar}$$

$$K_3 = 6.557 * 10^4 * \exp\left(\frac{-76.240}{RT}\right) \dots\dots\dots 1/\text{min}.\text{bar}$$

$$K_1 = 4,003 * 10^9 * \exp\left(\frac{-57,650}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{mol/g.cat.min}$$

Il est à remarquer que la combustion de l'hydrogène contenu dans le coke s'effectue à une vitesse plus élevée que celle du carbone, ce qui conduit à une valeur plus faible pour l'hydrogène dans le coke résiduel que dans le coke initial.

VI.8. Conclusion :

Les réactions de craquage et de combustion de coke en tant que réactions catalytiques hétérogène, donc il est nécessaire de connaître les effets des phénomènes de transfert sur les réactions est extrêmement importante du fait que les deux réactions comprennent des étapes de transfert.

Chapitre 7 :

***Influence des paramètres opératoires sur le procédé de
craquage***

VII.1. Introduction :

L'étude de l'influence des conditions opératoires du procédé permis de définir les paramètres optimaux à fixer pour obtenir les rendements désirés et des produits de bonne qualité.

VII.2. Les paramètres qui influent sur la réaction de craquage :**VII.2.1. Température :**

Une réaction qui se déroule à une température élevée nécessite des énergies d'activation élevée, l'énergie d'activation peut être utilisée pour expliquer l'influence de la température. L'influence de la température sur la vitesse de réaction peut être exprimée par la loi d'Arrhenius $K = A e^{-E_a/RT}$ (VII.1)

Il faut remarquer que dans les réactions hétérogènes catalytique, l'énergie d'activation mesurée expérimentalement (dans des conditions où le phénomène de diffusion n'influe pas sur la vitesse de réaction) est une énergie apparente E^X qui incluse les énergies d'adsorption des réactifs et de désorption des produits. La relation entre l'énergie d'activation apparente et celle de réaction proprement dit est donnée par la formule suivante :

$$E^X = E_a - E_{ads} - E_{dés} \dots\dots\dots (VII.2)$$

L'analyse des données publiées permet de dire comme une conclusion que les valeurs des énergies d'activation varient avec les caractéristiques de catalyseur et avec celles de la charge. Pour les alcanes l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de poids moléculaire ce qui résulte en une facilité de craquage des alcanes ayant un poids moléculaire élevé.

n-C ₆ H ₁₄	153 Kj/mol
n-C ₇ H ₁₆	123Kj/mol
n-C ₈ H ₁₈	104Kj/mol

Pour le craquage catalytique des distillats atmosphériques et ceux obtenus par distillation sous vide les valeurs d'énergie d'activation sont entre 40 et 60 KJ/mol. La variation de l'énergie d'activation apparente avec le poids moléculaire montre des valeurs élevées correspondent à la décomposition de l'essence en gazes par rapport aux énergies d'activation qui correspondent à la formation de l'essence à partir de la charge.

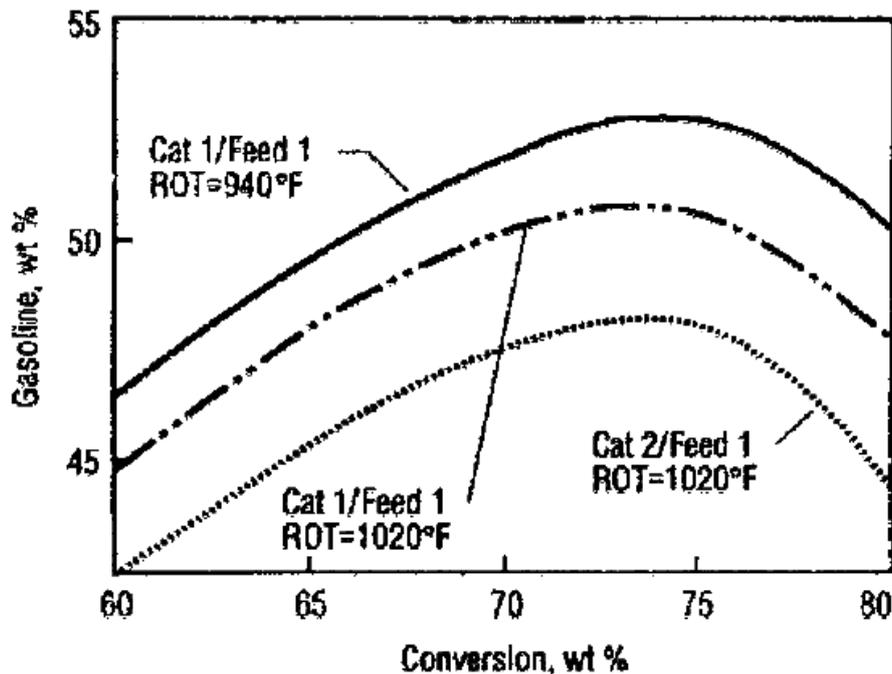


Figure VII.1 : La variation du taux de conversion par rapport à l'essence en fonction du taux de conversion total pour deux températures et deux catalyseurs différents.

La figure (VII.1) montre que le taux de conversion de l'essence passe par un maximum qui diminue avec l'augmentation de la température. La formation de l'essence se constitue dans deux réactions successives, et par conséquent comme dans le craquage thermique l'augmentation de la température dans le procédé de craquage catalytique conduit à la diminution du maximum du rendement en essence. Cette conclusion théorique était confirmée expérimentalement dans une unité pilote de type riser montrée dans la figure au dessous :

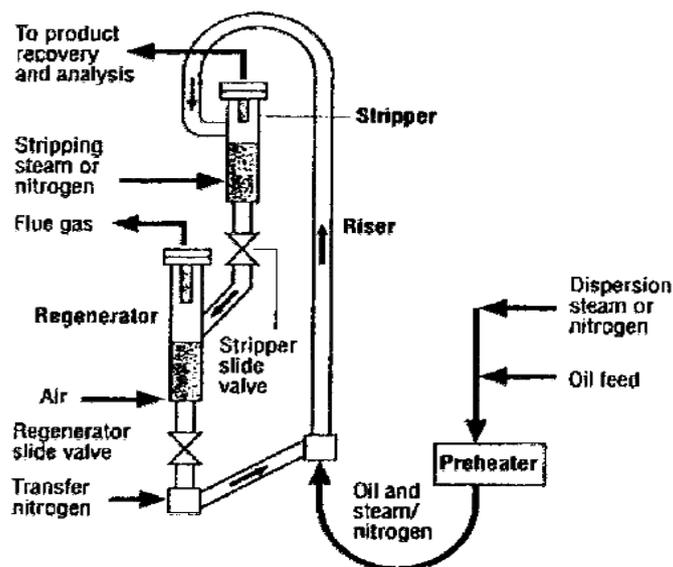


Figure VII.2 : Installation pilote avec réacteur Riser.

L'augmentation de la température, augmente la vitesse de déshydrogénation des cycloalcanes et la vitesse de craquage thermique augmente aussi puisque ces réactions possèdent des énergies d'activation élevées par rapport à la réaction de craquage catalytique, ce qui donne une essence riche en aromatiques ayant un indice d'octane élevé. Cela aussi était confirmé par les données obtenues dans une expérience dans l'unité pilot.

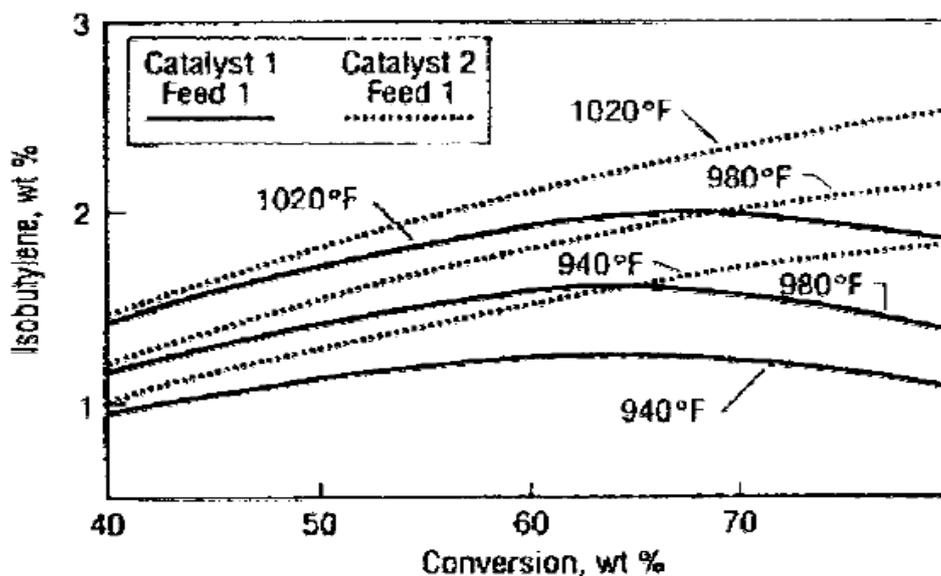


Figure VII.3 : La variation du taux de conversion par rapport à l'isobutylène à des températures de sortie du riser différentes en fonction de la conversion totale.

On peut voir sur la figure (VII.3) que le rendement en isobutylène obtenu par la même charge traitée par deux catalyseurs différents augmente avec l'augmentation de la température, et que les rendements obtenus en utilisant le catalyseur 2 sont plus élevés que ceux obtenus en utilisant le catalyseur 1.

On peut voir sur la figure (VII.4) que le rendement en isopentènes obtenu par la même charge traitée par deux catalyseurs différents augmente avec l'augmentation de la température, et que les valeurs obtenues en utilisant le catalyseur 2 sont plus élevées que celles obtenues en utilisant le catalyseur 1.

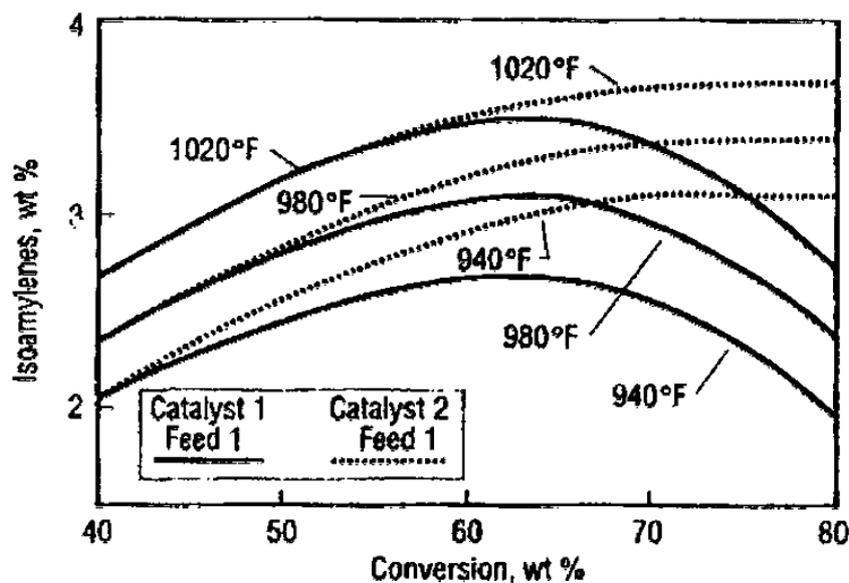


Figure VII.4 : Le taux de conversion par rapport à l'isoamylène (isopentène) à des températures de sortie de riser différentes en fonction de la conversion total massique.

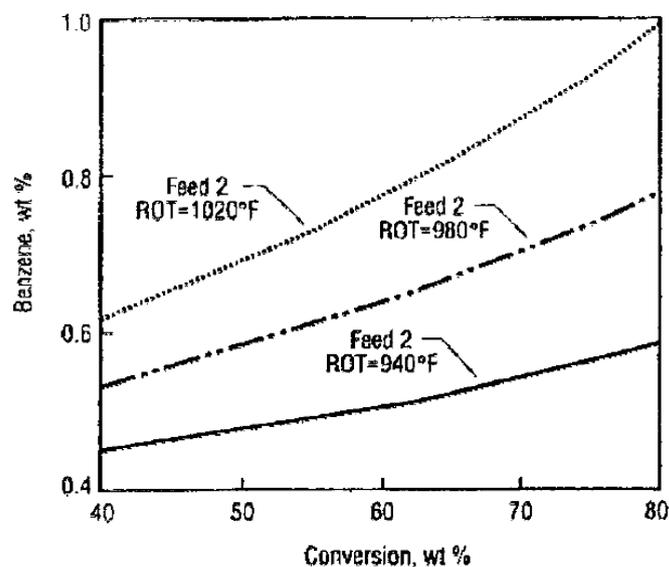


Figure VII.5 : Le rendement en benzène à des trois températures à la sortie du riser ROT en fonction de la conversion total.

La figure au dessus montre qu'avec l'augmentation de la température le rendement en composés aromatiques augmente ce qui résulte en une essence à NO élevé, comme on a déjà mentionné.

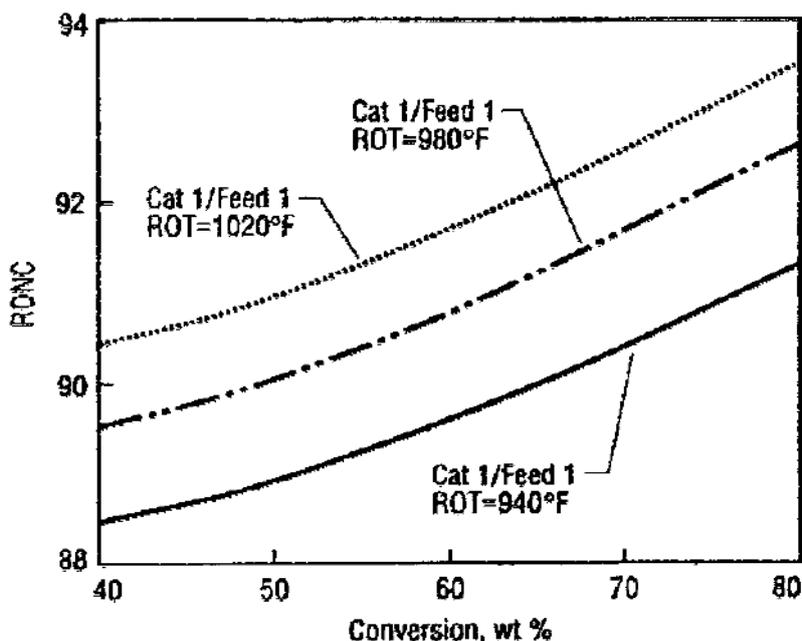


Figure VII.6 : L'indice d'octane de recherche en fonction de la conversion pour trois ROT.

En ce qui concerne la formation de coke, à cause de la complexité de cette réaction et parce que jusqu'à maintenant y pas des équations cinétiques qui peuvent clairement décrire le processus de formation de coke, ya pas de données sur l'énergie d'activation pour cette réaction.

Avec l'augmentation de la température, l'énergie d'activation peut diminuer. C'est l'effet des phénomènes de diffusion, qui sont cependant moins influencés par la température que la cinétique de réaction (voir figure VII.8). Compte tenu de la plage étroite de températures, allant de 470 à 545 °C, où le craquage catalytique est effectué, et les faibles valeurs de l'énergie d'activation il est possible de supposer que la diffusion externe influence dans certains cas la vitesse de réaction. Par exemple pour les catalyseurs sphériques d'un diamètre de 3 à 5 mm utilisés dans les procédés à lit mobile, le passage au contrôle par diffusion externe s'effectue à des températures de 480 à 510 °C, tandis que pour les catalyseurs microsphériques utilisés dans les procédés fluidisés lit, a lieu à 540–560°C. Puisque ces estimations se réfèrent à des catalyseurs synthétiques classiques avec 12 à 25 % d'Al₂O₃, on peut supposer que pour les catalyseurs zéolithiques, qui sont plus actifs, le passage au contrôle par la diffusion externe se fera à des températures encore plus basses.

Il faut remarquer que la température de passage du contrôle de réaction au contrôle de diffusion est différente pour la réaction de décomposition de la charge en essence et celle de l'essence en gaz. La différence résulte de l'énergie apparente d'activation plus élevée pour la décomposition de l'essence que pour sa formation, et d'un coefficient de diffusion plus élevé pour les molécules d'essence que pour les molécules de charge. Ainsi, la barrière diffusionnelle interviendra à des températures plus élevées pour l'essence formée dans le procédé que pour la charge soumise au craquage catalytique. L'influence de la diffusion externe peut être une diminution du maximum de rendement en essence.

L'influence de la diffusion interne est similaire à celle de la diffusion externe, à la différence qu'elle est fortement influencée par la structure et la distribution des tailles, et par la taille des molécules d'alimentation. En outre, même la très forte influence de la diffusion interne ne peut réduire la valeur de l'énergie d'activation apparente de plus de la moitié de l'énergie d'activation de la réaction réelle. Les fortes différences entre les structures des catalyseurs et la variété des charges utilisées dans le craquage catalytique rendent difficile la formulation de conclusions généralement valables concernant l'influence de la diffusion interne sur la vitesse globale. On peut cependant affirmer que de telles influences sont minimales lorsque des catalyseurs microsphériques sont utilisés et peuvent devenir importantes pour les catalyseurs granulaires utilisés dans les procédés à lit mobile.

Tableau VII.1 : Caractéristiques des deux matières premières utilisées dans l'analyse montrée.

Characteristics	Feed 1	Feed 2
Density, 15°C	0.9188	0.9554
Distillation (°C)		
5%	278	286
50%	455	423
90%	565	504
S total, wt %	0.55	0.29
N total, wt %	0.18	0.36
N basic, wt %	0.056	0.12
C, wt %	86.72	87.72
H, wt %	12.27	11.61
Conradson coke, wt %	0.89	0.15
V, ppm	0.6	0.02
Ni, ppm	0.4	0.04
Fe, ppm	7.0	0.03
Na, ppm	1.8	0.50
Refraction index at 67°C	1.4950	1.5069
Aniline point (°C)	80.0	60.0
Molecular mass	371	322

Tableau VII.2 : Les caractéristiques des catalyseurs 1 ,2 utilisés pour l'obtention des graphes

Characteristics	Catalyst 1	Catalyst 2
Specific surface m ² /g		
zeolite	41.7	109.3
matrix	109.1	46.4
Rare earths content		
cerium	0.72	0.04
lanthan	1.07	0.17
neodim	0.51	0.05
parazeodim	0.16	0.03
Metals content (ppm)		
iron	3,410	10,800
nickel	647	2,220
vanadium	447	2,045
natrium	2,387	6,100
bismuth	–	10
stibium	–	< 10
Microactivity MAT	74	66

Tableau VII.3 : L'influence de la température sur le craquage catalytique de gasoil.

Characteristics	Mean reactor temperature °C		
	454	482	510
Volumetric rate, h ⁻¹	0.8	1.3	2.0
Conversion, wt %	55.1	55.1	55.1
Yields, wt %			
H ₂	0.04	0.05	0.06
CH ₄	0.71	0.85	1.29
C ₂ H ₄	0.40	0.55	0.75
C ₂ H ₆	0.60	0.75	1.05
C ₃ H ₆	2.40	3.35	4.40
C ₃ H ₈	2.10	2.15	2.15
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	5.10	4.20	3.35
<i>n</i> -C ₄ H ₈	2.90	4.00	5.60
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1.40	1.30	1.25
Gasoline debutanised	34.6	33.5	32.2
Light gas oil	15.8	13.8	12.4
Heavy gas oil	29.1	31.1	32.5
Coke	4.85	4.20	3.70
Gasoline characteristics			
vapor pressure (torr)	374	379	384
Density	0.7511	0.7579	0.7649
Octane number F ₁ with vapor			
Tension 517 torr	91.2	94.0	95.0
Tension 517 torr, with 0.8 ml/l TEP	97.6	98.6	99.0

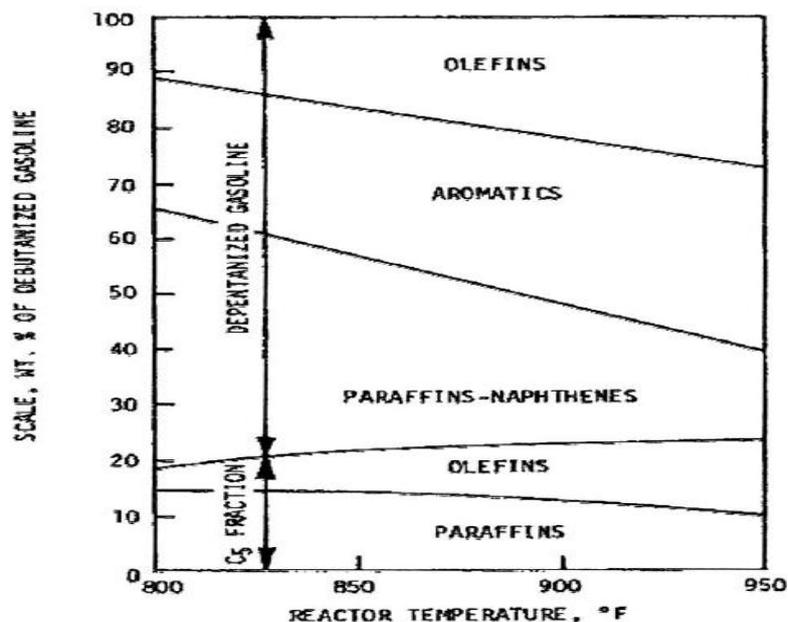


Figure VII.7 : L'effet de la température sur l'essence débutanisé et la composition de la fraction C₅.

