

5/73

2ex

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

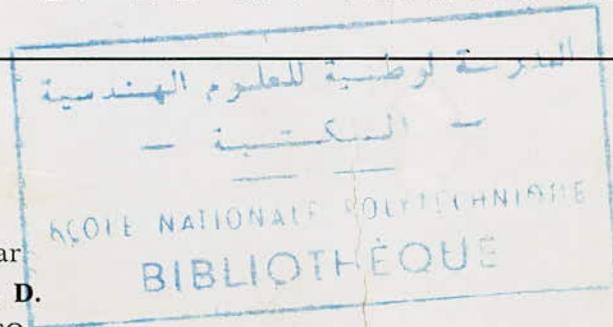
Département de Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

CRACKING CATALYTIQUE

de produits sous-vide lourds

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT  
ET DE LA TEMPERATURE



Sujet proposé par  
**M. BORHAM. Ph. D.**  
Expert - UNESCO

Etudié par  
**Abdelkader KHELIFATI**

Assistant : **M. MORTAMET, Ing.**

Année Universitaire 1972-1973



MA VIE ! FORME PRONOMINALE.

POUVOIR AU FUTUR ,conjuguer à l'imparfait les imperfections  
du présent.

A mes frères  
et soeurs .

A mes parents  
illétrés.

Que tous les professeurs qui ont contribué à ma formation veuillent bien trouver dans ce modeste ouvrage l'expression de toute ma gratitude.

Ma reconnaissance à, M.r BORHAM et Mr. MORTAMET pour toute l'aide, les suggestions, les critiques et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Mes remerciements

-aux jurés :

Mr COGNET Dr Sc. (PRESIDENT)

Mr BORHAM Dr Ph.

Mr ABDELLATIF Dr Sc.

Mr BELLABES Ing. (Directeur des Etudes).

-aux Responsables de la raffinerie d'Arzew, pour les renseignements et charges fournies .

-aux Responsables de l'IAP pour les analyses.

-à Mlle BOUKELMOUNE S. pour la polycopie du texte.

A.KHELIFATI.

## PROJET DE FIN DE ETUDE

### ETUDE EXPERIMENTALE DU CRACKING CATALYTIQUE DES DISTILLATS LOURDS SOUS VIDE POUR PRODUIRE DES DISTILLATS LEGERS.

#### OBJET:

Etude expérimentale du cracking catalytique des distillats lourds produits à partir du résidu algérien par distillation sous vide, avec l'intervalle d'environ 300 400°C.

#### PARTIE THEORIQUE

- 1/cracking thermique et catalytique
- 2/CRACKING des différents hydrocarbures
- 3/Considérations thermodynamiques
- 4/Considérations cinétiques
- 5/influence des différents facteurs : matière première ,  
température , durée du cracking , pression, catalyseur .
- 6/réalisations industrielles

#### PARTIE EXPERIMENTALE

- 1/description de l'appareillage
- 2/préparation de la charge
- 3/analyse de la matière première pour déterminer :
  - \*-masse volumique
  - viscosité
  - point d'écoulement
- 4/cracking catalytique de la charge avec évaluation des différents paramètres tels que la température et la vitesse , sur la qualité des produits obtenus et sur leur quantité .
- 5/séparation des produits en : essence , gas oil, résidu, gaz
- 6/analyse des produits de réaction :
  - gaz (densité)
  - essence (densité, indice de brome )
  - gas oil (densité, point d'aniline, indice de diesel)
- 7/calcul du rendement de produits à chaque condition de travail avec représentation graphique.

## SOMMAIRE

Avant propos

Introduction

### Partie théorique

Le craquage thermique

Le craquage catalytique

Considérations thermodynamiques

Considérations cinétiques

Influence des différents facteurs

-Matière première

-Température

-Pression

-Durée du cracking

-Catalyseur

Réalisations industrielles

Schémas

### Partie expérimentale

Description de l'installation

Schéma de principe

Charge, alimentation

Tableau des conditions de marche

Mesures et analyses

Bilan matière

Analyse n.d.PA.

Rapports liquides

Rendements volumiques

Essence: indice de brome

Distillat 205 300

Densités des coupes

Viscosités des produits

Résidu après cracking

Section coke

Section gaz

Section catalyseur

Conversion

Cinétique globale

Implantation

CONCLUSION.

## INTRODUCTION

Le cracking catalytique , comme le cracking thermique, est un procédé de conversion des fractions lourdes en produits plus légers , plus valables et moins visqueux que l'alimentation .

L'essence obtenue dans ce cas , possède un indice d'octane plus élevé et c'est en cela que réside la différence entre les deux procédés.

Le cracking catalytique , comme l'implique son nom, s'effectue en présence de catalyseur. Celui-ci peut être soit une terre naturelle activée soit un produit synthétique.

Notre projet d'étude s'inscrit sur le cracking catalytique de produits lourds algériens , dans le double objectif de valoriser un grand excès aux propriétés peu intéressantes , par une transformation lui assurant de meilleures caractéristiques , et d'estimer les chances d'implantation de cette pièce maîtresse qu'est le cracking catalytique dans l'équilibre général d'une raffinerie, en particulier et dans l'industrie des hydrocarbures de façon plus totale.

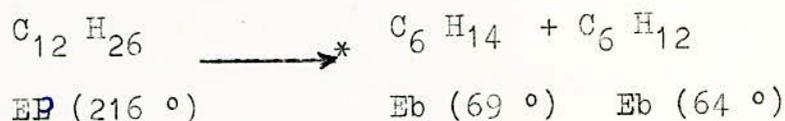
D'un autre point de vue , il ne faudrait accorder aux résultats de ce travail que l'importance d'un travail de projet d'étude , ceci d'une part en raison du nombre d'expériences dicté par les délais restreints et de la longue mise au point du micro-pilote d'autre part.

La nature de la charge ne permettant toujours pas des manipulations faciles au niveau de la pompe et des mesures de débits dans les conditions de travail.

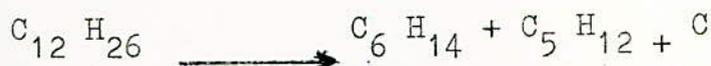
PARTIE THEORIQUE

## LE CRAQUAGE

Le craquage consiste essentiellement dans la dissociation des molécules lourdes d'hydrocarbures à points d'ébullition élevés en molécules légères des hydrocarbures à bas points d'ébullition qui forment l'essence. Ainsi le dodécane  $C_{12}H_{26}$  peut être dissocié en hexane  $C_6H_{14}$  et hexène  $C_6H_{12}$ .



Il se produit simultanément une dissociation d'un autre type qui aboutit à la formation de coke de pétrole.



Lors du cracage, il se forme une grande quantité d'éthylène et d'autres oléfines légères (propylène - butylène - amylène) bases fondamentales de la pétrochimie.

Au point de vue technique, on distingue le craquage thermique et le craquage catalytique.

### I - CRAQUAGE THERMIQUE.

C'est un procédé de transformation des hydrocarbures mettant en jeu la température comme agent d'activation. C'est un procédé **ENDOTHERMIQUE**. La dissociation des molécules s'effectue à haute température (150 ° et plus) et sous forte pression. Les conditions dans lesquelles se déroule le processus varient suivant le pétrole brut à traiter et des produits à obtenir.

Le craquage en phase gazeuse s'opère à basse pression. (3 à 5 atm) et à  $T = 550 - 600$  ° C.

Dans le cracage en phase liquide la pression monte à 20 - 70 atm et  $T = 450 - 500$  ° C. Dans ce cas, une partie des produits formés est en phase liquide.

Le craquage thermique permet de rompre les molécules d'hydrocarbures par l'effet de température. Ces ruptures qui en découlent donnent lieu à des fragments sujets à différents degrés de recombinaison.

Son avantage essentiel demeure celui de s'appliquer à toutes les gammes des coupes séparées au raffinage.

Au point de vue réactionnel, le craquage thermique se présente en complexité. Les principales réactions peuvent être classées en :

• réaction de rupture de la liaison C - C

- réaction de déshydrogénation

- réaction d'isomérisation

- réaction de disproportionnement, de condensation, de formation de coke.

Il y a là d'une part les réactions primaires ou réactions d'initiation qui entraînent la disparition plus ou moins complète du corps soumis à l'effet de température, d'autre part les réactions secondaires qui transforment partiellement ou en totalité les produits formés par des réactions primaires et conduisent aux produits finaux. Du point de vue technique, le craking thermique a présenté une gamme appréciable d'éléments nouveaux dans l'industrie du pétrole.

Ceci est dû en grande partie à l'évolution constante que subit ce procédé dans ses méthodes et ses appareillages depuis sa

découverte fortuite en 1861.

Le type d'appareillage le plus répandu est celui du réacteur tubulaire.

Le procédé est continu, les tubes sont chauffés extérieurement pour amener l'alimentation au niveau de température nécessaire et pour fournir la chaleur de réaction.

La disposition des tubes permet à la fois une bonne efficacité du four et une allure de chauffage telle que la température augmente constamment jusqu'à la sortie. On injecte de la vapeur d'eau à l'entrée des tubes pour réduire les pressions partielles des hydrocarbures.

En sortant de la zone de craking, les produits sont évacués en bloc par une ligne de transfert en acier chromé -MOLYBDENE, et détendus à quelques atmosphères dans une tour de flash où les produits légers se séparent du résidu. Celui-ci est alors pompé vers le stockage du fuel-oil et les produits légers sont fractionnés et stabilisés dans un système classique de tours de fractionnement. Ces installations de craking thermique dont le fonctionnement est assez délicat puisque comportant des températures de 500 °C et des pressions de 40 à 50 atmosphères et divers recyclages, ont nécessité divers perfectionnements pour faire de l'industrie du pétrole une industrie pilote à ce point de vue. L'essentiel des études a porté sur les types d'acier pour la température, la pression, la corrosion, l'abrasion. Le phénomène de rupture des molécules sous l'influence de la température est ou a été utilisé dans des buts divers.

- valoriser un produit bon marché ou un produit à forte demande (gas-oil, essence).
- faire disparaître un produit dont les débouchés sont restreints (transformation complète d'un fuel lourd en gaz, essence, et coke)
- créer des produits rares sur le marché (de fibres légères de pétrochimie).
- analyser les qualités d'un produit ; augmentation du nombre d'octane d'une essence ou réduction de la viscosité d'un fuel lourd.

De nos jours, le craquage thermique ne sert plus que pour produire de l'essence de qualité.

Il ne sert plus à fabriquer de l'essence à partir des distillats lourds, il est avantageusement remplacé par le craking catalytique. Les seules applications en vue desquelles on construit des unités de craquage thermique sont :

- la fabrication à partir des gazolines et des naphthas des hydrocarbures non saturés par la pétrochimie (STEAM)
- et la réduction de la viscosité et du point de congélation des résidus de distillation de certains bruts paraffineux, dont on veut faire des fuels-oil à caractéristiques convenables (viscositybreaking).