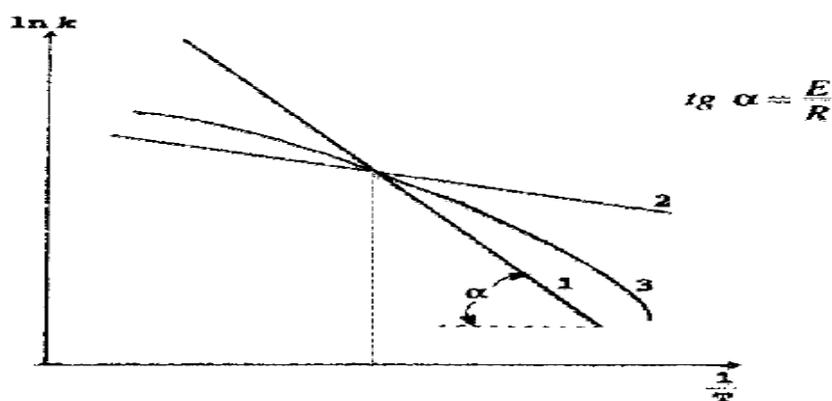


Figure VII.8 : Effet de la température sur la diffusion externe et les vitesses de réaction : 1 – réaction 2 – diffusion externe, 3 – taux résultant.

Les données des tableaux (VII.1) (VII.2) (VII.3) et des figures (VII.3) et (VII.4) correspondent à un catalyseur classique et à la fluidisation en phase dense.

VII.2.2 Pression:

La pression dans le procédé de craquage catalytique varie sur une plage très courte. La pression est déterminée par le type d'unité et par le système de circulation de catalyseur. Malgré que le choix de pression ne présente pas une grande importance dans la sélection des paramètres opératoires du procédé, il reste important de déterminer son influence sur la

réaction de craquage. L'effet de pression explique la différence dans les performances des différents types d'unités et permet de développer le design d'une unité d'un type donné.

Il était démontré expérimentalement que la pression favorise les réactions de polymérisation qui conduisent à la formation du coke sur la surface de catalyseur. La pression n'a pas d'effet significatif sur le rendement et la qualité des autres produits obtenus, à l'exception de la diminution du caractère insaturé des produits illustrée dans le tableau par le rendement relatif en butylènes.

Tableau VII.4 : L'influence de pression sur les rendements dans unité pilot.

	Hydrocarbons partial pressure (bar)		
	0.69	1.72	2.76
Global conversion (vol %)	69.30	70.40	75.70
Gasoline (vol %)	53.10	52.60	51.20
Coke (wt %)	7.40	9.60	12.40
Butylenes relative yield	1.00	0.86	0.72

Etant donné que dans les unités industrielles les pressions dans le réacteur et dans le régénérateur sont interdépendantes, une augmentation de la pression dans le réacteur conduit à une augmentation de la pression dans le régénérateur et donc à une vitesse de combustion du coke plus élevée. Il en résulte une diminution du coke résiduel et une augmentation de l'activité moyenne du catalyseur. Pour cette raison, l'augmentation de la pression dans les systèmes industriels doit être analysée en tenant compte des modifications de performances qui seront produites dans le réacteur et le régénérateur.

VII.2.3. Composition de l'alimentation :

En règle générale, le produit du bas de la colonne de fractionnement de l'unité de craquage catalytique est ajouté à la charge dans le but de récupérer le catalyseur entraîné. Ce produit a généralement un point d'ébullition initial de distillation d'environ 420-450°C. La base de la charge pour le craquage catalytique est la coupe large issue de la distillation sous vide du pétrole brut, et occasionnellement avec l'ajout d'un gazole atmosphérique. La charge peut comprendre également des gazoles de viscoréduction et de cokéfaction ainsi que des extraits de raffinage au solvant des huiles de lubrification et des huiles désasphaltées, qui peuvent parfois avoir été hydrotraitées.

Les améliorations apportées au craquage catalytique permettent d'inclure dans la charge des proportions variables de fractions résiduelles en général des résidus de la distillation atmosphérique à condition de ne pas dépasser certaines limites pour le carbone Conradson et la teneur en métaux. Les résidus atmosphériques peuvent également être directement soumis à un craquage catalytique. Le recyclage des gazoles, en particulier des gazoles lourds, influence

fortement les résultats du procédé en raison de leur caractère aromatique. Actuellement, pour estimer les performances du craquage catalytique, le facteur de caractérisation de la charge est utilisé, comme suggéré par Watson et Nelson exprimé en unités métriques il est donné par l'expression :

$$K = \frac{1.216 \sqrt[3]{T}}{d} \dots \dots \dots (VII.3)$$

T = température d'ébullition moyenne molaire en degrés K

d = la densité à 15,568C.

L'influence des limites de distillation de la charge sur le rendement en produits est illustrée à la figure (VII.9).

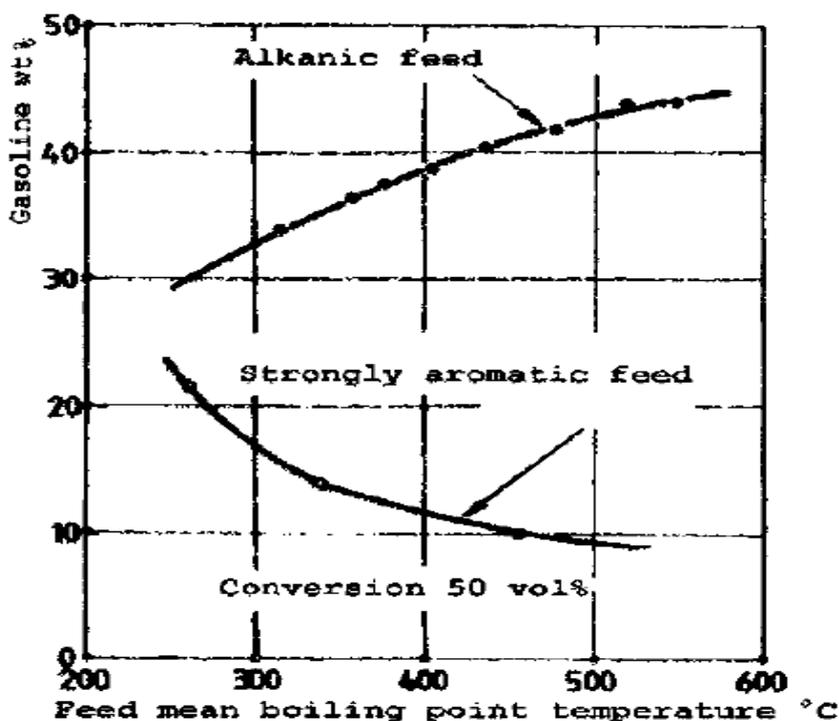


Figure VII.9 : L'influence des limites de distillation de la charge sur le rendement en produits.

A partir de cette figure, l'augmentation de la température moyenne d'ébullition de la charge augmente la conversion et les rendements pour tous les produits. Cependant, le rendement en essence augmente avec le caractère alcane de la charge et il peut varier en sens inverse si la charge est fortement aromatique.

La conversion des différentes classes d'hydrocarbures en fonction de la sévérité du procédé est donnée dans les graphiques de la figure (VII.10). Ces résultats ont été obtenus dans une installation pilote utilisant un catalyseur conventionnel, une température de réaction de 482°C, et une alimentation avec 50% vol de distillat à 371°C.

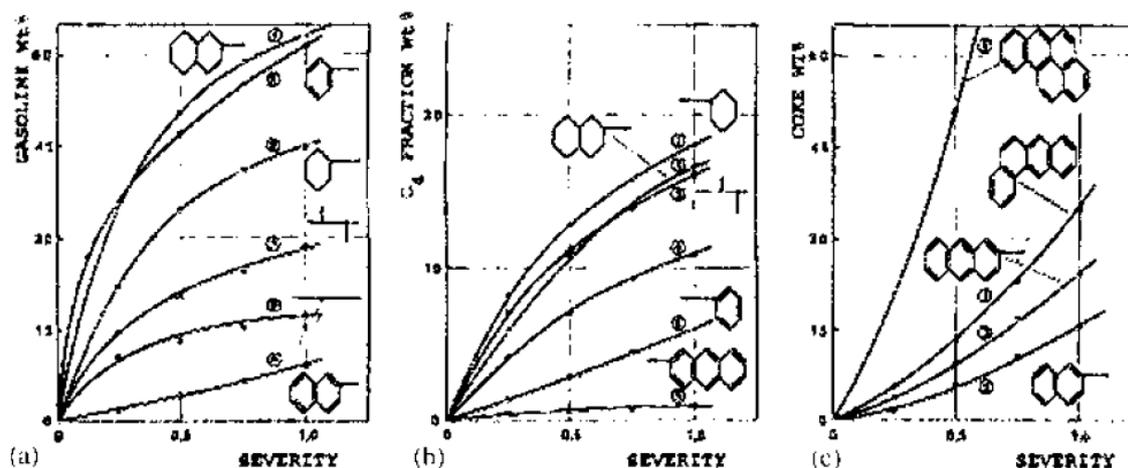


Figure VII.10 : La conversion des différentes classes d'hydrocarbures en fonction de la sévérité du procédé.

VII.2.3.1. Effet des composés soufrés et azotés :

Les composés soufrés influent sur le processus de craquage catalytique d'une façon indirecte. Ils favorisent le dépôt des métaux lourds et surtout du fer sous forme dispersée à la surface du catalyseur. L'influence du soufre et de l'azote sur la cinétique de réaction du craquage catalytique a été considérée. En considérant également la composition n-d-M de la charge et les équations cinétiques proposées. Il a été constaté que la teneur en soufre a une forte influence sur les constantes cinétiques alors que l'effet de l'azote est moins important. La répartition du soufre parmi les produits comme il était déjà montré dans le chapitre deux que près de la moitié se retrouve dans les gaz sous forme de sulfure d'hydrogène et une petite partie dans l'essence et le gazole. La part qui se retrouve dans le résidu et le coke varie dans de larges limites, éventuellement en fonction de la nature des composés soufrés de la charge.

VII.2.3.2. Effet du sodium et des métaux lourds :

Les résidus traités durant le craquage catalytique peuvent contenir du sodium issu du NaOH introduit dans le brut pour lutter contre la corrosion acide dans la tour de distillation atmosphérique. Le sodium est également introduit dans les chaudières à vapeur et est également utilisé dans les traitements appliqués au gazole recyclé. Le sodium neutralisera une partie des sites actifs du catalyseur et de ce fait réduira sa stabilité. Une grande quantité de sodium peut conduire au frittage du catalyseur et à la fermeture partielle des pores ce que les rend inaccessibles aux molécules de réactifs. Le vanadium a un effet similaire sur la fermeture des pores. Les composés volatils des métaux lourds : Ni, V, Cu et Fe se décomposent au contact du catalyseur et le métal se dépose à sa surface tel qu'il est ou sous forme de sulfure.

Le nickel déposé a une activité catalytique « parasite », favorisant la déshydrogénation, l'aromatation et la formation de coke. Cette activité catalytique parallèle est non désirée car

une partie des hydrocarbures présents vont subir des réactions différentes de celles typiques du craquage catalytique. Ainsi, les alkylcycloalcanes, au lieu de former des iso-alcanes sur les sites acides du catalyseur, seront déshydrogénés sur les sites métalliques, conduisant finalement à la formation de coke.

Enfin, l'empoisonnement aux métaux entraîne une diminution de la conversion. A conversion constante, l'empoisonnement par les métaux résulte en rendements élevés en gaz, un rendement élevé en hydrogène, une diminution du rendement de l'essence, un rendement élevé en coke.

N, V, Fe on catalyst (ppm)	180	1130	3500
kg feed/kg catalyst per hour	16.5	10.2	5.8
Issues			
C ₃ (wt %)	5.8	6.6	7.1
C ₄ (wt %)	14.0	14.0	13.0
Gasoline (wt %)	61.0	59.0	54.0
Coke (wt %)	2.4	3.1	7.3

Figure VII.11 : L'effet d'empoisonnement par les métaux une conversion constante 70%.

Craquage en lit fluidisé à l'usine pilote d'Arco ; la charge est la fraction 262-570°C du milieu du continent ; catalyseur : zéolite; Température 499°C, rapport de circulation catalyseur/charge = 8, 0,05 % de coke ; sur catalyseur régénéré.

L'effet d'empoisonnement n'est pas le même pour les quatre métaux. (Fe semble d'être moins empoisonnant) et cela dépend dans une certaine mesure aussi de la composition de la charge, des conditions opératoires et du type de catalyseur. Ainsi, la présence de soufre dans l'alimentation favorise l'effet nocif du fer. L'effet d'empoisonnement du catalyseur par les métaux déposé sur sa surface diminue avec le temps, cela probablement est dû au fait que ces métaux perdent leurs activités avec le temps. Dans les distillats, la quantité de métaux lourds ne dépasse généralement pas 1 ppm si le point final de distillation n'est pas supérieur à 600°C. Ils sont contenus en plus grande quantité dans les huiles produites lors du désasphaltage des résidus, des contaminations par des résidus des fractions produites par distillation sous vide, et des fuites dans les échangeurs de chaleur. La contamination due aux métaux résultant de l'érosion des équipements est négligeable. La solution la plus efficace pour éviter la contamination par les métaux est l'hydrotraitement de la charge.

VII.2.4. Recyclage de la matière première :

Le coefficient de recyclage est défini comme suit :

$$K = \frac{A}{A_0} = \frac{A_0 + F}{A_0} = \frac{B}{Z} \dots\dots\dots (VII.4)$$

Tels que :

A_0 = la charge fraie

F = la charge recyclée

B = le rendement en gazole

Z = le taux de conversion par rapport à l'essence à la sortie du réacteur

Un faible pourcent de 3 à 5% de la charge recyclée, représente l'huile de décantation, par exemple la fraction lourde de colonne de fractionnement qui contient la poussière du catalyseur entraînée avec les vapeurs de réacteur. La faible quantité de ce « recyclage obligatoire » n'a pas d'effet significatif sur le rendement du procédé. L'ajout de 1,5 à 18 % de ce produit entraîne une augmentation d'environ 2,2 % de la conversion en essence et une augmentation d'environ 2,4 unités pour l'indice d'octane du moteur.

Le produit recyclé a une densité de 0,9959 et contient 52,5 % d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. La majeure partie du recyclage est constituée de la fraction qui distille entre 340 et 455°C. Dans le cas des catalyseurs classiques, le recyclage déplace le rendement maximal en essence vers des conversions plus élevées. Les résultats obtenus de cette manière sont illustrés à la figure (VII.12) au-dessous.

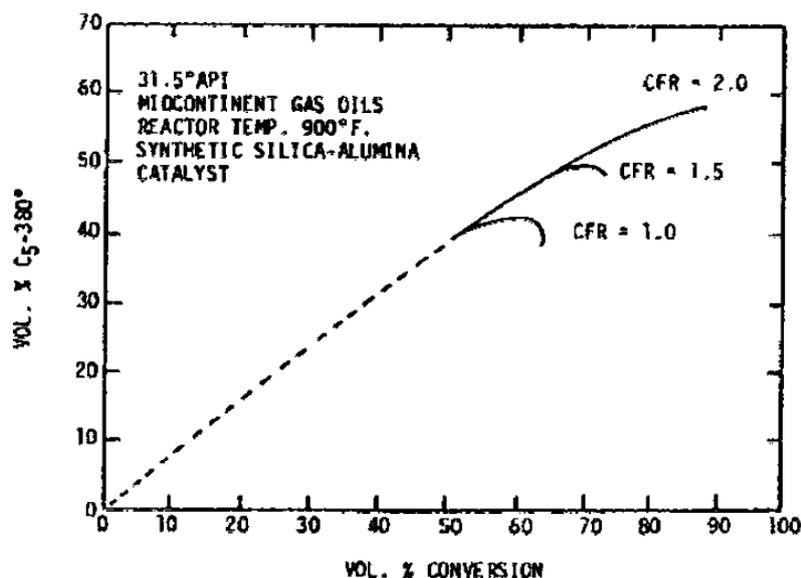


Figure VII.12 : L'effet de recyclage sur le rendement en essence, gazole $d = 0,868$, craquage sur catalyseur synthétique Silice-Alumine à 482°C.

Les catalyseurs zéolites donnent des rendements en essences maximums supérieurs aux rendements obtenus avec les catalyseurs classiques. Dans ce cas les zéolites éliminent la nécessité de ce recyclage ou bien le réduisent à des pourcentages qui ne dépassent les 15%.

VII.2.5. Comportement du catalyseur :

Les problèmes spécifiques du comportement du catalyseur pendant le fonctionnement des unités industrielles sont discutés ci-dessous :

VII.2.5.1. Performances comparatives :

Les performances des catalyseurs amorphes sont comparées à celles des catalyseurs zéolites, dans les figures (VII.13) et (VII.14).

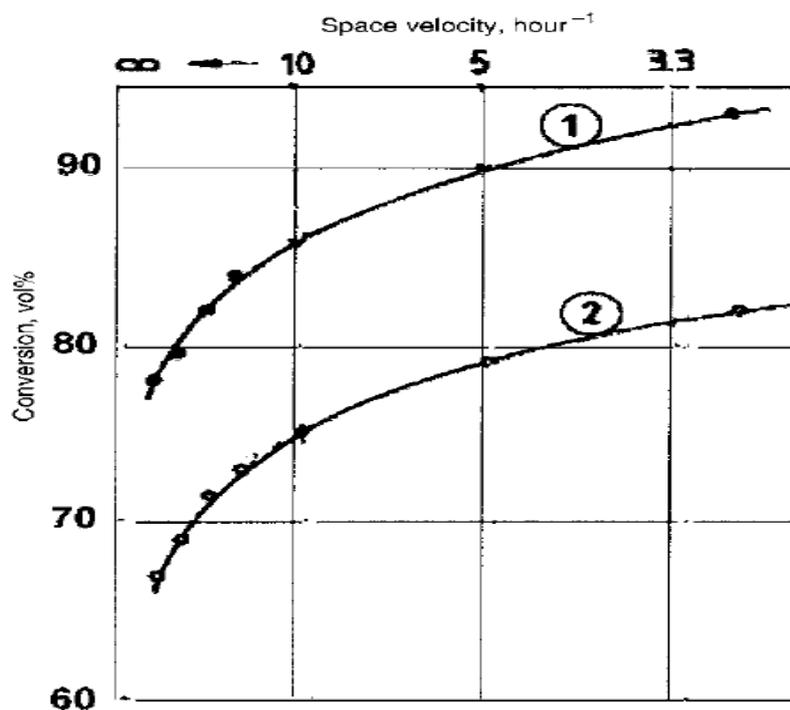


Figure VII.13 : Conversion en fonction de la vitesse spatiale, pour deux catalyseurs.

1 – catalyseur amorphe, 2 – catalyseur zéolite.

Ces résultats tracés ont été obtenus dans une usine pilote avec un réacteur à lit fluidisé utilisant : (a) un catalyseur amorphe avec 28,1 % d' Al_2O_3 , une surface spécifique de $119 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de pores de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ et (b) le catalyseur zéolites Davison XZ-25, ayant 28,2 % d' Al_2O_3 , une surface spécifique de $105 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de pores de $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$. La charge était un gasoil $d=0,857$, $K=12,9$, % en poids = 0,19, intervalle de distillation 375-611°C. L'unité a fonctionné sans recyclage, à la température de 510°C en utilisant un rapport catalyseur/charge = 7.

On remarque dans la figure que la conversion augmente avec l'augmentation de la vitesse spatiale. Le catalyseur (1) possédant une surface spécifique et un volume des pores plus grands que ceux de catalyseurs (2) est plus capable de donner des conversions élevées. La

surface spécifique et le volume des pores jouent un rôle fondamental dans les réactions catalytiques hétérogènes.