En conclusion, les applications industrielles intéressent toutes les coupes d'hydrocarbures et cela présente un très bon avantage pour les raffineurs qui peuvent alors équilibrer leur fabrication.

## LE CRAKING CATALYTIQUE

Ce sont les travaux de l'ingénieur Français Eugène Houdry qui permirent d'aboutir au procédé de crackage catalytique.

La première unité industrielle fût construite en 1936 aux U.S.A. par le " ~~X~~ Houdry Process Corporation ".

Le catalyseur modifie profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbone et augmente la vitesse de transformation. Il permet d'abaisser la sévérité des opérations rencontrées en crackage thermique, donc d'éliminer la majorité des réactions secondaires qui, au détriment de l'essence produisent des gaz, du coke et des résidus lourds. Il existe un grand nombre de substances solides susceptibles de favoriser le crackage et de l'orienter vers la production des hydrocarbures recherchés. En fait, le choix du meilleur catalyseur est dicté par une série de compromis. qui mettent en jeu non seulement son efficacité dans la réaction, mais sa stabilité mécanique, sa facilité de régénération après désactivation etc...

Les procédés de crackage thermique ne pouvaient satisfaire la demande croissante de carburants à haut indice d'octanes qui commençait à s'imposer vers les années 1930. L'usage des catalyseurs dans l'industrie du pétrole fut suggérée en 1877 par FRIEDEL et CRAFTS, mais si le procédé au chlorure d'aluminium fournissait de bons produits, il était cher et l'essence n'était pas un produit de valeur. En 1915, ce procédé était étudié à nouveau à la fois en Allemagne et aux Etats Unis, mis en application aux Etats-Unis, mais abandonné quelques années plus tard, l'indice d'octane de l'essence n'ayant pas une valeur suffisante.

Les travaux du chimiste Français SABATIER, prix Nobel, semble les seuls qui aient été réellement à l'origine de la très belle réalisation industrielle que représente le crackage catalytique d'aujourd'hui sous toutes ses formes.

Le cracage catalytique a donc succédé au cracage thermique parce qu'il permettait une transformation sélective des produits lourds inutilisables en produits valorisables à haut indice d'octane ; en plus des sous produits gazeux rendaient possible par synthèse la fabrication d'essences également à indice d'octane élevé. Le cracage catalytique n'est pas une simple accélération des réactions rencontrées dans le cracage thermique, mais introduit des réactions nouvelles permettant :

- d'obtenir des essences d'indice d'octane " recherche " claire compris entre 92 et 96 ;
- d'augmenter les quantités de propylène butylène isobutane, largement utilisés pour les réactions de polymérisation et d'alkylation ;
- de fournir les distillats dont la gamme 220 350 °C utilisés pour le chauffage.

#### RENDEMENT.

De part leurs dépendances de plusieurs paramètres ( température, pression, catalyseur, vitesse spatiale eux-mêmes inter dépendants, les rendements en cracking catalytique sont difficiles à prévoir. On se base généralement sur la conversion. Celle-ci est fonction de la charge de la température, du rapport catalyseur/huile, de la vitesse spatiale et de l'activité du catalyseur, elle peut être augmentée par une élévation de la température, de la pression et du rapport catalyseur/huile et par un abaissement de la vitesse spatiale.

Les procédés de craquage catalytique sont extrêmement flexibles. Les rendements relatifs en essence et en constituants d'huile de chauffage peuvent varier d'une façon très large et couvrir ainsi les fluctuations saisonnières de la demande.

Les rendements en essence varient de 30 à 65 % en volume, sur une charge fraîche avec des charges à prédominance paraffinique ou naphthénique qui donnent de meilleurs rendements que les charges de nature aromatique : l'indice d'octane " recherche " de l'essence 90 à 95, est peu affecté par la composition de la charge. Les bases paraffiniques donnent par rapport aux charges naphthéniques ou aromatiques des rendements supérieurs en gaz légers et plus faibles en cycle-oil ( gas-oil lourd, 230 350 °C ).

Les rendements en coke varient d'une manière très large. La quantité déposée augmente si la craquage traite des charges aromatiques. Les hydrocarbures aromatiques, à noyaux condensés présents dans les recyclages ont tendance à favoriser ces dépôts. Les recyclages sont employés pour augmenter les rendements en essence, et en cycle-oil léger sans obtenir une production excessive de coke et de gaz. En général, il y a avantage à opérer avec un taux de recyclage important, c'est à dire avec une faible conversion par masse ( 50 % ). Les réactions secondaires qui engendrent les hydrocarbures lourds et le coke sont diminués et la production totale d'essence est augmentée.

## CHIMIE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE

Pour une même famille d'hydrocarbures, des études de base révélèrent une remarquable différence entre les réactions opérées en craquage catalytique et celle en craquage thermique.

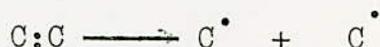
La différence est très marquée en ce qui concerne la production des gaz par les deux procédés.

La prédominance des  $C_3$  ET  $C_4$  à partir du craquage catalytique, comparée à la production des  $C_2$  et légers du craquage thermique, et le haut rapport des isoparaffines aux n-paraffines dans le procédé catalytique, tout cela montre qu'il existe un mécanisme autre que celui des radicaux libres généralement accepté pour le craquage thermique.

Le mécanisme de l'ion-carbonium est maintenant généralement admis (quoique non universellement) comme celui satisfaisant à l'interprétation de nombreuses réactions. A ce titre les réactions donnant la formation de coke ne sont pas tout à fait comprises.

### 1/Mécanisme des réactions:l'ion-carbonium.

Dans le craquage thermique, le doublet d'électrons qui lie les noyaux de deux atomes de carbone se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque noyau ; il y a ainsi formation de radicaux libres :



Dans le craquage catalytique, le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électricité positive il y a ainsi formation d'un ion positif, dit ion carbonium.



Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence des donneurs de protons  $H^+$  qui sont les centres actifs du catalyseur.

### 2/Formation de l'ion carbonium

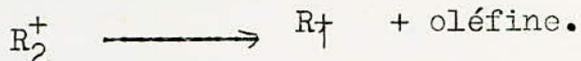
C'est un produit intermédiaire fugace résultant de l'addition à une oléfine d'un proton  $H^+$  venant du catalyseur :



Cette addition est suivie d'un dégagement de chaleur d'autant plus grand que l'addition s'effectue sur un carbone primaire, un secondaire, ou un tertiaire. Cela traduit la tendance à l'isomérisation et la facilité du craquage des iso-paraffines. L'ion carbonium peut à son tour s'ajouter à une oléfine pour donner un ion carbonium plus long:  $R_1^+ + \text{oléfine} \longrightarrow R_2^+$  .

Cette alkylation ou polymérisation s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Dans le craquage c'est exactement la réaction inverse qui se produit :



Dans leur forme les plus simples, les réactions primaires se présentent comme suit:

Paraffines  $\longrightarrow$  Paraffines + oléfines

Alkyl-naphtènes  $\longrightarrow$  Naphtènes + oléfines

Alkyl-Aromatiques  $\longrightarrow$  Aromatiques + oléfines

Les énormes différences observées dans le produit final, par les deux procédés doivent être attribuées presque entièrement aux réactions secondaires.

On convient, pour distinguer réactions primaires et secondaires, de considérer comme primaire seulement les produits résultant de la scission carbone-carbone initiale avec neutralisation immédiate de l'ion carbonium.

On notera à cet effet l'inconvénient de la méthode car la vitesse est telle qu'il soit peu probable qu'un ion carbonium primaire soit neutralisé par un autre avant qu'il ne soit isomérisé en un ion secondaire ou tertiaire.

Sur cette base et au vu des réactions primaires les produits par les deux procédés ne diffèrent pas.

Les plus importantes réactions secondaires en craquage catalytique résultent de la différence notable dans la stabilité des ions carbonium primaires, secondaires et tertiaires et de la réactivité des oléfines initialement formées.

Les principales réactions secondaires des oléfines sont;

1-cracking

2-isomérisation (géométrie, squelette)

3-transfert d'hydrogène des naphtènes pour produire des oléfines cycliques et des aromatiques en phase ultime. Transfert d'hydrogène des oléfines pour produire des paraffines branchés légers et des oléfines qui se polymérisent en coke.

4-polymérisation-pour produire des oléfines de haut poids moléculaire et du coke.

5-aromatisation- dans quelques cas production de coke.

6-alkylation- donne des produits qui peuvent se cycliser ou se condenser en coke.

## II - CRAKING DES DIFFERENTS HYDROCARBURES

Les hydrocarbures de chaque série usuelle se comportent de façon assez proche, c'est pourquoi nous les examinerons par série.

### a) PARAFFINES.

En général paraffines ----- (paraffine plus légère) + oléfines.



Ils peuvent se déshydrogéner



n butane

butadiène

cation

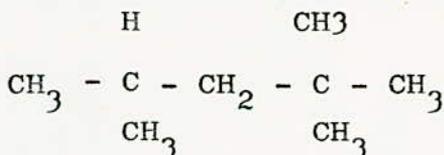
Ils peuvent s'isomériser avec tendance à la ramifi-



n butane

isobutane

Cette ramification améliore notablement l'indice d'octane, égal à 100 pour l'**isooctane** (triméthylpentane).



### b) OLEFINES.

Inexistantes dans le brut, mais leur naissance par craking des paraffines fait qu'ils subissent aussi cette opération de craking qui les polymérise ou dépolymérise.

Les oléfines légères seront plus facilement polymérisées et les polymères d'oléfinas lourdes dépolymérisées.

Elles peuvent aussi se déshydrogéner en diéthylène.



butylène

butadiène

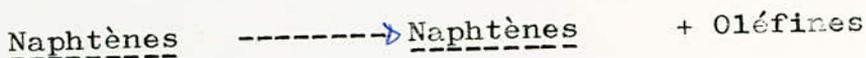
Il peut exister la formation de paraffines par réaction entre l'oléfine et l'hydrogène précédent.

En présence de catalyseur, il est possible d'obtenir une cyclisation des oléfines en aromatiques.

.../...

c) NAPHTENES.

Les naphènes en craquant commencent par se désalkyler et la chaîne droite détachée, craque à son tour.

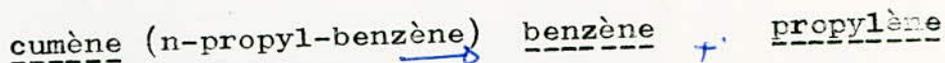


Les naphènes se déshydrogènent assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques.

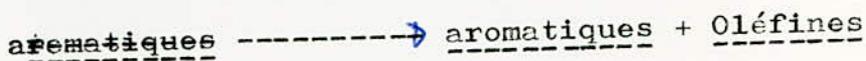
Les bruts naphéniques donnent par craking de bons rendements en essence.

d) AROMATIQUES

La principale réaction de craking des aromatiques est une désalkylation et éventuellement la condensation en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés.



Sauf dans le cas d'un craking très poussé, il n'y a généralement pas de rupture du noyau benzénique.