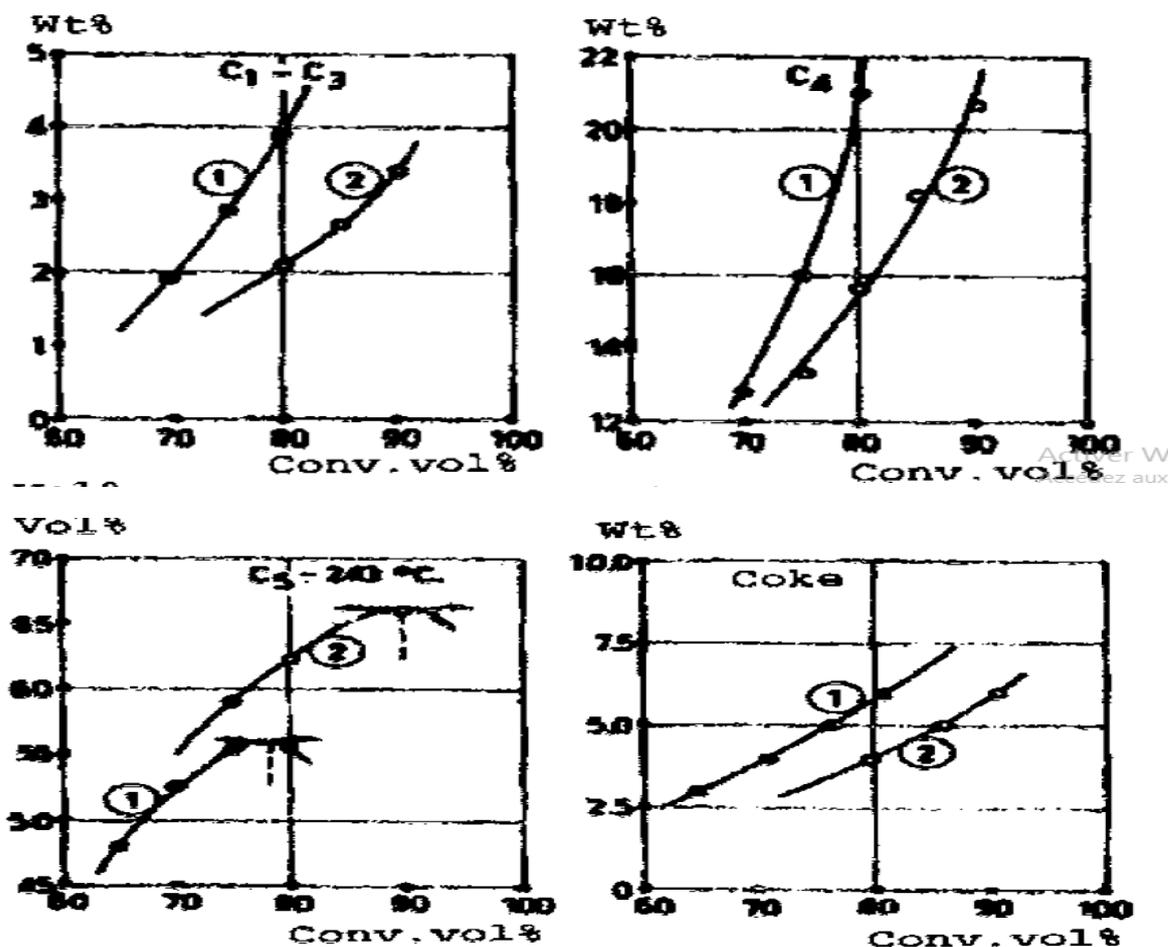


Figure VII.14 : Les rendements en produits en fonction de la conversion pour : 1- catalyseur amorphe, 2- catalyseurs zéolites

Dans la figure (VII.14) on remarque que les rendements enregistrés par le catalyseur (1) sont élevés par rapport aux ceux donnés par le catalyseur (2). Mais le catalyseur zéolite donne un rendement plus supérieur de la fraction C₅ à 240°C et un rendement en coke minimal.

L'effet de la teneur en zéolithe REY sur le rendement en produit et sur l'indice d'octane à une conversion constante de 70 % est illustré à la figure (VII.15).

Dans ces expériences, un gazole de l'ouest du Texas et un catalyseur REY ont été utilisés. Le catalyseur a été prétraité par chauffage pendant 12 heures à 827°C dans l'air, avec +20% de vapeur. Les conditions de test étaient : $t = 493^{\circ}\text{C}$ et rapport catalyseur/charge = 5.

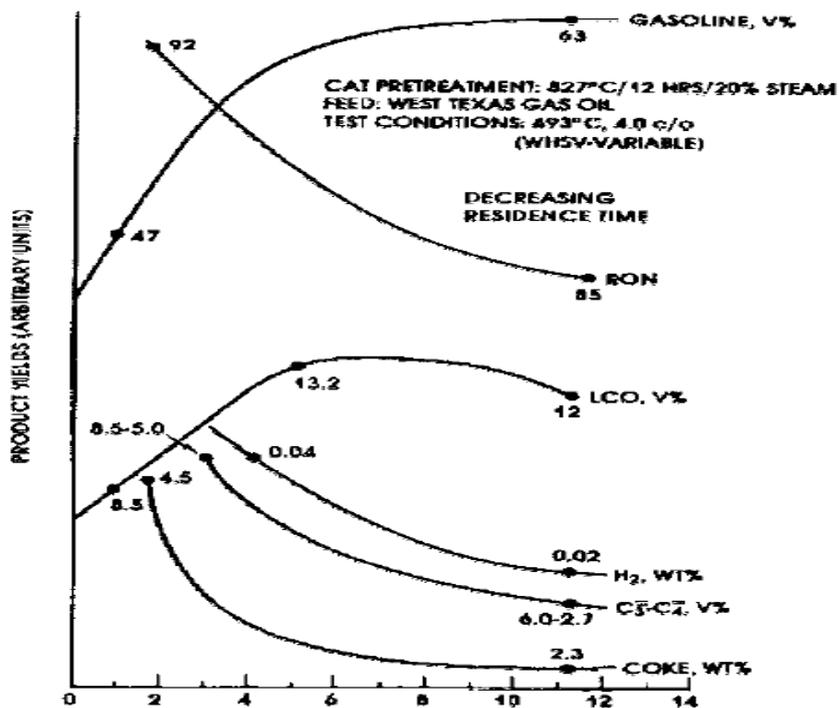


Figure VII.15 : L'effet de la teneur en zéolite dans le catalyseur sur les rendements.

On remarque dans le graphe au-dessus que l'augmentation de la teneur en zéolite REY dans le catalyseur dans des rendements accrus en essences mais à faible indice d'octane. Le rendement en LCO augmente aussi avec l'augmentation de la teneur en zéolite. Tandis que le rendement en fraction C₃-C₄ et ceux de l'hydrogène et le coke diminue progressivement que la teneur en REY augmente. Donc la zéolite REY favorisent les réactions de craquage aboutissant à la fraction d'essence mais il semble de ne pas avoir une tendance à favoriser les réactions d'isomérisation et de déshydrogénation aboutissant à la formation des aromatiques, le coke et l'hydrogène.

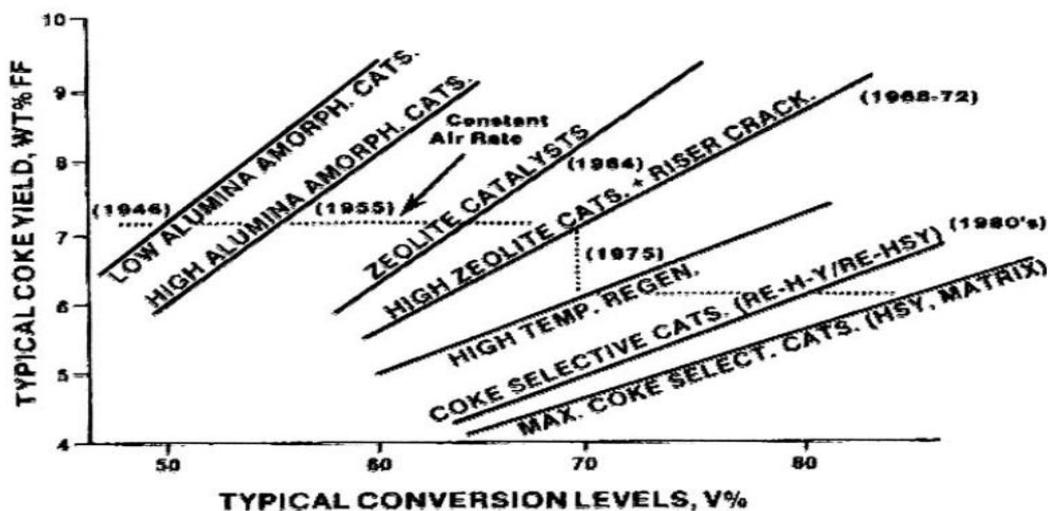


Figure VII.16 : La variation de la diminution du rendement en coke avec la conversion avec différents catalyseurs.

VII.2.5.2. Coke résiduel sur catalyseur régénéré :

Le pourcentage de coke résiduel restant sur le catalyseur après régénération influence sensiblement la conversion. Le graphique présente les résultats obtenus dans une usine pilote utilisant un catalyseur Davison dans un lit fluidisé, alimenté avec un gazole de l'ouest du Texas ayant $d = 0.893$, plage de distillation 354-502°C, facteur de caractérisation 12,1 et teneur en soufre 0,30 %. Le catalyseur AGZ-50 de Davison a été prétraité pendant 12 heures avec de la vapeur diluée par 20 % d'air à 826°C. A l'issue de ce traitement, le catalyseur avait une surface spécifique de 120 m²/g et un volume poreux de 0,32 cm³/g. Cette influence est illustrée par le graphique de la figure au – dessous (VII.17).

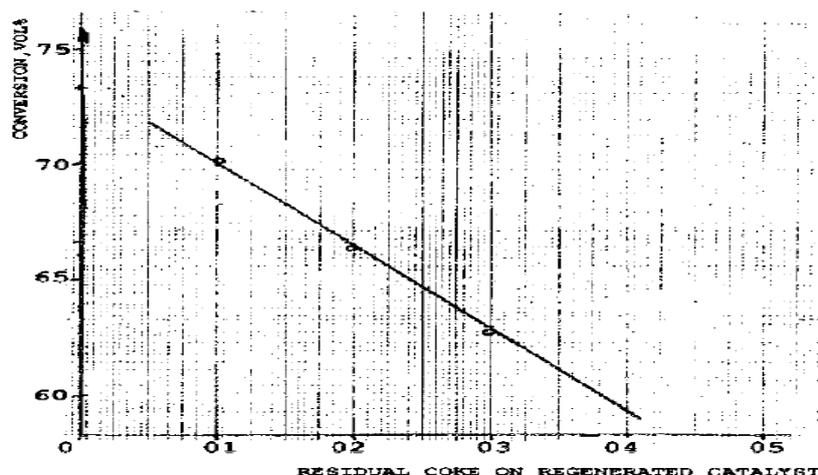


Figure VII.17 : L'effet du coke résiduel sur la conversion.

On remarque qu'avec l'augmentation de la quantité du coke, la conversion diminue progressivement. Après plusieurs cycles de régénération et en raison de la présence du coke qui reste toujours sur le catalyseur malgré la régénération le catalyseur perd son activité et caractéristiques avec le temps et la conversion diminue comme un résultat. Cela résulte en une augmentation de la sévérité.

L'influence du coke résiduel sur les rendements en produits à différentes valeurs de conversion est donnée sur la figure (VII.18). Le graphique montre que l'influence négative du coke résiduel augmente avec l'augmentation de la conversion. La plus grande quantité de coke obtenue lors de l'utilisation d'un catalyseur avec un niveau plus élevé de coke résiduel semble être due à son action catalytique, qui conduit les réactions à des degrés de décomposition plus élevés pour produire du coke et des gaz.

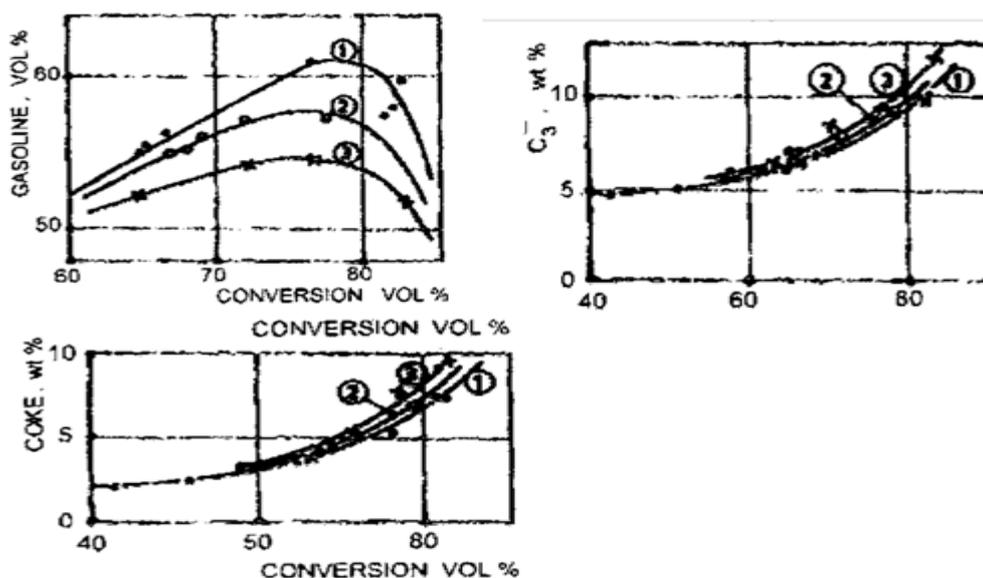


Figure VII.18 : Effet du coke résiduel sur les rendements en produits. 1 – 0,1 % en poids de coke, 2 – 0,2 % en poids de coke, 3 – 0,4 % en poids de coke.

VII.2.5.3. Vieillessement du catalyseur :

En fonctionnement, les catalyseurs de craquage catalytique sont soumis à un phénomène de vieillissement, qui est principalement dû au :

- Vieillessement hydrothermal : contact répété avec de la vapeur à haute température, qui a lieu à chaque cycle de régénération
- Dépôt de métaux lourds, notamment Ni et V, en surface du catalyseur.

A ces effets on peut ajouter l'action du sodium, qui peut être présent accidentellement dans la charge ou dans les gouttes d'eau entraînées par la vapeur.

VII.2.5.3.1. Vieillessement hydrothermique :

Terme qui définit l'action combinée de la vapeur d'eau et des températures élevées. Il dépend de la texture de matrice et de la structure de zéolithe. Il se manifeste le plus fort pendant les cycles de contact initiaux du nouveau catalyseur et son intensité est la plus élevée à des niveaux de température plus élevés. Son effet sur la matrice est la diminution de la surface spécifique et de l'activité catalytique de ses sites actifs. Dans le même temps, la porosité peut être affectée, ce qui diminue l'accessibilité des réactifs aux cristaux de zéolithe situés au sein de la matrice. L'effet sur la zéolithe se manifeste notamment par le remplacement des atomes d'aluminium tétraédriques situés sur les parois des alvéoles de zéolithe par des atomes de silicium, probablement présents des structures amorphes.

Il en résulte une augmentation du rapport Si/Al au sein des structures accessibles aux réactifs et par conséquent une diminution de l'activité catalytique. Ces modifications conduisent à la

formation de structures plus stables du point de vue hydrothermique. A des températures supérieures à 850°C, la zéolithe est complètement détruite. La zéolithe et la matrice ont des vitesses de vieillissement différentes. Pour cette raison, en exprimant le vieillissement du catalyseur par une équation d'Arrhenius, on obtient l'équation globale suivante :

$$K = A_m e^{\frac{-E_M}{RT}} + A_z e^{\frac{-E_Z}{RT}} \dots\dots\dots (VII.5)$$

Où:

K = la constante du taux de désactivation, exprimée généralement en unités de jours⁻¹

E_M et E_Z = les énergies de désactivation pour la matrice et pour la zéolithe respectivement

A_m et A_z = les facteurs pré-exponentiels respectifs.

Selon les études de Chester et Stover, $E_Z > E_M$, et donc, la désactivation de la matrice est déterminante à des températures modérées, tandis qu'à des températures plus élevées, la désactivation de la zéolithe devient déterminante. Les deux taux sont égaux à environ 780°C. La variation de la constante de vitesse de désactivation avec la température est illustrée à la figure (VII.19).

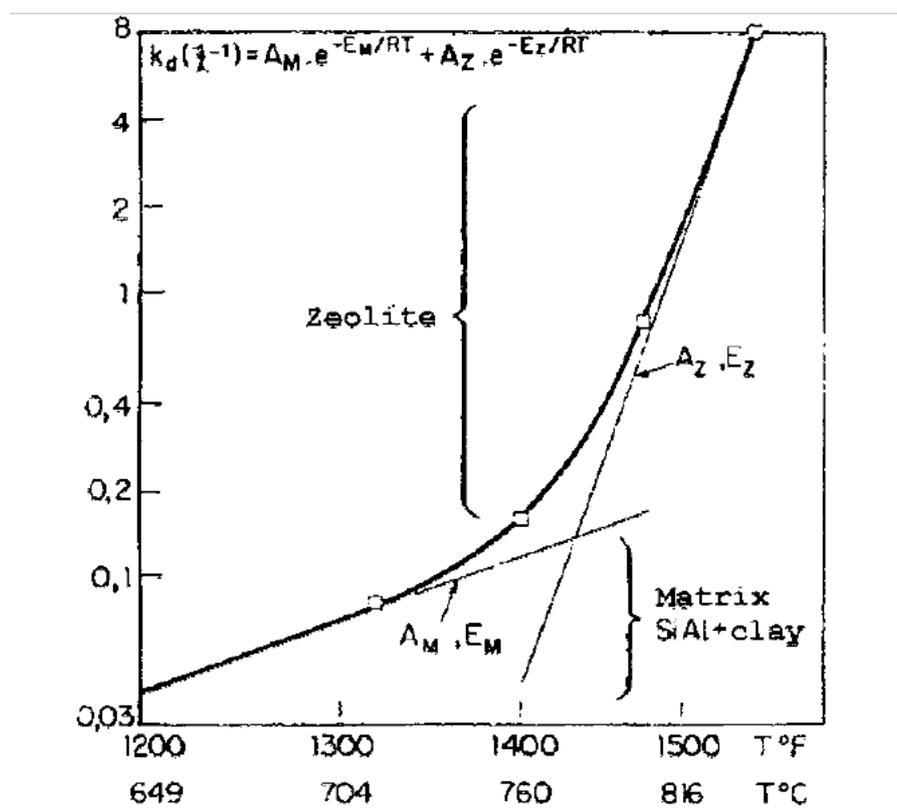


Figure VII.19 : Constante de vitesse pour la désactivation thermique. Le catalyseur a été traité à la vapeur pendant 12 heures avant le test.

La présence des terres rares prévenir l'extraction des atomes d'aluminium des parois des alvéoles zéolites, augmentant ainsi la stabilité hydrothermique du catalyseur. Un effet

inverse, la diminution de la stabilité, est produit par Na_2O . Ces influences sont illustrées à la figure (VII.20).

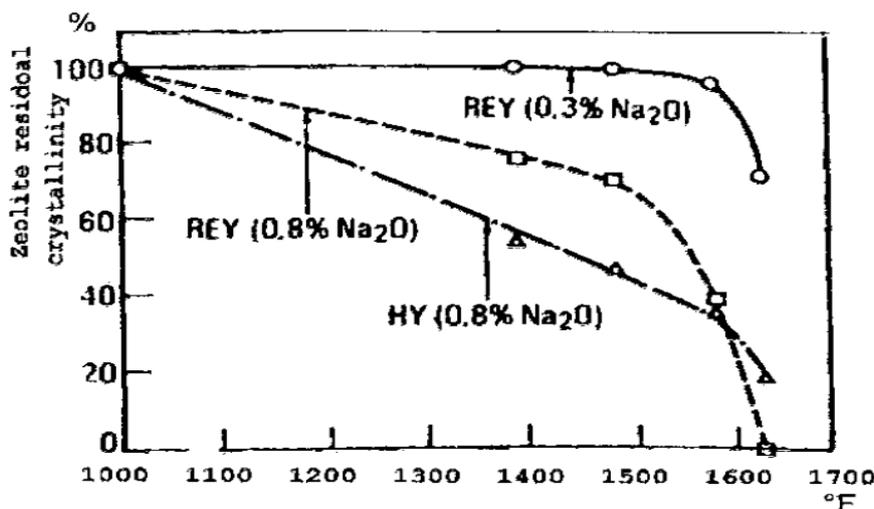


Figure VII.20 : La diminution de la stabilité par Na_2O .

Le catalyseur REY contient de la zéolite Y et des terres rares, contrairement à HY. Les catalyseurs ultrastables promus avec des terres rares USY ont une meilleure stabilité hydrothermique.

VII.5.3.2. Vieillessement dû aux métaux :

Le vanadium et le nickel sont les métaux les plus susceptibles d'empoisonner le catalyseur. L'effet du nickel est simple ; il consiste en la formation à la surface du catalyseur de sites métalliques actifs dans les réactions de déshydrogénation. De ce fait, l'empoisonnement au nickel conduit à une augmentation de la teneur en hydrogène des gaz et du coke déposé à la surface du catalyseur. La conséquence est une diminution de l'activité du catalyseur.

D'autres métaux, comme le fer, ont, surtout en présence de soufre, des effets similaires à ceux du nickel. Ces effets sont beaucoup plus faibles, et ils sont généralement négligés dans l'évaluation du phénomène de vieillissement. Si le vieillissement dû au nickel ne modifie pas la structure cristalline de la zéolithe et ne diminue pas la conversion, le vieillissement provoqué par le vanadium influence très fortement la cristallinité et diminue fortement la conversion. Cet effet est dû au fait que le vanadium, qui se dépose sur le catalyseur après son contact avec la charge, migre lors de la régénération vers les cristaux de zéolithe. Pour que cette migration ait lieu, la température doit dépasser 550-560°C, le milieu doit être faiblement oxydant, afin de maintenir le vanadium sous forme d'oxyde, et de la vapeur doit être présente. La destruction de la zéolithe, après que le vanadium a atteint par migration les cristaux de zéolithe s'explique par la plupart des auteurs par la formation d'un eutectique à basse température de fusion entre V_2O_5 et la zéolithe. Cette explication est en accord avec les effets connus des interactions entre V_2O_5 et silice. La présence de sodium augmente l'effet du vanadium. Le V_2O_5 interagit également avec les oxydes des terres rares qui sont présents dans

les zéolithes Y et REY, notamment avec le lanthane. Les zéolithes Y ultrastables, sans terres rares de type USY semblent moins affectées.