EN CONCLUSION

On peut dire que toutes les opérations de craking donnent en réaction primaire des oléfines.

Les paraffiniques et les oléfiniques sont les plus faciles à craquer, viennent ensuite les naphéniques et enfin les aromatiques extrêmement difficiles à craquer.

L'introduction de catalyseurs ne se traduit pas seulement par une plus grande facilité de réaction, mais, par une répartition toute différente des produits obtenus.

a) Dans le craquage thermique, les paraffines sont craquées beaucoup plus rapidement, en particulier, les paraffines de poids moléculaires élevé. Les coupures de liaisons C-C se font en de nombreux points de sorte que l'on obtient surtout des hydrocarbures de faible poids moléculaire - l'éthane et le méthane abondants au craking thermique, sont peu abondants dans le craking catalytique, il se forme surtout des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> ( propane - propène - butane - butènes ).

La formation d'aromatiques est plus importante dans le craking catalytique. Il se produit beaucoup d'isoparaffines par polymérisation, isomérisation, et hydrogénation des oléfines, alors que le craquage thermique n'en produit que très peu.

.../...

b) OLEFINES

Catalytiquement les oléfines sont craquées plus facilement que les paraffines. La vitesse de craquage augmente avec la masse moléculaire.

c) CYCLANES

Sont craquées plus facilement que les alcanes en catalyse.

d) AROMATIQUES

Craquées beaucoup plus facilement en présence de catalyseur. Les chaînes latérales sont coupées. Il se forme du benzène, des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>.

DANS tous les cas, les vitesses de craquage catalytique sont supérieures à celles du craquage thermique.

Ainsi à 500°, les paraffines sont craquées 10 à 60 fois plus vite, les naphthènes 1000 fois, les oléfines 100 à 1000 fois et les aromatiques plus de 1000 fois plus vite.

Dans le craquage catalytique, les hydrocarbures se classent dans l'ordre suivant de stabilité croissante.

Oléfines / aromatiques / alkylés naphthène / aromatique

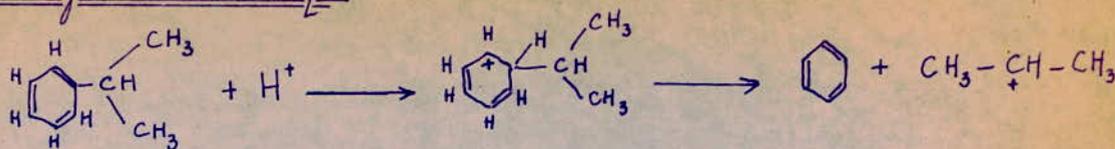
Polyméthylène paraffines aromatique. Polycondensés

\* Tableau résumant la nature des transformations qu'ils subissent les différents types d'hydrocarbures dans les deux craquages.

Hydrocarbures	Craquage thermique	Craquage catalytique
<u>ALCANES</u>	produit principal = C2-C1-C3 et oléfines norm. C3 à C5 peu de structure iso. peu d'aromatiques.	produit principal = alcanes de C3 à C4. Peu d'alcanes C4. structures essen. iso à 500° beaucoup aromatiques.
<u>ALCÈNES</u>	Migration lente des doubles liaisons. Peu d'isomérisation de structure. Vitesse de craquage voisine de celle des paraffines.	migration importante des doubles liaisons, isomérisation consi. de structures. Vitesse de cracking très supérieure à celle des paraffines.
<u>CYCLANES</u>	craquage plus lent que les alcanes.	craquage plus rapide que les alcanes.
<u>Arom. Alkylés C1-C2</u>	La chaîne latérale est coupée.	la chaîne latérale est coupée au niveau des alcanes.
<u>Arom. Alkylés 3</u>	sont craqués plus lentement que les alcanes	sont craqués plus rapidement que les alcanes.

# REACTIONS CHIMIQUES.

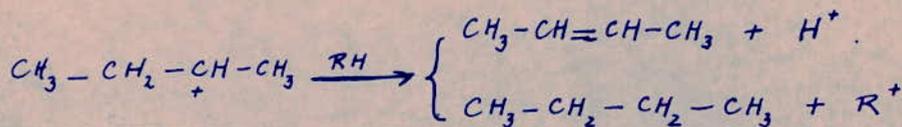
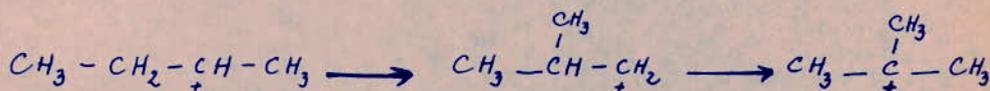
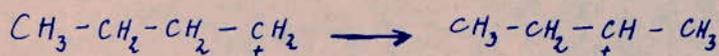
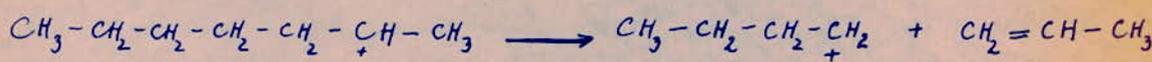
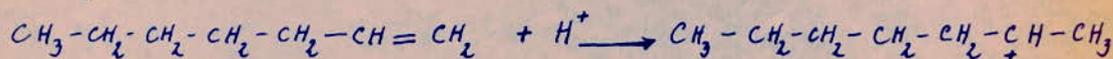
## 1) Cracking des aromatiques.



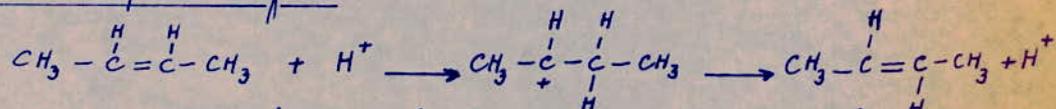
Cette réaction n'est possible que si le produit de désalcylation comporte 3 carbones.

## 2) Reactions des olefines.

a) Cracking des olefines: le cracking même des olefines devrait être considéré comme une réaction secondaire puisque normalement les olefines ne sont pas présentes dans la charge.

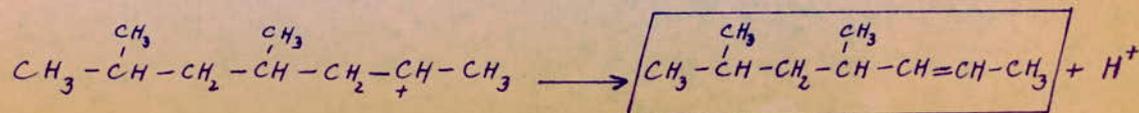
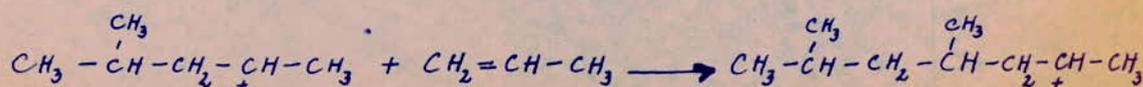
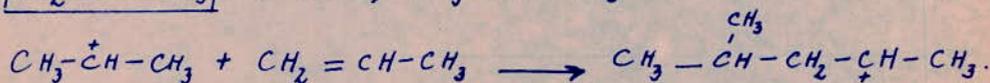
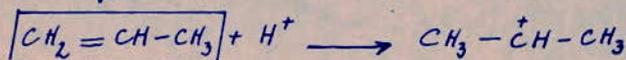


## b) Isomérisation des olefines:



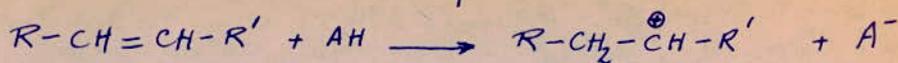
\* C'est l'une des différences fondamentales avec le cracking thermique.

## c) Polymerisation:

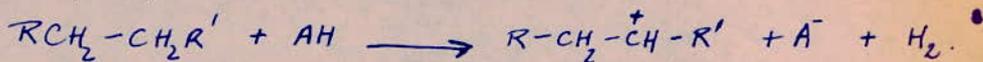


## Mécanisme du craquage catalytique

La première étape est la formation d'un ion carbonium par addition d'un proton à une oléfine:

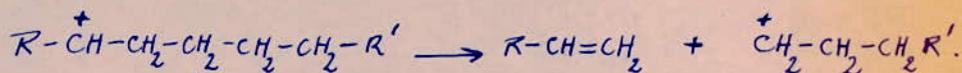


ou par déshydrogénation d'un alcane:



La première réaction est plus favorisée ce qui montre l'instabilité des oléfines lors du craquage catalytique.

L'ion carbonium formé se décompose à son tour selon une coupure en  $\beta$  par rapport au carbone porteur du  $\oplus$ ; ceci par suite de la règle du réarrangement minimal. C'est seulement un déplacement d'électrons:

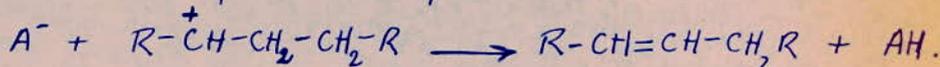


Ce dernier ion carbonium subit à son tour un réarrangement par migration d'un hydrogène et conduit à un ion carbonium secondaire plus stable.

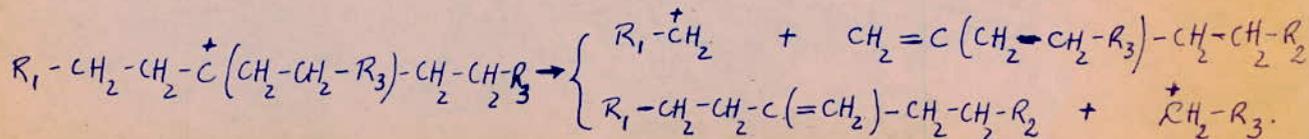
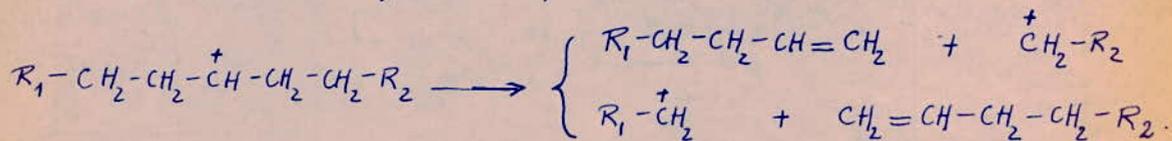


La suite du mécanisme n'est que la répétition de ce processus. L'ion carbonium nouvellement formé subit une nouvelle scission en position  $\beta$  du carbone positif jusqu'à ce que la chaîne soit suffisamment courte pour que la coupure en  $\beta$  ne puisse plus se faire.

L'interruption de la chaîne a lieu par formation d'une oléfine à partir de l'ion carbonium.

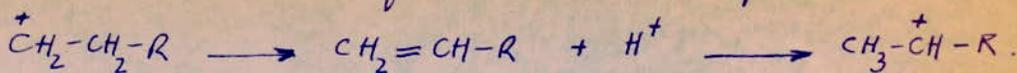


Deux ou plusieurs positions  $\beta$  peuvent exister, et deux ou plusieurs réactions de cracking sont possibles.