VII.5.4. Activité à l'équilibre :

L'analyse des moyens utilisés pour diminuer les effets du vieillissement doit tenir compte du fait que dans les installations industrielles, l'activité du catalyseur est maintenue au niveau souhaité par l'ajout de catalyseur frais, un niveau appelé « activité d'équilibre ». Le débit d'ajout de catalyseur varie généralement de 0,4 à 0,57 kg/m³ de charge pour le craquage catalytique de gazoles et de distillats sous vide et de 1,0 à 1,2 kg/m³ de charge pour le craquage de résidus. La corrélation entre la teneur en métal de la charge, la quantité de catalyseur ajoutée et la teneur en métaux du catalyseur à l'équilibre est donnée sous forme de graphique sur la figure (VII.21).

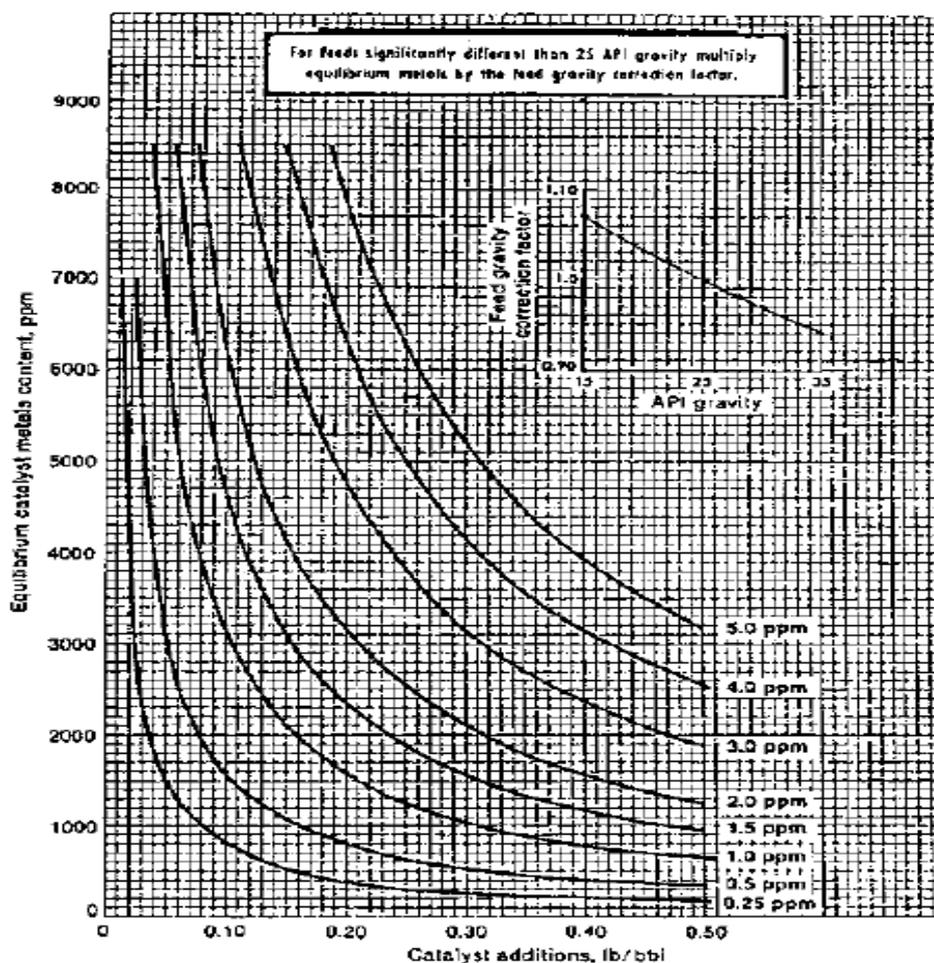


Figure VII.21 : Teneur en métaux du catalyseur à l'équilibre fonction du rapport catalyseur frais sur charge et de la teneur en métaux dans la charge.

De ce graphique, il résulte que la décision concernant la quantité de catalyseur frais ajoutée vers une charge donnée dépend de la teneur en métal de la charge et de la tolérance du catalyseur à l'équilibre vis-à-vis des métaux.

La vitesse de vieillissement hydrothermique, peut être diminuée par : la réduction de la teneur en sodium de la zéolithe, l'incorporation de terres rares dans la structure, et l'utilisation de catalyseurs à haute stabilité, du type USY. Pour lutter contre le vieillissement du catalyseur suite aux dépôts métalliques, une méthode autre que l'utilisation d'additifs, La méthode consiste à diminuer la teneur en zéolithe et à utiliser des catalyseurs à haute stabilité. Ces derniers résistent à des températures même supérieures à 760°C dans le régénérateur et tolèrent, sans destruction du réseau cristallin, une teneur en vanadium de 6000 ppm et en nickel de 2000 ppm, figure (VII.22) et (VII.23).

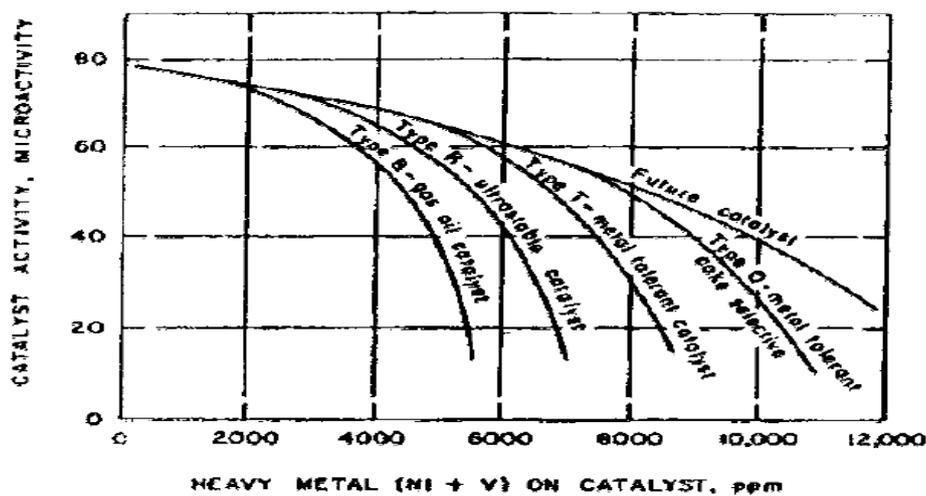


Figure VII.22 : Perte d'activité du catalyseur due aux métaux lourds.

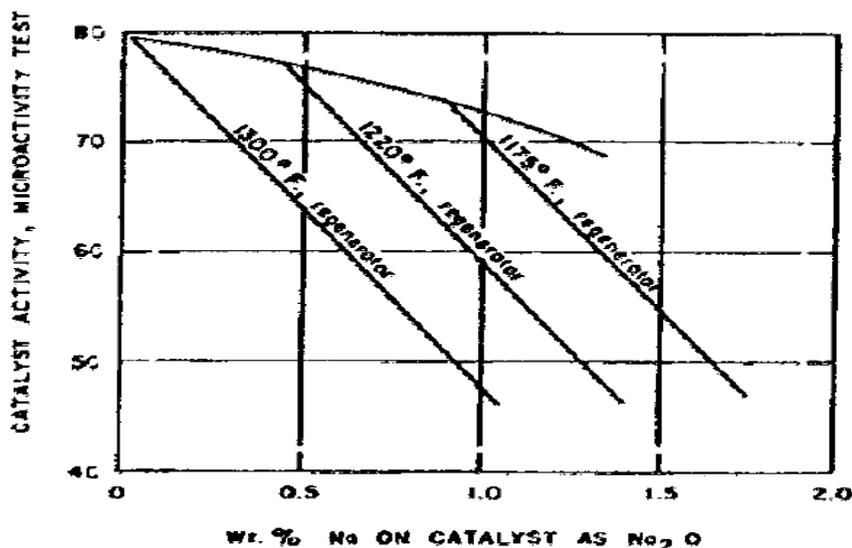


Figure VII.23 : Perte d'activité du catalyseur due à la contamination par le sodium.

Un effet favorable résulte également de l'augmentation du diamètre des pores, ainsi que de la diminution de la surface spécifique de la matrice. Les pores plus larges facilitent la diffusion des composants lourds de la charge et limitent la quantité de liquide qui reste dans le

catalyseur après stripping. Ces effets favorables du procédé s'accompagnent d'une dispersion moins importante du nickel et d'une diminution de la production de gaz et de coke.

VII.2.6. Effet du rapport catalyseur/alimentation :

Dans le craquage catalytique à lit mobile ou fluidisé, le catalyseur circule en continu entre le réacteur et le régénérateur. L'intensité de cette circulation, s'exprime par le rapport entre les masses de catalyseur G_{cat} et de charge G_{feed} qui circulent dans le réacteur en unité de temps :

$$a = \frac{G_{cat}}{G_{feed}} \dots\dots\dots (VII.6)$$

L'augmentation du taux de mise en contact diminue la quantité de coke sur le catalyseur mesurée en sortie de réacteur. En diminuant la teneur en coke sur le catalyseur, l'activité du catalyseur (et donc la conversion) augmente si les autres paramètres opératoires restent inchangés.

Les données du tableau (VII.5), obtenues dans une usine pilote Davison en lit fluidisé pour trois catalyseurs et une alimentation avec une plage de distillation de 260 à 427°C illustrent cet effet. Dans toutes les mesures, la température moyenne du réacteur était de 482°C, le débit d'alimentation $r = 2h^{-1}$.

Tableau VII.5 : Influence du rapport alimentation/catalyseur sur la conversion.

Catalyst	$a = 3$	$a = 6$
XZ-40	84.8%	90.2%
DZ-7	83.1%	86.8%
XZ-25	72.4%	84.6%

Sur la figure (VII.24), l'influence du débit de la charge sur la conversion est représentée pour différentes valeurs du rapport de contact. Les données ont été obtenues dans l'usine pilote en lit fluidisé (Amoco), à la température moyenne de réaction de 495°C et à une pression de 1,38 bar. La charge utilisée avait : $d=0.883$, point final de distillation = 393°C et la composition suivante (% en poids) : 27,1 alcanes, 43,9 cyclo-alcanes, 29,0 aromatiques et 0,59 soufre. Le coke résiduel sur le catalyseur était dans tous les cas = 0,10 %.

A conversion constante, l'augmentation du taux de mise en contact conduit à une diminution des rendements en hydrogène et en gaz C_1-C_4 , laisse inchangé le rendement en essence, et conduit à une augmentation du coke. Ce dernier résultat s'explique par les quantités de produits liquides restant dans les pores du catalyseur et envoyés vers le régénérateur. Ces quantités transportées augmentent avec l'augmentation du rapport de contact.

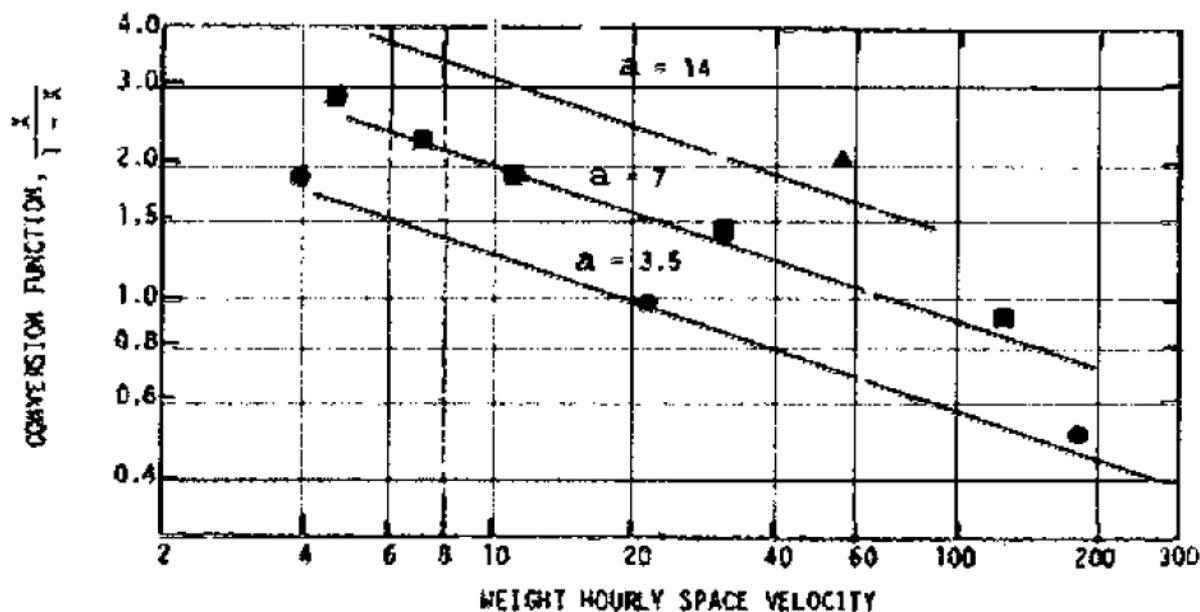


Figure VII.24 : Effet du débit d'alimentation et du rapport catalyseur/charge sur la conversion.

VII.2.7. Vitesse spatiale :

Plus la vitesse spatiale est élevée, plus le taux de conversion est faible. L'augmentation de la vitesse spatiale peut être compensée par l'utilisation d'un catalyseur avec une activité plus élevée ainsi qu'une augmentation de la température. Des vitesses spatiales très faibles sont désavantageuses d'un point de vue économique, car dans ce cas il est nécessaire d'augmenter significativement les volumes de l'appareil réactionnel. Dans les unités de craquage catalytique en lit fluidisé, la vitesse spatiale est de 3-5 h⁻¹... Pour les installations avec un réacteur riser, la vitesse d'alimentation volumétrique n'a pas de sens ; le concept de temps de contact est utilisé, qui est de 2 à 6 s.

VII.3. Influence des conditions opératoires sur la régénération :

VII.3.1. Température :

Le niveau de température le plus bas pour la régénération est limité par la vitesse de combustion du coke. Le niveau le plus élevé était limité dans le passé par la capacité du catalyseur à résister à des températures élevées. Suite aux perfectionnements apportés aux catalyseurs, la température est désormais limitée par des considérations métallurgiques, à savoir par la tenue à haute température des métaux du régénérateur et des conduites de transport des fumées. L'augmentation de la température tout en maintenant constants les autres paramètres de travail augmente la vitesse de combustion du coke et diminue en conséquence le coke résiduel. Etant donné que la diminution du coke résiduel conduit à

l'augmentation de l'activité moyenne du catalyseur, le régénérateur fonctionne à la température maximale possible en tenant compte des limitations mentionnées ci-dessus.

VII.3.2. *Pression :*

Les taux de combustion du carbone pour former CO et le CO₂, ainsi que pour la transformation de l'hydrogène, sont directement proportionnels à la pression partielle d'oxygène. La pression partielle initiale peut être augmentée en augmentant la pression totale dans le régénérateur ou par l'ajout d'oxygène dans l'air amené à la régénération. La pression dans le régénérateur dépend du type d'unité et ne constitue pas un paramètre de processus contrôlable dans le fonctionnement de l'installation. L'extension de cette mesure est limitée par des raisons économiques

La pression partielle moyenne d'oxygène dans le régénérateur dépend également de l'excès d'air, paramètre sur lequel l'opérateur peut agir dans la mesure où le permettent les performances du turbo-souffleur et par l'exigence de ne pas dépasser des vitesses linéaires raisonnables pour l'air et la cheminée gaz dans le régénérateur. Enfin, l'augmentation de la pression et de l'excès d'air, tout en gardant constants les autres paramètres, entraîne la diminution du coke résiduel, ce qui est illustré sur la figure (VII.25).

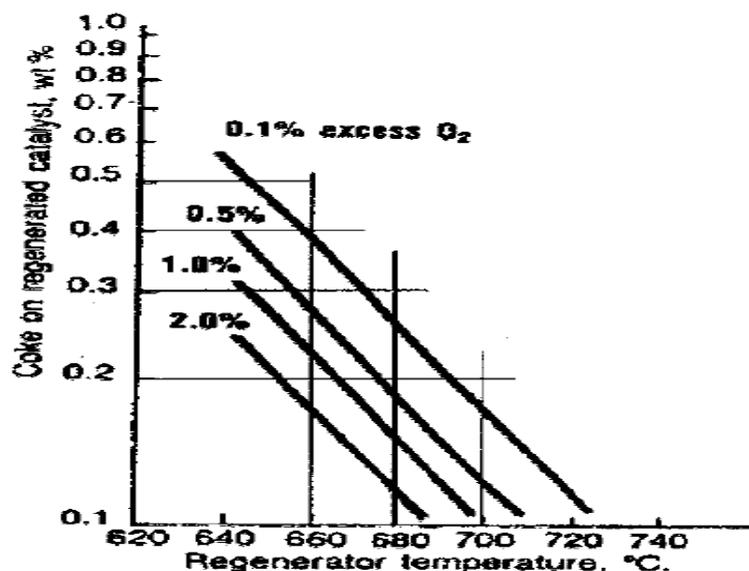


Figure VII.25 : Coke résiduel en fonction de la température et de l'excès d'air.

VII.3.3. *Caractéristiques du catalyseur :*

La structure et la distribution granulométrique des pores du catalyseur ont une forte influence sur la vitesse de régénération. Cette observation est en accord avec le fait qu'aux températures de régénération élevées utilisées actuellement, même si la diffusion interne ne contrôle pas la

vitesse, elle l'influence dans une large mesure. Dans des conditions constantes, la structure du catalyseur influence fortement le coke résiduel. L'existence des macropores de (canales) facilite l'accès de l'oxygène aux particules de coke situées au centre du granule et diminue le coke résiduel. Pour cette raison, la présence des macropores est une caractéristique souhaitée de la structure du catalyseur. La caractérisation des catalyseurs du point de vue de la régénération nécessite des méthodes particulières. La teneur en Ni et V est un facteur important pour la performance du catalyseur à l'équilibre présent dans le système réactionnel. Outre l'influence défavorable sur les réactions de craquage évoquée précédemment, ces métaux peuvent modifier le bilan thermique du régénérateur par l'action catalytique de la combustion du CO en CO₂, due notamment au nickel. Dans les unités plus anciennes, le rapport CO/CO₂ était maintenu à un certain niveau afin de ne pas surcharger thermiquement le régénérateur. L'effet des métaux mentionnés était de provoquer surtout une combustion dans la phase diluée, au-dessus du lit de catalyseur. Il semble que les aluminés-silices aient eu un effet inhibiteur et empêchaient la Combustion du CO en CO₂ à l'intérieur du lit.

Dans les unités modernes, la situation est complètement différente. Ils sont conçus pour une production maximale de chaleur dans le régénérateur, afin d'éliminer les équipements supplémentaires pour la combustion du CO contenu dans les fumées. Dans cette situation, on souhaite réaliser la plus complètement possible une combustion du CO dans le régénérateur. Les additifs favorisant la combustion contribuent à cet objectif. Dans ce cas, la combustion a également lieu au-dessus du lit de catalyseur. Cela conduit à une différence entre la température des phases diluée et dense au sein du régénérateur. Cette différence est illustrée à la figure (VII.26).

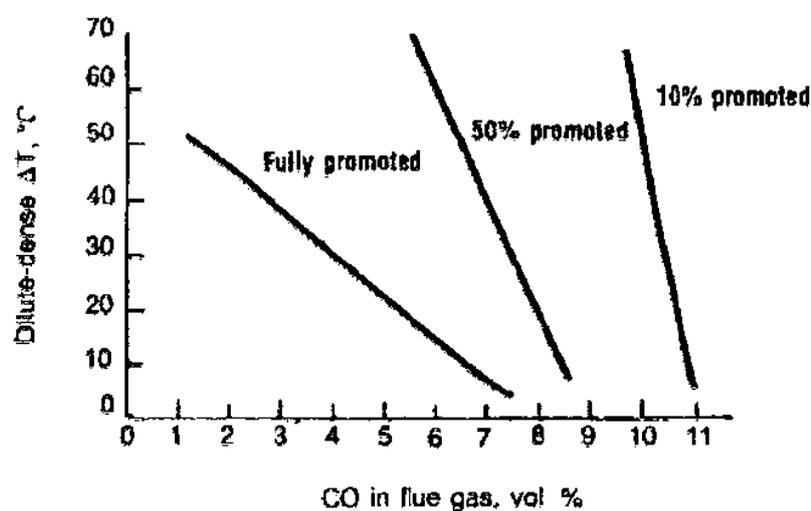


Figure VII.26 : Effet des promoteurs sur la teneur en CO des fumées.

VII.4. Conclusion :

La connaissance des effets des paramètres opératoires est importante pour le bon fonctionnement de l'unité. Bien que le catalyseur et la charge d'alimentation soient des facteurs importants déterminant les résultats obtenus, ces éléments sont généralement relativement fixes pour une unité de craquage catalytique donnée à un moment donné. Savoir fonctionner l'unité de craquage catalytique est connaître l'influence de chaque paramètres.

Chapitre 8 :

Détermination de l'énergie d'activation du procédé

Chapitre VIII : Détermination de l'énergie d'activation du procédé

VIII.1. Introduction :

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie minimale requise pour amorcer une réaction chimique, qu'elle soit endothermique ou exothermique. Afin qu'une réaction chimique puisse se dérouler, les molécules de réactifs doivent entrer en collision. En effet, selon la théorie des collisions, certaines conditions sont nécessaires au déroulement d'une réaction. La collision des molécules de réactifs doit être efficace et non pas élastique, ce qui permet de former le complexe activé. Elle doit donc s'effectuer avec un minimum d'énergie, ce que l'on nomme l'énergie d'activation.

VIII.2. Calcul d'énergie d'activation :

Le calcul d'énergie d'activation à partir des données expérimentales, la loi d'Arrhenius est intégré entre deux températures ;

La loi d'Arrhenius :

$$K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots (VIII.1)$$

Tels que :

K : constant de vitesse de réaction son unité dépend de l'ordre de réaction

A : facteur pré-exponentiel exprimé dans les mêmes unités que la vitesse de réaction

E_a : énergie d'activation j/mol

R : constant des gaz parfaits ; $R = 8,32$ j/mol.K

T : température en degré kelvin

Pour une réaction ayant lieu à une température T_1 , le constant de vitesse est K_1 , pour la même réaction réalisée à une autre température T_2 le constant sera K_2 . L'équation (VIII.1) s'écrit :

$$K_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}} \dots\dots\dots (VIII.2)$$

$$K_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}} \dots\dots\dots (VIII.3)$$

En introduisant le logarithme népérien sur le rapport entre les deux équations précédentes $\frac{(VIII.2)}{(VIII.3)}$ on trouve l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \dots\dots\dots (VIII.4)$$

Si on connaît les valeurs de deux constants mesurés aux deux températures, le seul inconnu est donc l'énergie d'activation qui se sera :

Chapitre VIII : Détermination de l'énergie d'activation du procédé

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \dots\dots\dots (VIII.5)$$

La différence entre les deux températures auxquelles sont pris les constants ne doit dépasser 10-20°C. Sinon la grande différence entre les deux températures va résulter en une large différence les deux énergies d'activation et le calcul n'aura pas de sens.

La détermination de l'énergie d'activation est aussi possible à partir de la conversion.

La constant de réaction peut être écrit sous la forme suivante :

$$K = \frac{1}{\tau} f(x) \dots\dots\dots (VIII.6)$$

Tels que :

$f(x)$: une fonction de conversion, dépend de l'équation cinétique de la réaction

τ : Le temps pour lequel la conversion x est atteinte

Pour deux températures auxquelles une matière première est convertie pour la même valeur de taux de conversion :

$$\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\tau_{T_2}}{\tau_{T_1}} \dots\dots\dots (VIII.7)$$

En remplaçant (VIII.6) dans la relation (VIII.5) on obtient :

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{\tau_{T_2}}{\tau_{T_1}}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \dots\dots\dots (VIII.8)$$

En traçant un graphe représentant une série des taux de conversion en fonction du temps on peut pour la même valeur de taux de conversion obtenir les temps pour lesquels ces taux de conversion sont obtenus. Un tel graphe est le suivant :

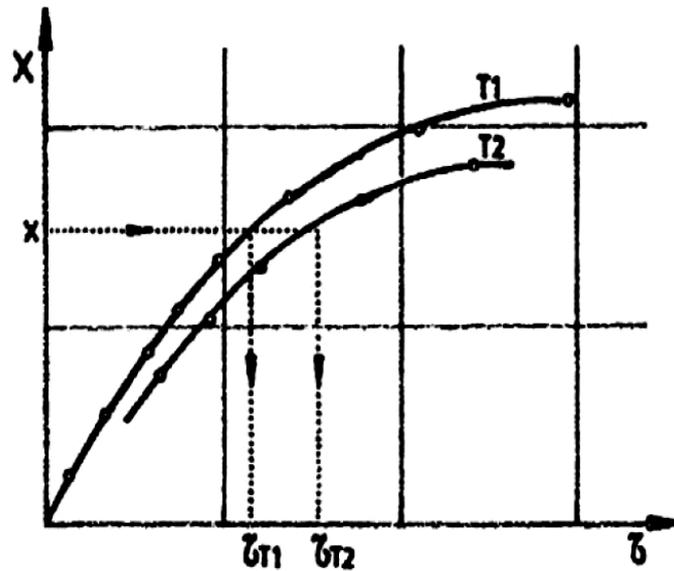


Figure VIII.1 : Le graphe d'obtention des temps de réaction pour la même conversion à deux températures différentes.

VIII.3. Conclusion :

Tous les procédés à l'échelle industrielle sont des procédés catalytiques dont le but de minimiser l'énergie d'activation, l'apport énergétique des réactions et de minimiser l'effet de serre. Les énergies d'activation des réactions catalytiques sont relativement inférieures que celles nécessaire pour activer les réactions thermiques.

Chapitre 9 :

Bilan matière et bilan énergétique

IX.1. Introduction :

Il est important de connaître les quantités produites par la réaction et les effets thermiques, pour cela un calcul du bilan matière et bilan énergétique est fait.

IX.2. Bilan matière :

Le bilan peut être déterminé en déterminant les rendements. Pour les unités modernes utilisant des catalyseurs zéolites et des charges distillées, les graphiques d'estimation des rendements et des qualités des produits sont donnés dans les figures.

A partir de la densité d'alimentation et du K_{UOP} , facteur de caractérisation UOP indiqué sur les courbes des graphes et de la conversion choisie, l'estimation des rendements s'effectue de la manière suivante :

A partir des figures (IX.1) et (IX.2), les % en poids de coke et de gaz combustibles sont obtenus ;

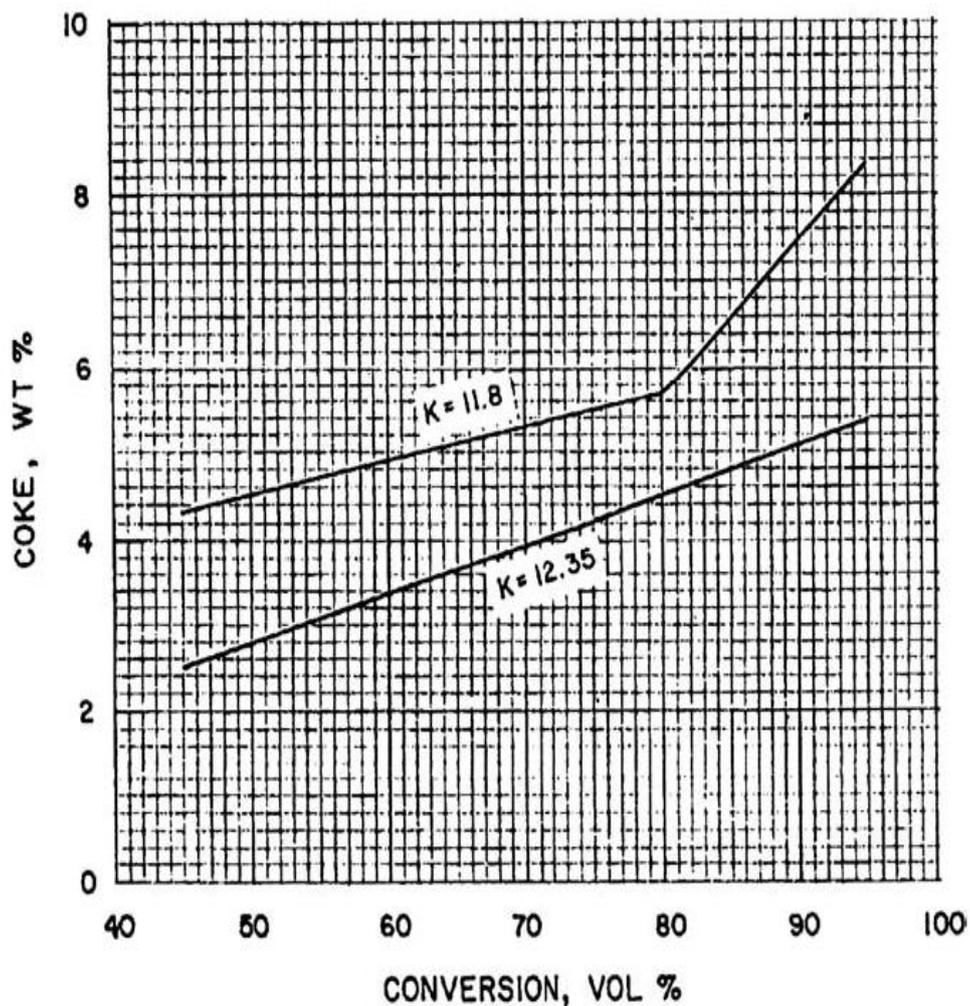


Figure IX.1 : Rendements de coke sur catalyseur zéolite.

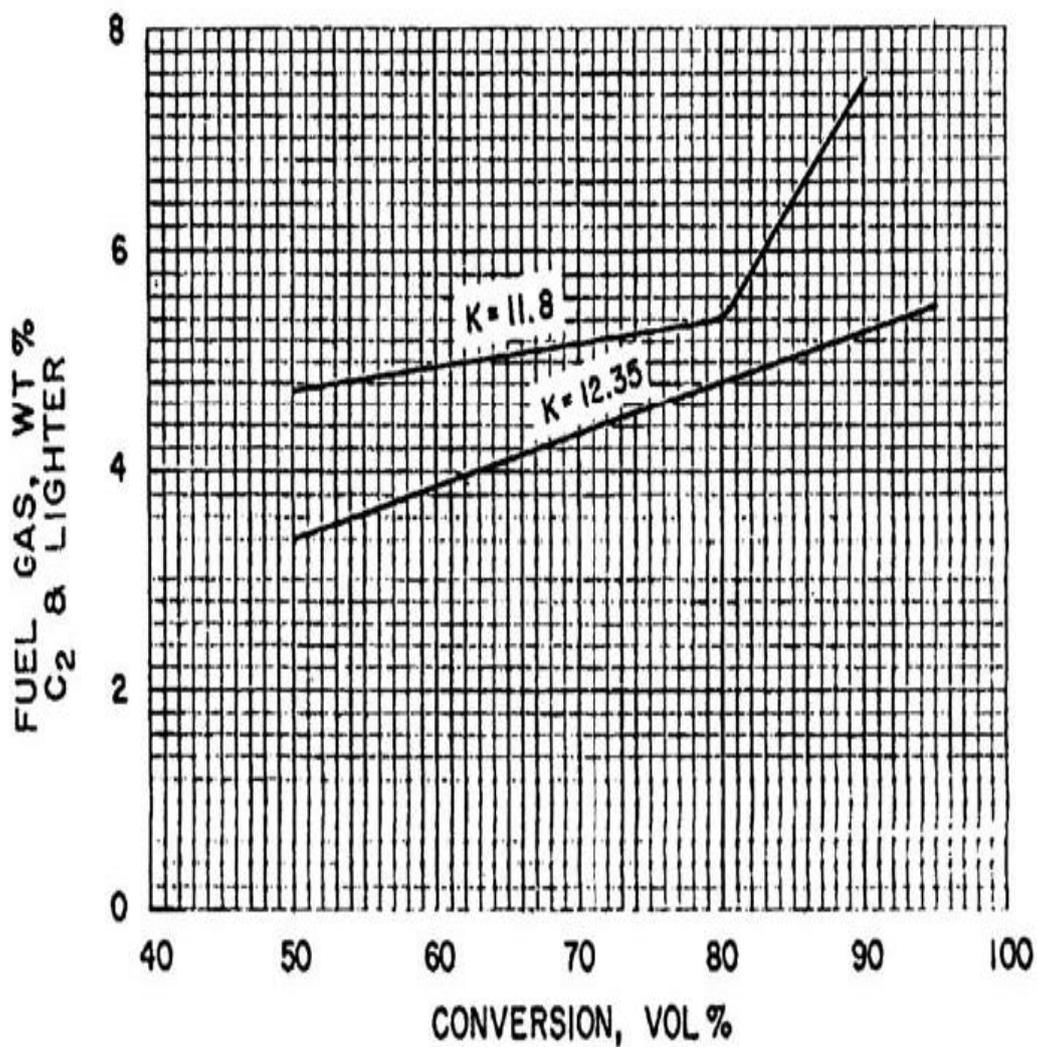


Figure IX.2 : Rendement en gaz combustible sur catalyseur zéolite.

A partir des figures (IX.4 et IX.5), les composants C₃ et C₄ en % en volume sont obtenus. Le GPL total doit être ajusté, comme le montre la figure (IX.3) en utilisant le facteur de caractérisation K_{UOP} de l'alimentation.

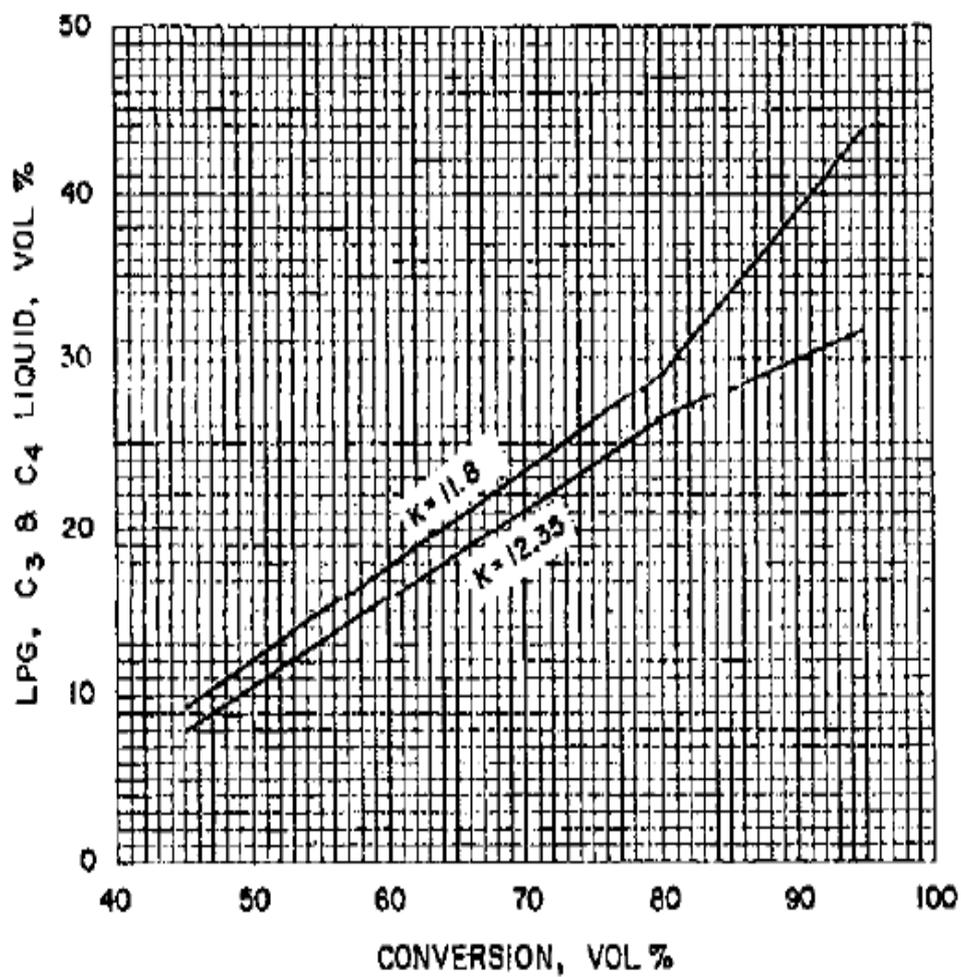


Figure IX.3 : Rendement total GPL sur catalyseur zéolite.

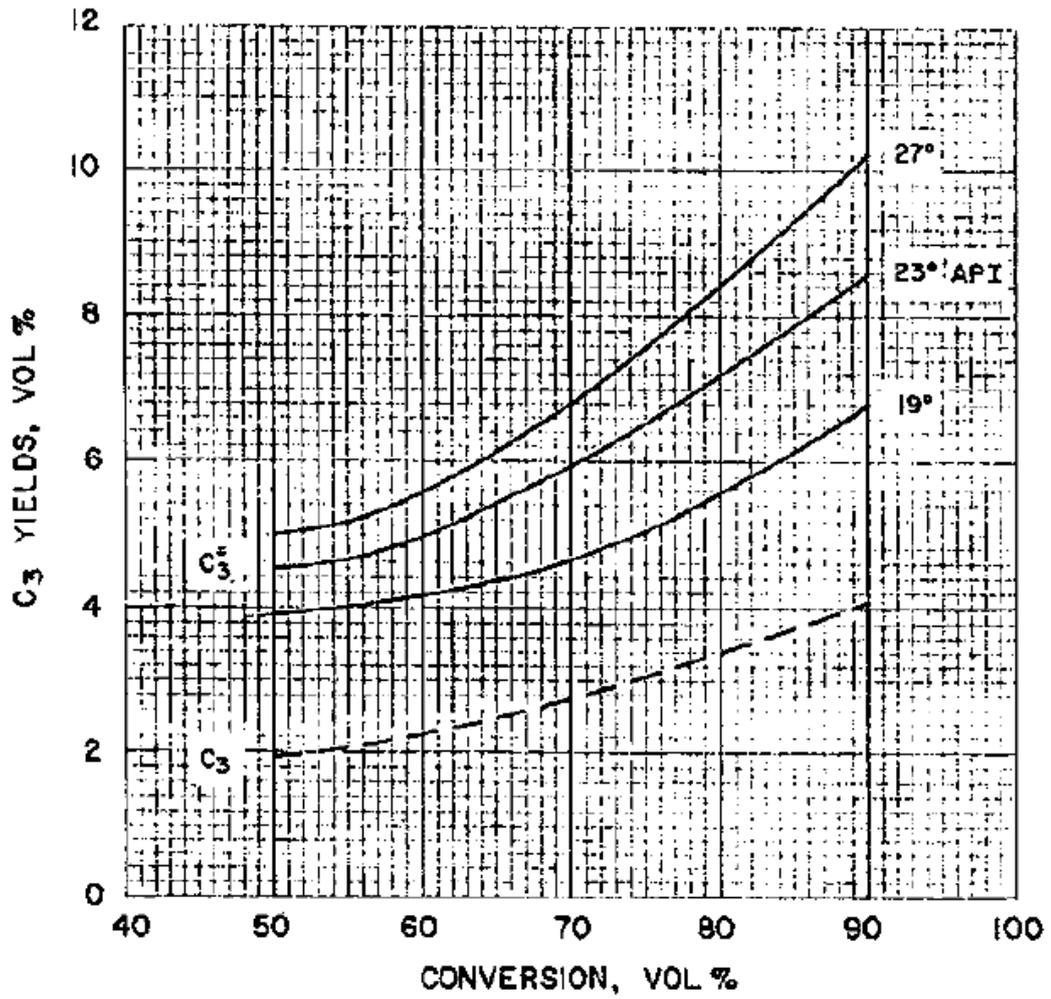


Figure IX.4 : Rendements en propane et propène sur catalyseur zéolite.

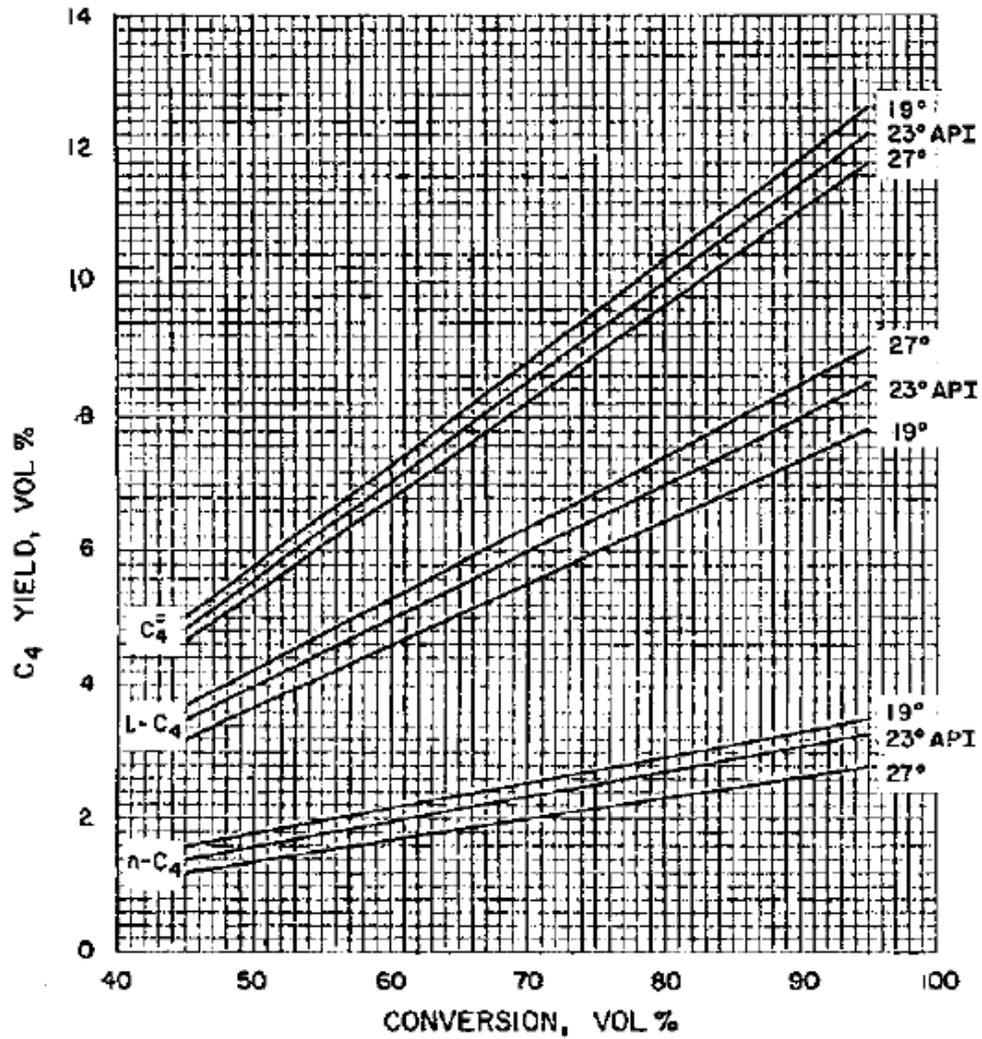


Figure IX.5 : Rendements en butane, i-butane et butènes sur catalyseur zéolite.