L'ion carbonium subit ensuite soit :

a) La position de la charge sur le squelette change avec oléfine intermédiaire et formation d'un proton :



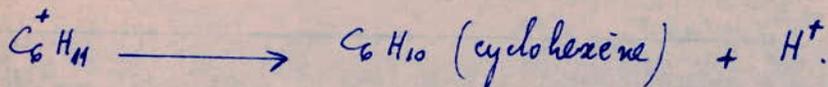
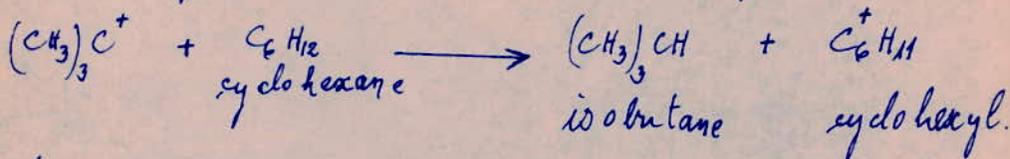
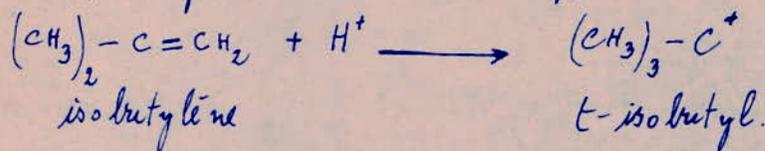
b) Le squelette change encore avec oléfine intermédiaire et formation d'un ion carbonium méthyle :



Ce type de réaction est responsable de la plus part des réactions : normale  $\rightarrow$  iso-paraffines, et se trouve par conséquent en partie responsable du haut nombre d'octane de l'essence.

\* Cracking des naphthènes :

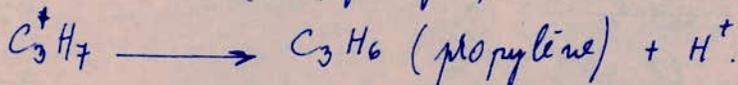
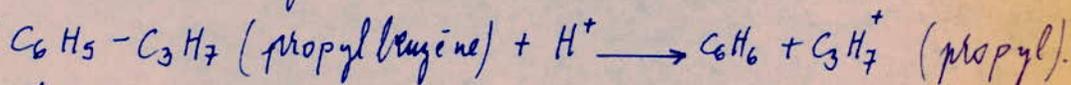
Les naphthènes sont deshydrogénés en présence d'oléfines pour former des aromatiques.



$C_6H_{10}$  est converti de la même façon en  $C_6H_8$  qui est converti à son tour en  $C_6H_6$  (benzène).

\* Cracking des aromatiques :

Les aromatiques non-substitués sont difficilement craquables. Les substitués craquent sur la chaîne à la jonction avec le noyau :



La vitesse de craquage dépend beaucoup sur la nature du substituant. Les substituants lourds sont mieux craqués que les légers. La vitesse décroît avec l'ordre :

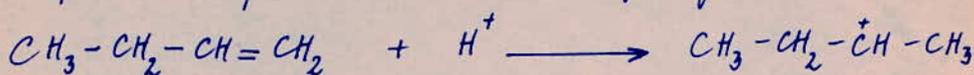
t-butyl-, propyl-, ethyl-, méthylbenzène.

Cela résulte du fait que les ions carbonium légers sont moins facilement formés que les lourds. Le t-butylbenzène est plus facilement craqué que l'isomère secondaire correspondant (butylbenzène) lui-même plus facile que le n-butyl. (car le tertiaire est plus facilement formé...)

\* Formation de coke.

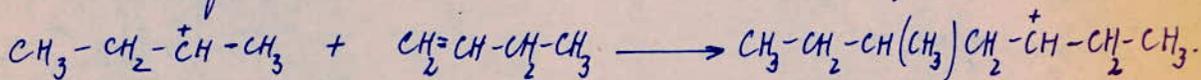
La chimie de la formation du coke en craking catalytique est compliquée et encore mal connue. Il est admis, cependant, que le coke est le produit des réactions suivantes.

Les oléfines de bas poids moléculaire formées durant le craking sont polymérisées; les polymères sont condensés pour former des naphthènes, qui sont alors deshydrogénés en aromatiques.



n-butylène

n-butyl-2.



3-méthyl heptyl-5.

Celui-ci s'isomérisé en:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$  (3-méthyl heptyl-6).

qui donne:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$  (1,4-diméthyl cyclohexane) +  $\text{H}^+$ .

Le 1,4-diméthyl cyclohexane est ensuite deshydrogéné pour donner le para-xylène.

Les monoaromatiques sont condensés ensuite pour former les poly-aromatiques, qui à leur tour se condensent en coke. Des observations aux R-X ont montré que le coke est constitué de structures aromatiques condensées et arrangées en graphite désordonné.

### 3/ CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

Thermodynamiquement, le craquage est possible à partir de 250 °C, pratiquement pour atteindre des rendments élevés en benzène, il faut opérer à 400 - 500 °C. En élevant la température à 700 - 800 °C l'importance de la transformation en hydrocarbures augmente. Entre 800 et 1000 °C, on obtient essentiellement des hydrocarbures gazeux. Entre 1000 et 1200, on arrive à la destruction totale des hydrocarbures en carbone et hydrogène.