A partir de la figure (IX.6), le rendement en essence C_5^+ en % en volume est obtenu.

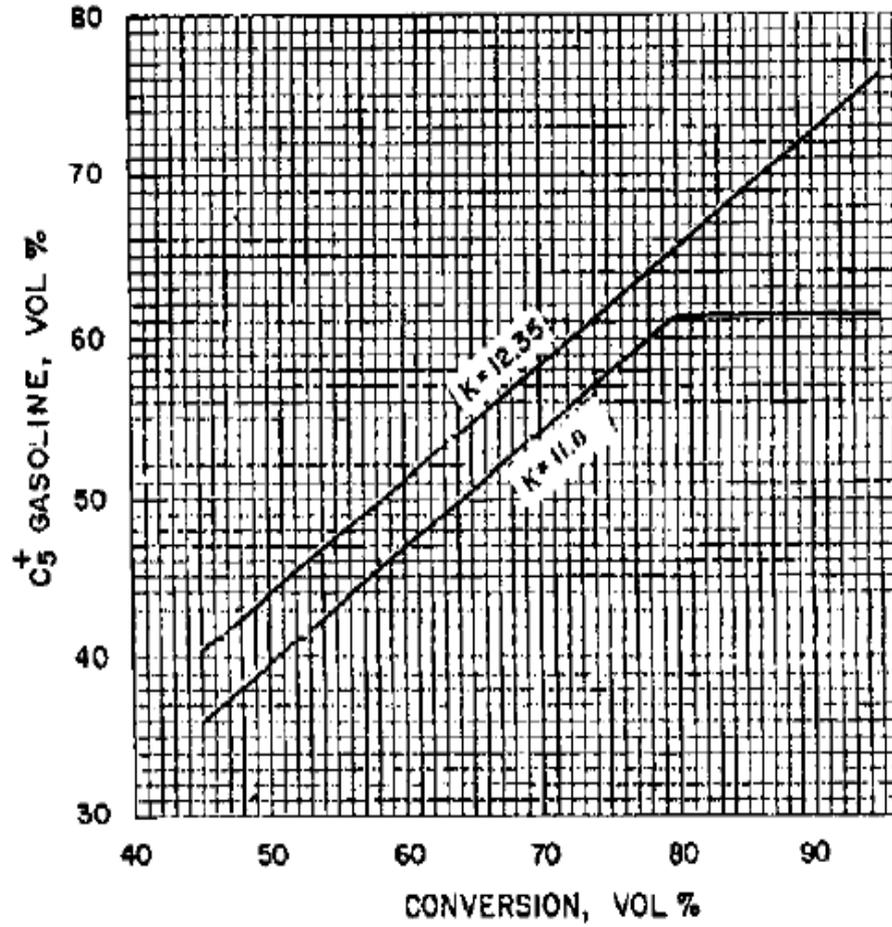


Figure IX.6 : Rendement en essence sur catalyseur zéolite.

Les figures (IX.7) et (IX.8) donnent la répartition de tous les produits en % vol et donnent les rendements en gazole léger et lourd.

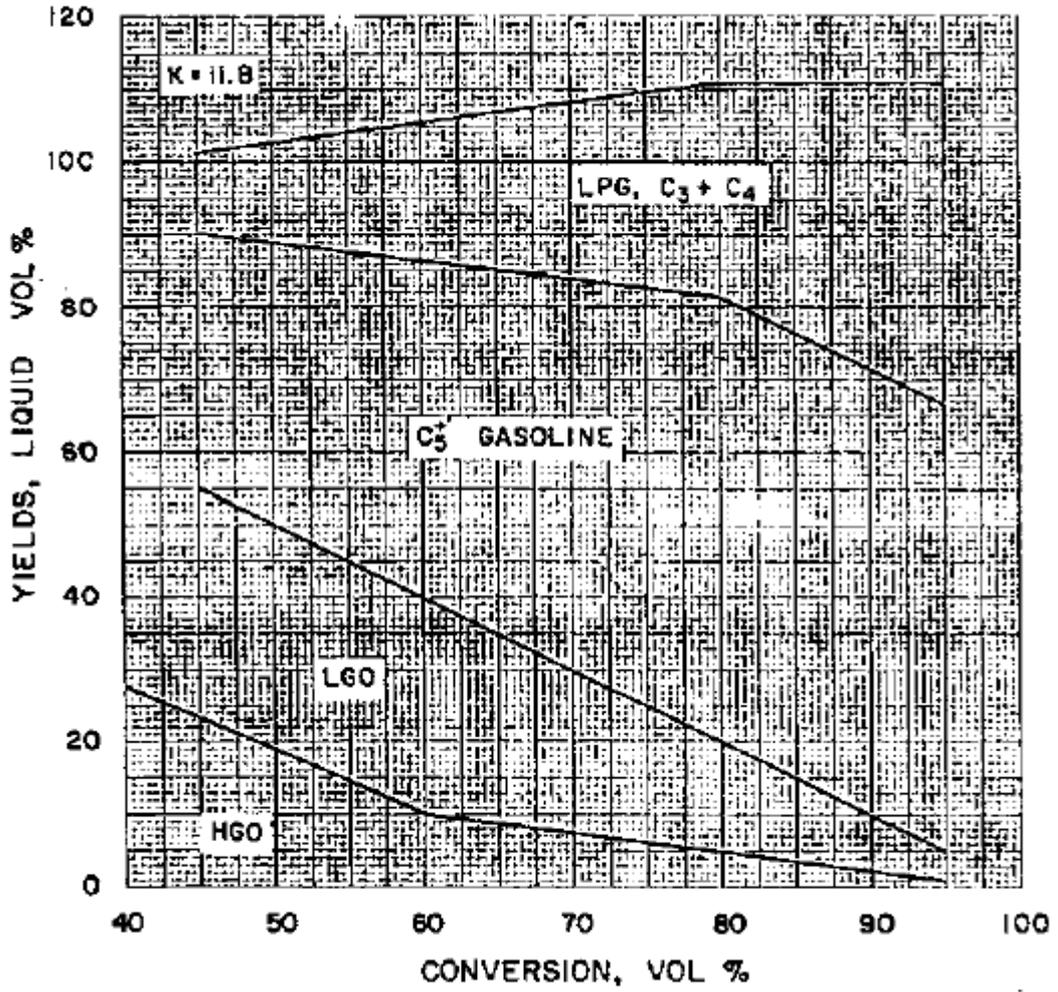


Figure IX.7 : Distribution de produits sur catalyseur zéolite, $K_{UOP} = 11.8$.

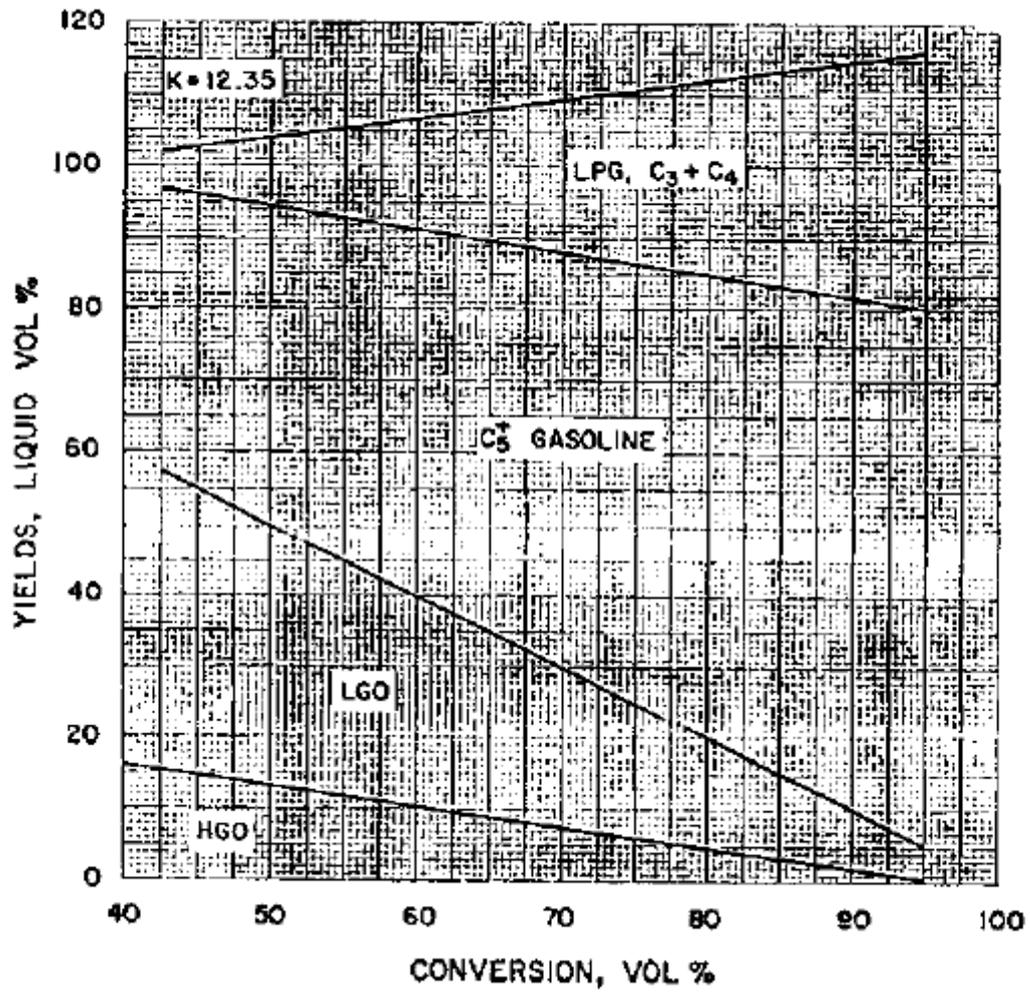


Figure IX.8 : Distribution de produits sur catalyseur zéolite $K_{UOP} = 12.35$.

La figure (IX.9) donne la répartition du soufre dans les produits. La figure (IX.10) donne les densités de l'essence et du gazole pour les calculs en % en volume et en % en poids.

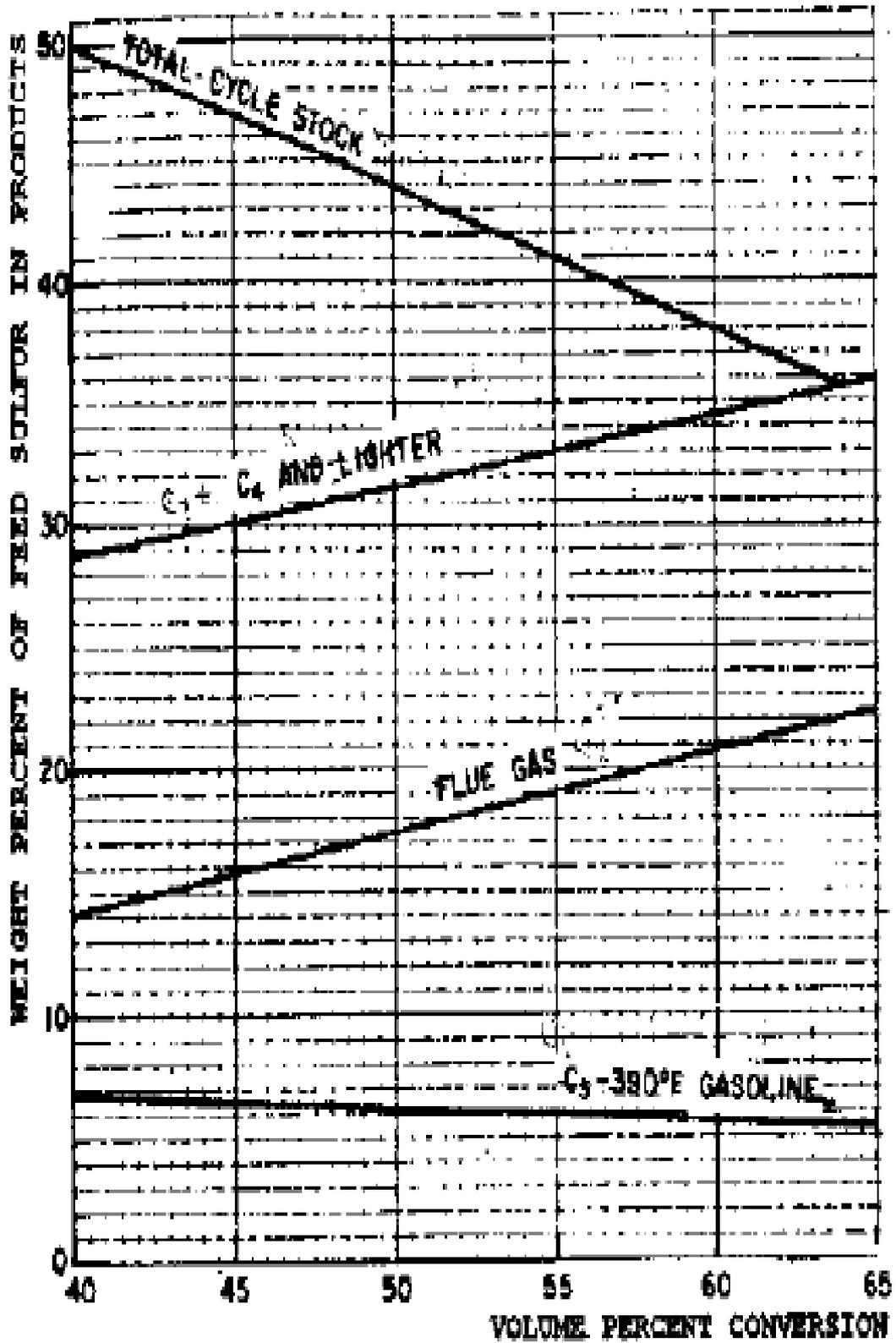


Figure IX.9 : Distribution du soufre dans les produits.

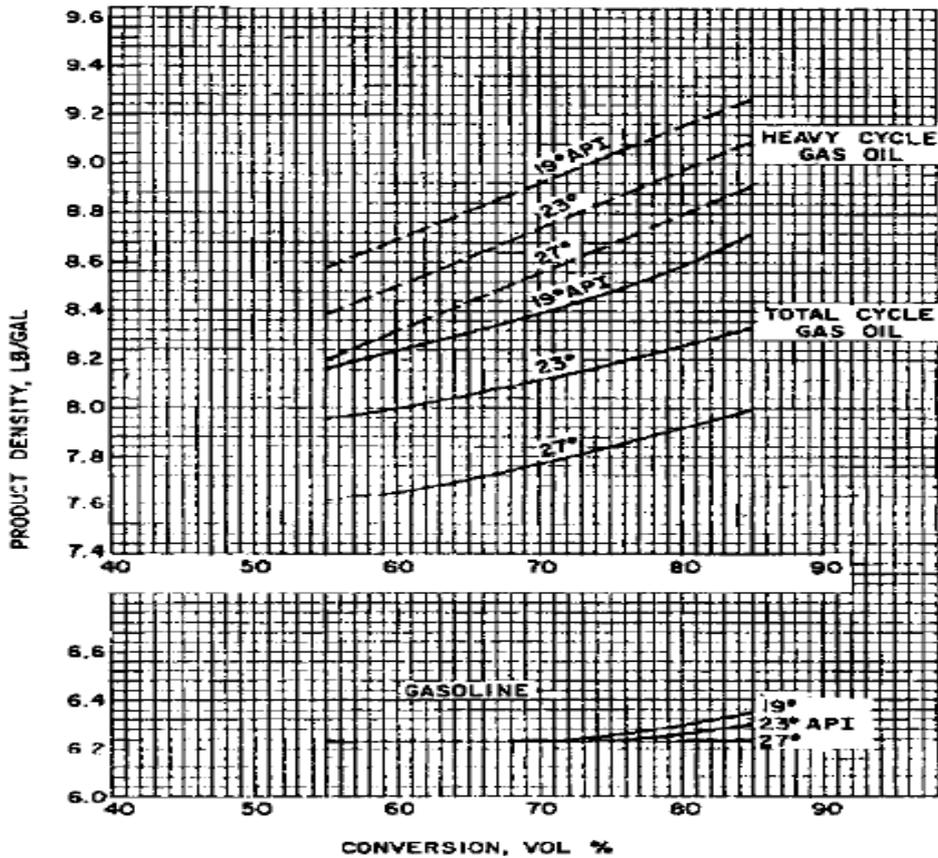


Figure IX.10 : Densités du gazole et de l'essence de craquage catalytique.

Le bilan matière peut aussi être calculé en sachant que ;

Débit d'entrée = Débit de sortie

$$\sum m_{ie} = \sum m_{is} \dots \dots \dots (IX.1)$$

Tels que ;

m_{ie} = Débit massique d'un constituant i à l'entrée (réactif), Kg/h

m_{is} = Débit massique d'un constituant i à la sortie (produit), Kg/h

IX.3. Bilan énergétique :

- L'enthalpie pour chaque constituant est calculée selon la formule suivante ;

$$H_i = C_{pi}T_i \dots \dots \dots (IX.2)$$

Tels que ;

H_i = L'enthalpie pour un constituant i

C_{pi} = Chaleur spécifique à pression constante

T_i = La température d'un constituant i

- Le flux de chaleur pour chaque constituant est calculé par la formule suivante ;

$$Q_i = m_i C_{pi} T_i \dots \dots \dots (IX.3)$$

Q_i = Le flux de chaleur pour un constituant i

m_i = Débit massique d'un constituant

T_i = Température d'un constituant i

- Le flux de chaleur à l'entrée du réacteur ;

$$Q_e = \sum Q_{ie} \dots \dots \dots (IX.4)$$

- Le flux de chaleur à la sortie du réacteur ;

$$Q_s = \sum Q_{is} \dots \dots \dots (IX.5)$$

- L'enthalpie pour la réaction :

$$\Delta H_r = \frac{\Delta Q}{m_p} = \frac{Q_e - Q_s}{m_p} \dots \dots \dots (IX.6)$$

Tels que ;

m_p = Débit massique des produits

IX.4. Conclusion :

La libération de chaleur lors de la combustion du dépôt de catalyseur dépend de la teneur en hydrogène du dépôt et du rapport CO₂/CO dans le gaz de régénération. La chaleur de régénération est presque indépendante de la température de régénération.

Chapitre 10 : Dimensionnement du réacteur

X.1. Introduction :

Le calcul des dimensions du réacteur permet de déterminer les dimensions principales du réacteur dans son ensemble et de ses éléments, auxquelles la plus grande efficacité du processus est obtenue.

Etant donné que le craquage à lit fluidisé est le procédé le plus répandu, on se suffit par le dimensionnement d'un réacteur à lit catalytique fluidisé.

X.2. Hauteur de désengagement :

L'entraînement du catalyseur du lit fluidisé est un phénomène commun au réacteur comme au régénérateur. Il est traité ici pour les deux. Les gaz ou les vapeurs qui sortent de la phase dense entraînent une quantité considérable de catalyseur au-dessus du lit fluidisé.

Une grande partie du catalyseur entraîné retombe, mais certains restent entraînés. Au-dessus d'une certaine hauteur au-dessus du lit, appelée hauteur totale de désengagement (TDH) la concentration du catalyseur contenu dans le fluide reste constant. Le TDH peut être déterminé approximativement en utilisant le graphique de la figure (X.1) qui représente la hauteur total de désengagement en fonction du diamètre de l'appareil.

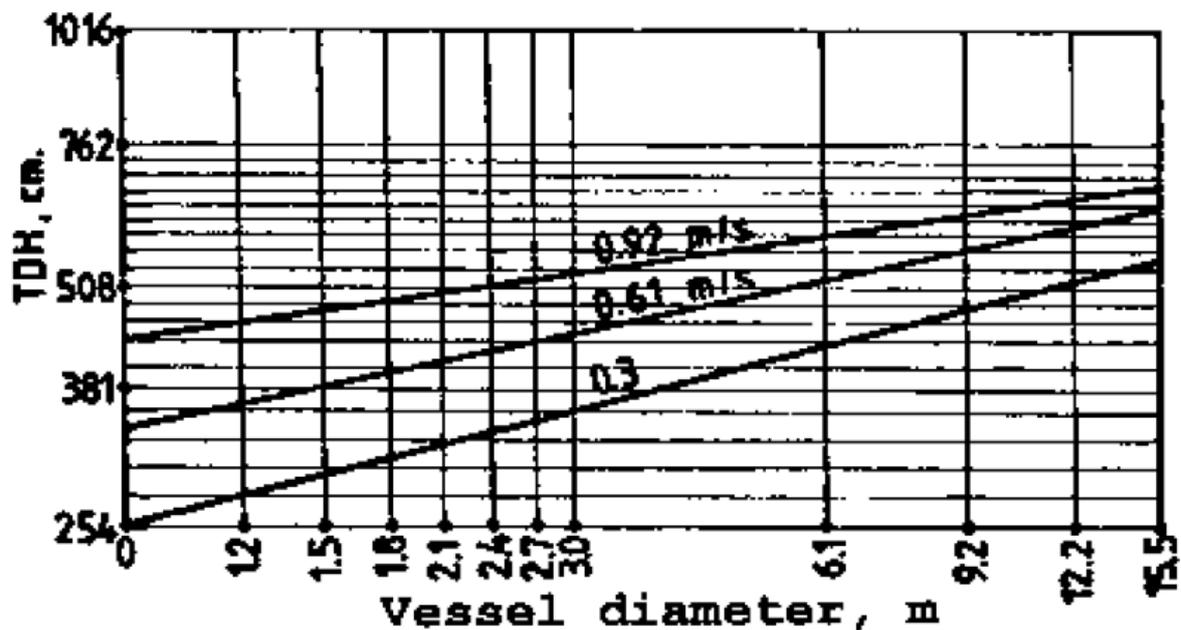


Figure X.1 : Hauteur de dégagement (TDH) en fonction du diamètre de l'appareil.

X.3. Stripper :

Les réactions qui ont lieu après le riser produisent plus de gaz sec et de coke et moins d'essence et de distillat. La température de craquage et le temps de séjour de la masse réactionnelle dans le réacteur ont un impact considérable sur la vitesse des réactions

secondaires. Le débit de catalyseur est défini comme la vitesse de circulation du catalyseur divisée par la section transversale du stripper. Pour un stripping efficace, il est souhaitable de minimiser le débit de catalyseur pour réduire l'entraînement d'hydrocarbures riches en hydrogène dans le régénérateur. L'efficacité de la vapeur de stripping est proportionnelle à l'augmentation du débit de vapeur de stripping jusqu'à un certain point. L'excès de vapeur de stripping surcharge les cyclones du réacteur. Par conséquent, le débit de vapeur de stripping doit être choisi en fonction du débit d'alimentation optimal. Le débit optimal de vapeur de stripping correspond généralement à une valeur dans laquelle il n'y aurait pas de diminution de la température du lit du catalyseur dans le régénérateur.

Le temps de séjour du catalyseur dans le stripper est déterminé par la vitesse de circulation du catalyseur et la quantité de catalyseur dans le stripper. L'augmentation du temps de séjour du catalyseur pourrait améliorer l'efficacité de stripping des hydrocarbures, mais elle augmente la désactivation hydrothermique du catalyseur. Dans certains cas, la réduction du niveau de catalyseur peut également améliorer l'efficacité de stripping des hydrocarbures. Il est important de noter qu'en fonction de la pression et de la température de fonctionnement du stripper, une certaine fraction de la vapeur de stripping est transportée avec le catalyseur utilisé dans le régénérateur.

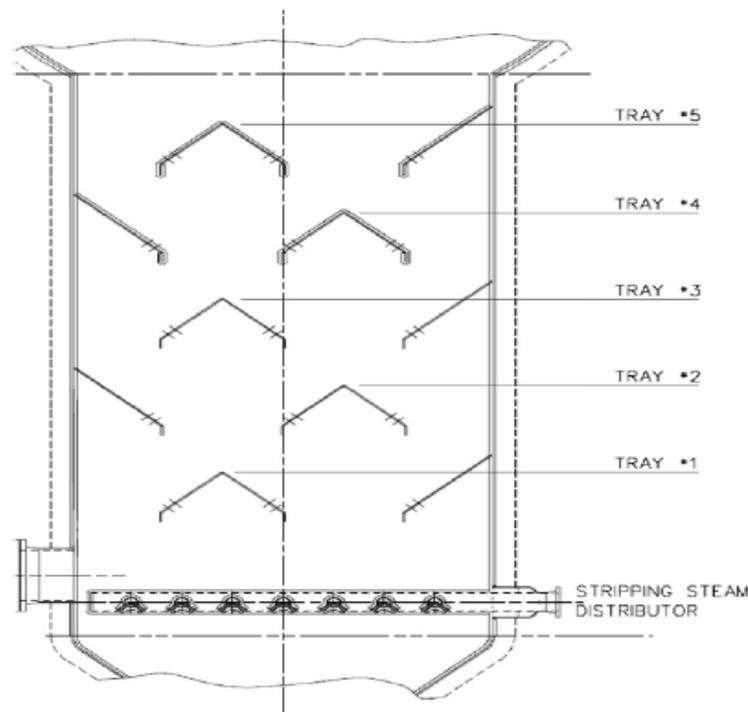


Figure X.2 : Schéma d'un distributeur de vapeur de stripping.

Tableau X.1 : Un exemple des critères de dimensionnement d'un stripper.

Flux de catalyseur	49-73 kg/s/m ²
Débit vapeur de stripping	0.9 – 2.3 Kg/ 454 Kg de catalyseur en circulation
Vitesse superficielle de vapeur de stripping	0,15 à 0,25 m/s
Temps de séjour du catalyseur	1 à 2 min
Qualité de la vapeur	Vapeur sèche
Distributeur(s) de vapeur	
Nombre d'étages	Un
Type	Grille de tuyaux/anneaux concentriques
Nombre de buses	Minimum d'une buse par ft ² de section transversale du stripper
Buses	
Orientation	Vers le bas
Vitesse de sortie	30 à 46 m/s
Pertes de charge	Minimum de 0,14 kg/cm ² ou 30% de la hauteur du lit
L/D	Minimum de 5
Matériau de construction	
La coquille de stripper	Acier au carbone avec revêtement réfractaire de 10 cm
Distributeurs	Acier inoxydable, revêtu à l'extérieure d'un matériau réfractaire résistant à l'érosion de 2,5 cm d'épaisseur
Défecteur	Acier inoxydable ou un alliage à faible teneur en chrome
Buses	Acier inoxydable

X.4. Cyclones :

Pour la récupération du catalyseur, entraîné en partie haute du réacteur ou du régénérateur, des cyclones à deux et parfois trois étages sont utilisés. Un système à deux étages est illustré à la figure (X.4) et les paramètres caractéristiques sont montrés à la figure (X.3). La quantité de catalyseur entraînée au-dessus du TDH est nécessaire pour la conception des cyclones. Pour les conditions dans le régénérateur, il peut être déterminé en utilisant le nomogramme de la figure (X.5).

Le nomogramme peut également être utilisé pour déterminer la quantité de catalyseur entraîné au-dessus de la « hauteur de désengagement » des réacteurs. Dans ce cas, la valeur obtenue pour la quantité entraînée doit être divisé par 2, car la viscosité de fluide est environ la moitié

de celui du régénérateur, pour ce calcul les vitesses superficielles des gaz doivent être utilisées, dérivées en divisant les débits volumiques par la section libre au niveau du TDH. Par conséquent, il faut soustraire la section transversale occupée par les cyclones.

La différence de pression $P_1 - P_2$ (figure X.3) correspond à la différence entre les pressions hydrostatiques au sein du lit (phase dense). La différence $P_3 - P_2$ correspond à celui de la phase diluée au dessus du lit fluidisé.

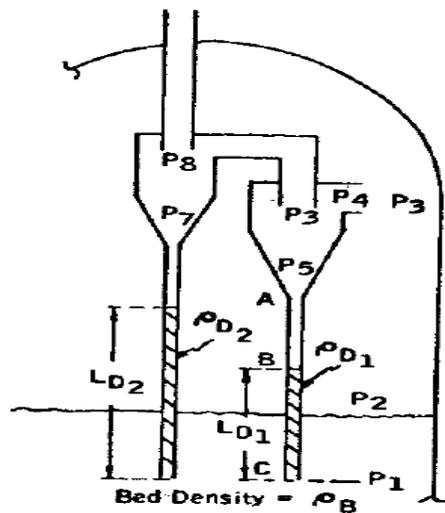


Figure X.3 : Paramètres caractéristiques d'un cyclone à deux étages.

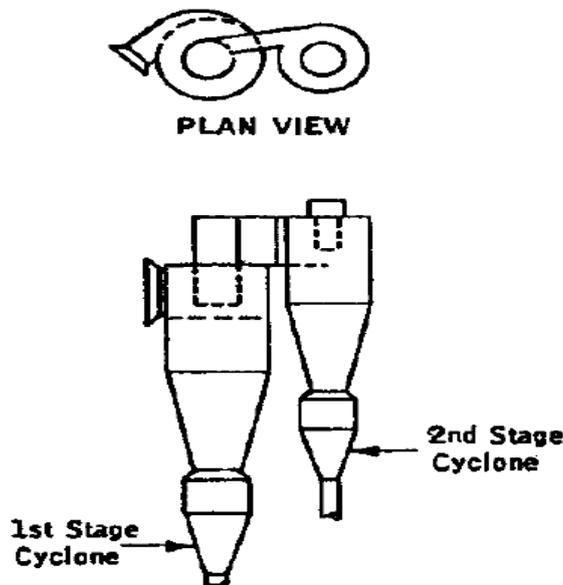


Figure X.4 : cyclone à deux étages.

L'écoulement à travers le cyclone est produit par une différence de pression. Ainsi, $P_5 < P_3$ et $P_7 < P_5$. Les pressions p_5 et p_7 sont inférieures à la pression p_1 dans le lit fluidisé. Afin de

fournir un équilibre hydrostatique à ces différences de pression, certains niveaux de catalyseur L_{D1} et L_{D2} (Figure X.3) sont maintenus dans les branches des cyclones respectifs. Une distance suffisante doit exister entre le niveau supérieur de la phase dense dans les branches du cyclone et leurs extrémités inférieures, afin d'éviter les fluctuations qui pourraient apparaître en fonctionnement normal.

Des perturbations des conditions de fonctionnement peuvent entraîner une augmentation des pertes de pression à travers les cyclones au-delà des valeurs de conception. En conséquence, les différences de pression $P_1 - P_5$ et $P_1 - P_7$ augmentent et peuvent conduire à un remplissage complet des cyclones par un lit dense de catalyseur. Comme cela produira un entraînement excessif et des pertes de catalyseur, le débit unitaire doit être réduit. Outre les problèmes concernant les équilibres de pression discutés ci-dessus, un autre facteur important est l'efficacité du système de cyclone, en particulier compte tenu du coût élevé du catalyseur. Sans présenter ici les détails de l'efficacité des calculs, donnés ailleurs, il suffit de dire qu'il est préférable d'utiliser des cyclones plus gros que de plus petits fonctionnant en parallèle. Ces derniers entraînent des pertes de catalyseur de 20 à 50 % plus importantes que les premiers et des coûts de maintenance plus élevés.

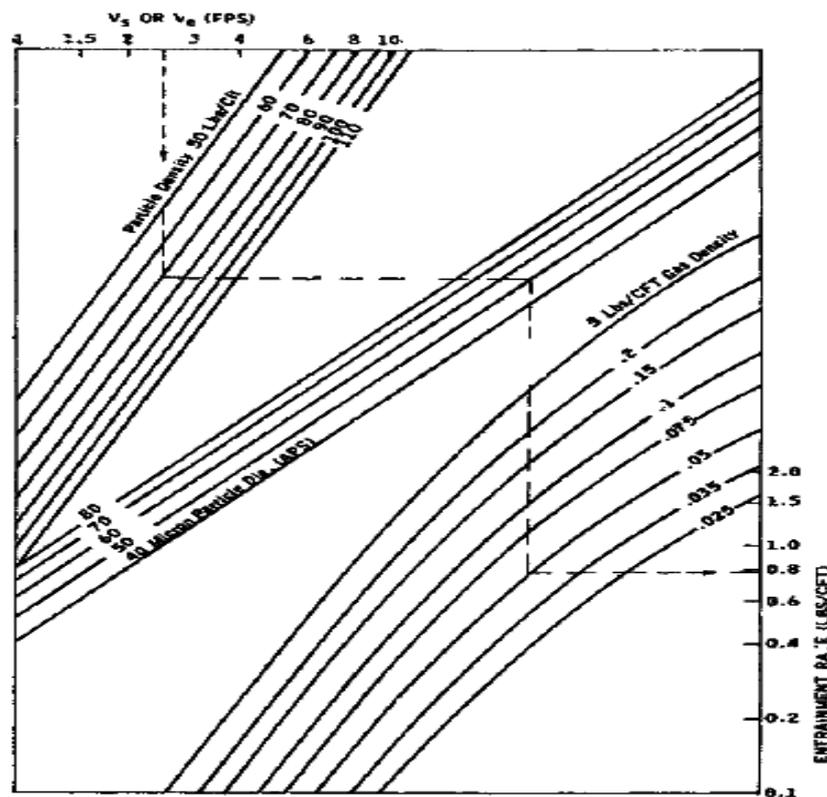


Figure X.5 : Nomogramme du catalyseur entraîné fonction de la hauteur de désengagement.

X.5. Réacteur à lit bouillonnant:

D'une manière générale, le réacteur à lit fluidisé peut être schématisé selon la figure sur laquelle on peut distinguer plusieurs zones :

La zone des jets qui se trouve juste au-dessus de la grille et qui a un comportement hydrodynamique complexe, la partie fluidisée bouillonnante Comportant trois phases : bulles, nuages et émulsion avec un transfert de la matière réactive de la phase bulles vers la phase nuages puis vers la phase émulsion, et un transfert des produits dans le sens opposé, la zone de désengagement Au-dessus de la surface du lit où les particules sont projetées par éclatement des bulles.

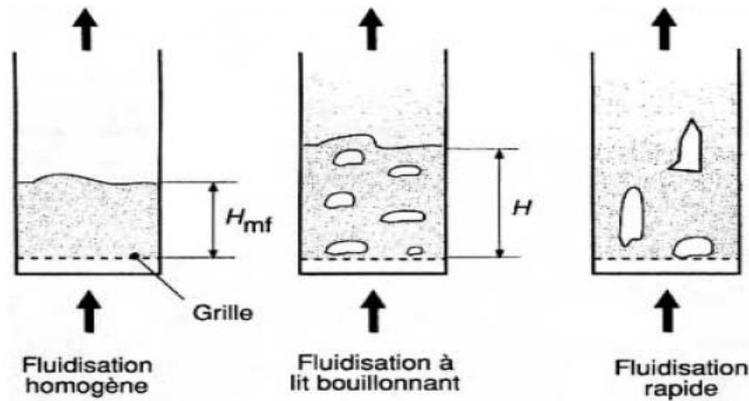


Figure X.6 : Différents régimes de fluidisation.

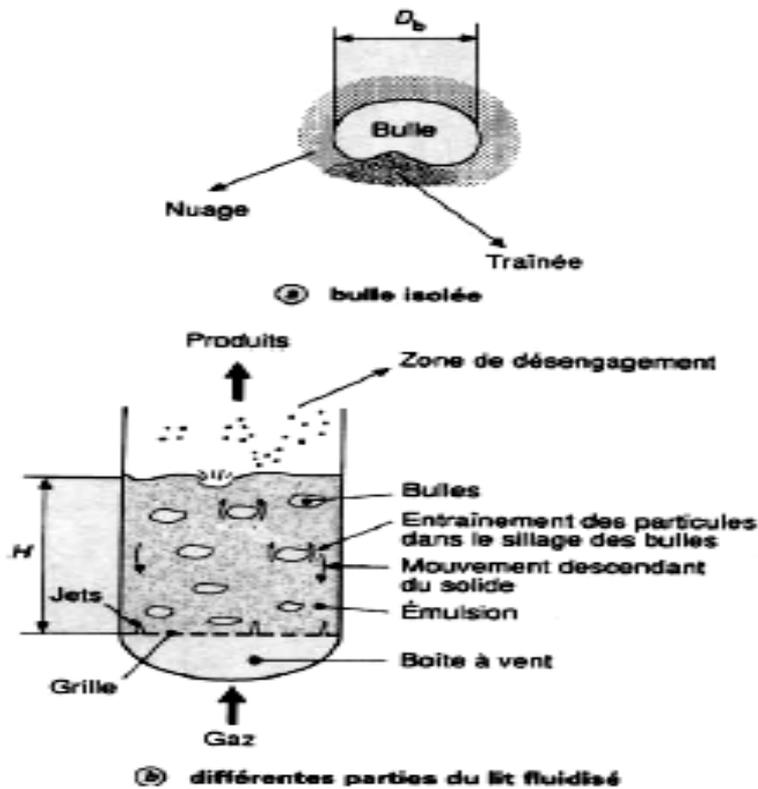


Figure X.7 : Caractéristiques d'un lit fluidisé bouillonnant.

Ainsi le lit bouillonnant est caractérisé par une variation linéaire de la pression en fonction de la hauteur dans le lit et par des fluctuations de pression irrégulières ayant une fréquence de quelques hertz.

Dans les systèmes gaz-solides, la fluidisation homogène est rarement observable et, dès que le gaz atteint la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), des bulles se forment dans la zone au dessus de la grille de fluidisation. Celles-ci grossissent et coalescent au cours de leur ascension vers la surface du lit, mais elles peuvent aussi se diviser de sorte que l'ensemble de ces mouvements induit au sein de la suspension solide une vigoureuse agitation en partie responsable des propriétés particulières des lits fluidisés

X.5.1. Modèle de mise en contact dans les lits bouillonnants :

Au-dessus de la grille fluidisation, on peut distinguer une zone de formation et d'accélération des bulles. Dans cette zone, les bulles ont pratiquement la même taille. Celle-ci dépend de la granulométrie du solide et de la vitesse du gaz, et peut varier de quelques millimètres à plusieurs dizaines de centimètres. Le comportement d'une bulle isolée a été étudié par de nombreux chercheurs.

Parmi les travaux les plus classiques, on retiendra ceux de Davidson et Harrison qui ont été complétés par d'autres chercheurs. Ces travaux nous permettent d'admettre les principes suivants :

- le débit gazeux passant dans la phase émulsion est sensiblement le même que celui qui passe à travers cette phase au moment de l'apparition des bulles ; ce débit correspond à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} ;
- la vitesse d'ascension d'une bulle dans le lit fluidisé dépend de son diamètre D_b et de la vitesse de passage du gaz dans la phase bulles ;
- le réactif gazeux A passe de la phase bulles vers la phase nuages puis vers la phase émulsion par le double effet de la diffusion et de la convection. Le flux molaire spécifique de matière transférée entre ces phases ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) est proportionnel au gradient de concentration en matière réactive et peut être défini par :

$$\dot{m} = K_g(C_{Ab} - C_{An}) \dots\dots\dots (X.1)$$

K_g (m/s) : coefficient de transfert de matière de la phase bulles vers la phase nuages,
 C_{Ab} et C_{An} (mol/m^3) : concentrations molaires en réactif gazeux A respectivement dans la phase bulles et dans la phase nuages.

Dans les conditions opératoires des lits fluidisés industriels, la vitesse de fluidisation U est beaucoup plus grande que la vitesse *minimale* de fluidisation U_{mf} . On remarque ainsi que la quantité de gaz passant directement dans la phase émulsion est négligeable par rapport à celle présente dans la phase bulles. Ainsi, on admet, dans certains modèles (celui de Kunii et Levenspiel et celui de Werther), que tout le gaz passe dans la phase bulles en négligeant le débit gazeux passant dans la phase émulsion.

Enfin, en écrivant l'équation de continuité de la phase solide lors de son expansion, on peut obtenir une relation entre le taux de vide du lit fluidisé en régime opératoire, ε (que nous

appellerons la porosité), et celui correspondant au minimum de fluidisation (ϵ_{mf}). En effet, on peut écrire que le volume du solide dans le lit est égal à $H_{mf} S (1 - \epsilon_{mf})$ si l'on utilise les données correspondant au minimum de fluidisation, mais aussi égal à $HS (1 - \epsilon)$ en régime opératoire :

$$H_{mf}S(1 - \epsilon_{mf}) = HS(1 - \epsilon) \dots\dots\dots (X.2)$$

Avec S section droite du lit, H et H_{mf} hauteurs du lit.

L'équation (X.2) permet de calculer la porosité du lit ϵ en régime opératoire mais nécessite la connaissance de la hauteur H . Comme la hauteur du lit fluidisé en régime opératoire est difficile à mesurer, certains chercheurs proposent des corrélations empiriques pour l'estimation théorique de la porosité ϵ . Ces corrélations s'appliquent à des vitesses de fluidisation très faibles et leur application au cas des réacteurs à lits fluidisés est déconseillée. Il existe cependant une méthode de calcul basée sur le bilan de continuité de la phase bulles, qui donne généralement des résultats cohérents avec une précision suffisante pour le dimensionnement des réacteurs. Dans cette méthode, on calcule d'abord la fraction volumique du lit occupée par les bulles ϵ_b en écrivant l'égalité du débit de gaz traversant la phase bulles et du débit de gaz véhiculé par les bulles :

$$(U - U_{mf})S = U_b \epsilon_b S \dots\dots\dots (X.3)$$

U_b étant la vitesse moyenne d'ascension des bulles. Puis on utilise l'équation de Davidson et Harrison pour la vitesse d'ascension des bulles U_b ; on obtient :

$$\epsilon_b = (U - U_{mf}) / (0.71\sqrt{g * D_b} + U - U_{mf}) \dots\dots\dots (X.4)$$

g étant l'accélération due à la pesanteur (ou constante de gravité) égale à $9,81 \text{ m/s}^2$.

Le diamètre de bulles D_b peut être estimé par la corrélation de Darton en fonction de la hauteur dans le lit, mais, comme les bulles se divisent au-delà d'une certaine taille, il faut vérifier que le diamètre calculé est inférieur à celui défini comme diamètre maximal des bulles ($D_{b \text{ max}}$).

Comme la taille des bulles augmente au fur et à mesure de leur ascension, la fraction ϵ_b varie en fonction de la hauteur dans le lit. Pour obtenir la valeur moyenne de ϵ_b , il faut intégrer l'équation, de bas en haut du lit fluidisé :

$$\bar{\epsilon}_b = \frac{1}{H} \int_0^H \epsilon_b dz \dots\dots\dots (X.5)$$

En pratique, étant donnée la forme exponentielle de la fonction sous l'intégrale, on peut estimer la valeur moyenne de directement à partir de l'équation (X.5) pour une hauteur égale

à un tiers de la hauteur du lit (on pose $z = H/3$). Par ailleurs, on peut relier la fraction volumique des bulles à la hauteur H du lit en écrivant :

$\bar{\varepsilon}_b$ = volume d u lit occupé par les bulles / volume total du lit

$$\bar{\varepsilon}_b = \frac{(H-H_{mf})S}{HS} = 1 - (H_{mf}/H) \dots\dots\dots (X.6)$$

Dans cette équation, le volume occupé par les bulles correspond à l'augmentation du volume du lit depuis l'apparition de celles-ci. Comme les bulles apparaissent pratiquement à la vitesse minimale de la fluidisation, cette augmentation de volume correspond à $S (H - H_{mf})$. En combinant les équations (X.2) et (X.6), on peut exprimer la porosité moyenne du lit en régime opératoire (ε) en fonction de la fraction volumique occupée par les bulles :

$$1 - \varepsilon = (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \bar{\varepsilon}_b) \dots\dots\dots (X.7)$$

Les équations permettant d'estimer les propriétés physiques d'un réacteur à lit fluidisé bouillonnant :

Vitesse minimale de fluidisation (en m/s) :

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} (\sqrt{33.7^2 + 0.0408 Ar} - 33.7) \dots\dots\dots (X.8)$$

d_p = (m) taille moyenne des particules,

μ = (Pa · s) viscosité du gaz ,

ρ_g = (kg/m³) masse volumique du gaz,

Ar = nombre d'Archimède : $Ar = d_p^3 \frac{g}{\mu^2} (\rho_p - \rho_g) \rho_g$

ρ_p étant la masse volumique des particules.

Diamètre de bulles (en m) :

$$D_b = 0.54(U - U_{mf})^{0.4} (Z + 4\sqrt{S_0})^{0.8} g^{-0.2} \dots\dots\dots (X.9)$$

z (m) hauteur par rapport à la grille de fluidisation,

U (m/s) vitesse de fluidisation (débit volumique/section du lit),

S_0 (m²) section du lit divisée par le nombre de trous de la grille.

Diamètre maximal des bulles (en m) :

$$D_b \text{ max} = \frac{2U_t^2}{g} \dots\dots\dots (X.10)$$

Avec U_t (m/s) vitesse terminale de chute libre des particules ayant une taille de $2,7 d_p$

Fraction volumique occupée par les bulles :

$$\varepsilon_b = \frac{U - U_{mf}}{U_b} \dots\dots\dots (X.11)$$

Porosité du lit :

$$\varepsilon = 1 - (1 - \bar{\varepsilon}_b)(1 - \varepsilon_{mf}) \dots\dots\dots (X.12)$$

X.5.2. Modèle triphasique de Kunii et Levenspiel :

La principale hypothèse de ce modèle, prenant en compte les trois phases bulles, nuages et émulsion, est que la totalité du fluide d'alimentation passe dans la phase bulles (on néglige le flux passant dans les deux autres phases). Les phases nuages et émulsion participent toutefois activement à la réaction par le transfert de matière entre les trois phases.

La constante cinétique K_R utilisée par Kunii et Levenspiel est définie par rapport au volume du catalyseur et les équations de bilan de matière pour une réaction du 1^{er} ordre s'écrivent :

- pour la phase bulle :

$$-\frac{dC_{Ab}}{dt} = \gamma_b K_R C_{Ab} + K_{bn}(C_{An} - C_{Ab}) \dots\dots\dots (X.13)$$

- pour la phase nuages :

$$K_{bn}(C_{Ab} - C_{An}) = \gamma_n K_R C_{An} + K_{ne}(C_{An} - C_{Ae}) \dots\dots\dots (X.14)$$

- pour la phase émulsion :

$$K_{ne}(C_{An} - C_{Ae}) = \gamma_e K_R C_{Ae} \dots\dots\dots (X.15)$$

Tels que :

$\frac{dC_{Ab}}{dt}$: La variation de la concentration de A dans la phase bulles lors de leur ascension dans le lit,

γ_b : Le volume de catalyseur en phase bulles par unité de volume des bulles

γ_e : Le volume de catalyseur en phase émulsion par unité de volume des bulles

γ_n : Le volume de catalyseur en phase nuages par unité de volume des bulles

K_{bn} : Le coefficient de transfert de matière de la phase bulles à la phase nuages

K_{ne} : Le coefficient de transfert de matière de la phase nuages à la phase émulsion.

La résolution simultanée de ces équations conduit à une équation très simple :

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp \left(-\frac{K_T H}{U_b} \right) \dots \dots \dots (X.16)$$

Tels que :

K_T (s⁻¹) : constante globale de conversion comprenant les paramètres du système,

U_b : vitesse moyenne d'ascension des bulles dans le lit fluide.

L'encadré suivant contient résumé l'ensemble des équations qui permettent de définir les paramètres du modèle et de calculer le taux de conversion du réactif.

- Calcul des rapports volumiques γ ;

$$\gamma_b = 0,001 \text{ à } 0,01$$

$$\gamma_n = (1 - \varepsilon_{mf}) \left[\frac{3U_{mf}/\varepsilon_{mf}}{U_b - U_{mf}/\varepsilon_{mf}} + \alpha \right] \dots \dots \dots (X.17)$$

Où α est une constante dépendant de la nature du solide employé :

$\alpha \approx 0,25$ pour du sable ;

$\alpha \approx 0,4$ pour des billes de verre ;

$\alpha \approx 0,6$ pour des catalyseurs de type Fee :

$$\gamma_e = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon_b} - \gamma_n - \gamma_b \dots \dots \dots (X.18)$$

- Calcul des constantes du transfert de matière :

Équation de Davidson et Harrison

$$K_{bn} = 4,5 \frac{U_{mf}}{D_b} + 5,85 \frac{\mathfrak{D}^{0,5} g^{0,25}}{(D_b)^{1,25}} \dots \dots \dots (X.19)$$

Équation de Higbie

$$K_{ne} \approx 6.78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} \mathfrak{D} U_b}{D_b^3} \right)^{0,5} \dots \dots \dots (X.20)$$

- Calcul du taux de conversion X_A du réactif :

$$K_T = \gamma_b K_R + \frac{1}{\frac{1}{K_{bn}} + \frac{1}{\gamma_n K_R + \frac{1}{\frac{1}{K_{ne}} + \frac{1}{\gamma_e K_R}}}} \dots\dots\dots (X.21)$$

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp \left[-K_T \frac{H}{U_b} \right] \dots\dots\dots (X.22)$$

X.6. Conclusion :

Pour garantir que l'équipement est bien conçu en ce sens qu'il atteint les objectifs de conception de processus et une fiabilité maximale à long terme et pour optimiser les dimensions de l'unité les dimensions du réacteur, régénérateur et les cyclones sont à connaître.

Dans la plupart des opérations FCC d'aujourd'hui, les réactions souhaitées ont lieu dans la colonne montante. La séparation rapide du catalyseur des vapeurs d'hydrocarbures à l'extrémité de la colonne montante est extrêmement importante pour augmenter le rendement des produits souhaités.

Argumentation :

Après la découverte des propriétés catalytiques uniques des zéolithes. Ils sont devenus le composant le plus important des catalyseurs industriels et ont trouvé une large application. Les plus grands succès dans le domaine de l'introduction de la zéolite sont associés au raffinage du pétrole.

Le processus de craquage catalytique a comme but d'obtenir une essence à moteur avec un indice d'octane élevé. Lors du craquage catalytique, une quantité importante de gaz est formée, riche en fractions propane-propylène et butane-butylène (matière première pour la production d'éther MTBE à indice d'octane élevé, d'alkylat et d'autres composants précieux du carburant).

Dès de la mise en service de la première unité de craquage catalytique, à partir des années 20, ce processus s'est considérablement amélioré tant au niveau du mode de mise en contact de la charge que du catalyseur (en lit fixe, en lit mobile d'un catalyseur à billes, en un lit « fluidisé » d'un catalyseur microsphérique), et en relation avec les catalyseurs appliqués (catalyseurs en comprimés à base d'argiles naturelles, aluminosilicates synthétiques en billes, aluminosilicates microsphériques, y compris contenant des zéolithes).

Le craquage de matières premières pétrolières en présence de catalyseurs, nécessite que ces matières premières répondent aux certaines exigences. La matière première de craquage catalytique généralement est un gazole dont la densité API élevée indique la facilité de craquer cette charge en raison de la présence des paraffines. Des valeurs élevées de densité API indique des teneurs élevées en aromatiques qui sont des hydrocarbures stables à la réaction de craquage et des précurseurs de coke. D'autres tests comme le point d'aniline, la distillation, la viscosité, l'indice de Conradson, etc. donnent des informations sur la tendance de la charge à former tel ou tel produit à partir de sa composition. Les raffineurs ne peuvent jamais traiter une charge dont les propriétés sont inconnues car les résultats peuvent être catastrophiques.

En comparant les procédés de craquage thermique et catalytique on trouve que les procédés thermiques sont utilisés pour valoriser des charges résiduelles très lourdes. Celles traitées par le craquage catalytique sont relativement plus légères, mais dans les dernières années les raffineries ont commencé à introduire des charges lourdes dans leurs craqueurs pour augmenter leurs sources en matières premières.

En tant que procédé catalytique la charge doit contenir des teneurs limitées en empoisons de catalyseurs. Le catalyseur peut être empoisonné réversiblement par le coke ou par les impuretés tels que les composés soufrés et azotés dont la teneur peuvent être limitée par un hydrotraitement, et l'activité est restaurée par une régénération par combustion. Et d'une façon irréversible en particulier le cas avec les métaux lourds en particulier le nickel et le vanadium.

La qualité des produits de craquage catalytique est meilleur par rapport aux ceux obtenus par le craquage thermique, cette différence est illustré dans le mécanisme. Les plus importants traits de différence sont les gaz à caractère oléfinique et l'essence à indice d'octane élevé.

La mise en oeuvre de craquage catalytique actuellement peut être un procédé à lit mobile ou à lit fluidisé, mais le dernier est le plus avantageux.

Argumentation

Bien que les réactions de craquage dans les unités à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé soient essentiellement les mêmes, de légers écarts dans les résultats peuvent être attendus en raison des différences suivantes :

Dans le lit fixe, un gradient de température existe à travers le lit catalytique et la température moyenne change au cours du cycle. De plus, le caractère du catalyseur change en raison de l'accumulation de coke. Ces changements provoquent des variations progressives dans la conversion et dans le caractère des produits. La première quantité de l'alimentation au cours d'un cycle est fortement craquée en produits constitués principalement de gaz et de coke, tandis que les quantités suivantes sont craquées dans des proportions progressivement plus petites à mesure que le catalyseur s'encrasse. La conversion globale rapportée est une somme des valeurs instantanées obtenues tout au long du cycle. Dans un lit fixe isotherme, la concentration de coke sur le catalyseur est presque la même pour toutes les particules, mais dans la pratique commerciale il existe un gradient, la concentration de coke étant la plus élevée dans les parties à haute température du lit.

Dans le lit mobile, des gradients existent de haut en bas du réacteur en ce qui concerne à la fois la température et la concentration de coke sur le catalyseur. L'activité et la concentration en coke varient d'une particule à l'autre à un niveau donné dans le réacteur en raison de l'ajout intermittent de catalyseur frais pour remplacer les pertes dues à l'attrition ou au rejet intentionnel. Cependant, un état stable existe en ce qui concerne le temps, de sorte que tous les incréments de la charge d'alimentation sont exposés aux mêmes conditions de craquage et une conversion uniforme est maintenue.

Dans le procédé à lit fluidisé, la température est constante à la fois dans tout le lit et dans le temps. La concentration moyenne de coke est également constante dans le temps. Cependant, l'activité du catalyseur et la concentration en coke varient d'une particule à l'autre, en raison de l'âge variable des particules et des temps de maintien variables dans le réacteur et le régénérateur. De plus, certains incréments de la charge sont plus craqués que d'autres en raison du mélange de haut en bas à l'intérieur du réacteur.

En ce que concernent les conditions opératoires, ces éléments sont généralement relativement fixes pour une unité de craquage catalytique donnée à un moment donné à condition que la composition de la charge et du catalyseur reste inchangée et ne sont donc pas considérés comme des variables de fonctionnement. Les conditions opératoires sont importantes car les résultats du craquage catalytique sont déterminés par ces indicateurs. Les principaux facteurs influençant le procédé de craquage catalytique sont déjà détaillés dans le chapitre huit. Ces facteurs déterminent le rendement et la qualité des produits obtenus, les indicateurs économiques de la production et ses caractéristiques environnementales. Les limites de leurs valeurs sont fixées dans les réglementations technologiques de l'installation. Tandis que la nature des produits formés est expliqué par le mécanisme réactionnel et la cinétique du processus. Le mécanisme explique aussi la nature oléfinique et isomérisée des produits en particulier la fraction C₃-C₄ et l'essence à indice d'octane élevé.

Le craquage catalytique, comme tout procédé hétérogène, se déroule en plusieurs étapes : la charge pénètre à la surface du catalyseur (diffusion externe), pénètre dans les pores du catalyseur (diffusion interne), se chimisorbe sur les sites actifs du catalyseur, entre dans des réactions chimiques, puis la les produits de craquage et la charge d'alimentation n'ayant pas

Argumentation

réagi sont désorbés des surfaces du catalyseur, diffusant des pores du catalyseur et éliminés de la zone de réaction. La vitesse de réaction est déterminée par l'étape la plus lente.

Dans le cas de l'utilisation de catalyseurs contenant des zéolithes à structure poreuse ramifiée, la vitesse du procédé peut être limitée par la diffusion de molécules en réaction dans les pores du catalyseur (zone d'intradiffusion) et dépend peu de la température. Pour augmenter la vitesse, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur grossier ou fortement particulaire, ce qui augmentera la surface du catalyseur.

Si l'étape limitante du craquage catalytique est la réaction chimique en surface (dans le domaine cinétique), alors la vitesse du processus dépend principalement de la température. Cependant, la température peut être augmentée jusqu'à une certaine limite, après quoi la réaction passe dans la région de diffusion.

Les lits fluidisés présentent un certain nombre de caractéristiques hydrodynamiques et de mise en contact entre phases qui les rendent potentiellement attractifs pour être le siège de réactions gaz-solides ou de réactions catalytiques hétérogènes. Si la première application industrielle de la fluidisation à une réaction chimique remonte à 1926 avec la gazéification du charbon, c'est depuis 1940, après le lancement des premiers réacteurs de craquage catalytique, que cette technique a pris son véritable essor. Les variantes techniques qui permettent de prendre en compte les caractères spécifiques d'une réaction et les contraintes de procédé sont nombreuses. Tous ces facteurs font que la conception, l'extrapolation ou même la transformation d'unités font encore largement appel à l'expérience et ne sont pas sans risques.

Conclusion générale :

La capacité de craquage catalytique, déjà énorme, continuera à augmenter à un rythme rapide. Alors que l'indice d'octane de l'essence continue d'augmenter, il y aura de plus en plus d'incitations à déplacer la capacité de craquage thermique restante en recyclant davantage dans le craquage catalytique et en coupant plus profondément dans le brut pour une alimentation fraîche.

L'adoption généralisée du reformage catalytique des naphthas rendra disponibles de grandes quantités d'hydrogène sous-produit, et ce développement renforcera l'attrait de l'hydrogénation en tant que moyen d'améliorer le stock du cycle catalytique et d'autres charges.

En raison de l'importance des opérations de craquage catalytique, des efforts continus sont consacrés à l'évolution d'équipements améliorés et au développement de meilleurs catalyseurs. Les améliorations les plus importantes des performances du catalyseur seraient la production de meilleurs rendements et un indice d'octane d'essence plus élevé.

Le respect de l'émission des polluants des fumées du régénérateur de l'unité FCC est là pour rester. De nombreuses options s'offrent à un raffineur pour répondre à ces exigences. Cependant, avant de se lancer dans l'option de traitement, il faut optimiser les performances continues du réacteur-régénérateur sur le plan opérationnel et assurer une distribution uniforme de l'air/du catalyseur à travers le régénérateur.

Bibliographie :

- [1] E. SMIDOVITCH : Traitement du pétrole et du gaz, Edition ECOLE SUPERIEUR-Moscou, volume 2, p 11-23.
- [2] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, p 26.
- [3] «cokéfaction», sur le site *studbooks.net*. Adresse sur le Web https://studbooks.net/1601006/tovarovedenie/syre_protssessa_trebovaniya_syryu
- [4] «visbreaking», sur le site *proofoil.ru*. Adresse sur le Web <http://proofoil.ru/Oilrefining/Oilrefining14.html>
- [5] «pyrolyse», sur le site *himya.ru*. Adresse sur le Web <https://himya.ru/piroliz-neftyanogo-syrya.html>
- [6] Ashish N. Sawarkar, Aniruddha B. Pandit, Shriniwas D. Samant and Jyeshtharaj B. Joshi* : Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, N. P. Marg, Matunga, Mumbai, Maharashtra, 400019, India, p 5-7.
- [7] REZA SADEGHBEIGI : [Fluid Catalytic Cracking Handbook \(Fourth Edition\)](#), Edition Elsevier Inc – 2009, chapitre 4, p 52-69 et P 80.
- [8] REZA SADEGHBEIGI : [Fluid Catalytic Cracking Handbook \(Fourth Edition\)](#), Edition Butter-worth Heinemann Elsevier Inc 2009, chapitre 9, p 164-179.
- [9] RODNEY V. SHANKLAND : Industrial Catalytic Cracking, 1954, p 356.
- [10] RODNEY V. SHANKLAND : Industrial Catalytic Cracking, 1954, p 277-352.
- [11] REZA SADEGHBEIGI : [Fluid Catalytic Cracking Handbook \(Fourth Edition\)](#), Edition Butter-worth Heinemann Elsevier Inc 2009, chapitre 1, p 14-22.
- [12] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 6, p 293-311.
- [13] RODNEY V. SHANKLAND : Industrial Catalytic Cracking, 1954, p 364-387.
- [14] 84-97.
- [15] RODNEY V. SHANKLAND : Industrial Catalytic Cracking, 1954, p 365-366.
- [16] RODNEY V. SHANKLAND : Industrial Catalytic Cracking, 1954, p 373-385.
- [17] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 6, p 403-407.
- [18] REZA SADEGHBEIGI : [Fluid Catalytic Cracking Handbook \(Fourth Edition\)](#), Edition Butter-worth Heinemann Elsevier Inc 2009, chapitre 6, p 111-116.
- [19] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 6, p 311-326.

Bibliographie

- [20] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 6, p 327-365.
- [21] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 6, p369-402.
- [22] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre, p 370.
- [23] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 7, p 482-484.
- [24] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 1, p 1-7.
- [25] SERGE RASEEV : Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Edition MARCEL DEKKER INC - NEW YORK • BASEL 2003, chapitre 8, p 526-533.
- [26] KHALIL SHAKOURZADEH : calcul des réacteurs à lits fluidisés, Edition Techniques de l'Ingénieur, p 1-7.
- [27] REZA SADEGHBEIGI : [Fluid Catalytic Cracking Handbook \(Fourth Edition\)](#), Edition Butter-worth Heinemann Elsevier Inc 2009, chapitre 12, p 215-229.