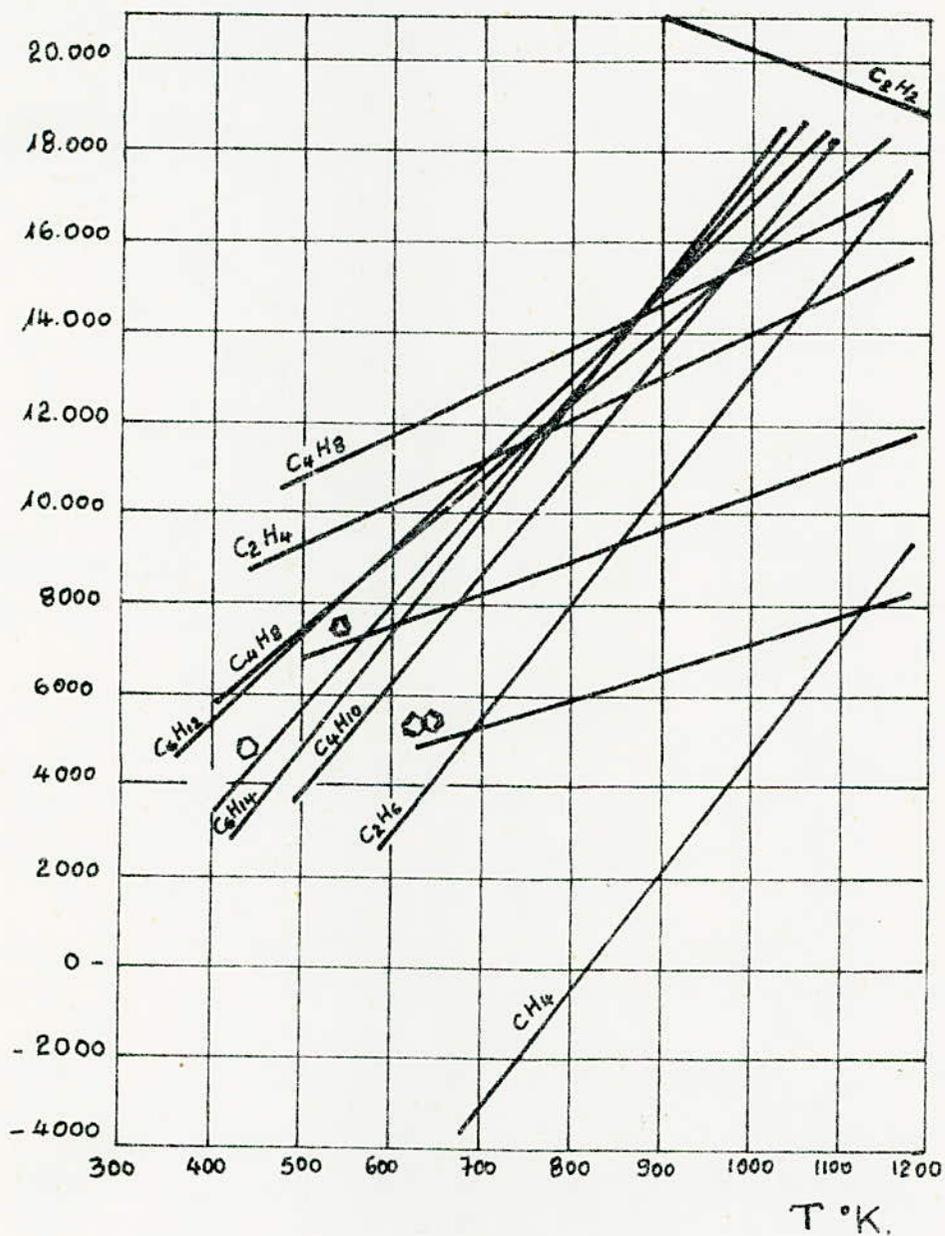
Le craquage consiste dans la rupture d'une liaison C-C et éventuellement de la liaison C-H (déshydrogénation).

Dans les alcanes, la rupture C-C nécessite 63 Kcal/Mole et la rupture C-H nécessite 96 Kcal/Mole. D'où la première est favorisée. En conséquence, dans les alcanes, le craquage l'emporte sur la déshydrogénation en ce qui concerne la vitesse.

Dans les aromatiques par contre, la stabilité des liaisons C-C est telle que les liaisons C-H sont seules affectées et que le craquage conduit essentiellement à des condensations de cycles par déshydrogénation.

Le craquage est endothermique mais il produit du coke dont la combustion est exothermique.

\* Energie libre de formation rapportée à un atome de carbone.



$\Delta G_f$  cal/atom of carbon.

#### 4/ CONSIDERATIONS CINÉTIQUES

Pour qu'une réaction chimique puisse se déclencher, il faut que le système réactionnel mis en jeu soit "activé" c'est-à-dire amené à un niveau énergétique suffisamment élevé, c'est-à-dire qu'il faut franchir une barrière de potentiel plus ou moins élevée selon les réactifs et la réaction .

Les modes essentiels d'activation sont l'activation thermique et l'activation catalytique. Bien qu'utilisées couramment intrinsèquement différentes.

Par l'activation thermique, on augmente l'énergie interne des réactifs jusqu'à un niveau tel que la barrière de potentiel est dépassée afin que la réaction se déclenche.

Par l'activation catalytique, on diminue plutôt la hauteur de la barrière du potentiel. En conclusion, pour effectuer le même chemin, la voie catalytique permet de fournir beaucoup moins d'énergie que l'activation thermique. Alors que l'activation thermique opère simultanément sur toutes les molécules et les liaisons leur permettant d'évoluer dans toutes les voies thermodynamiquement possible donc sans sélectivité, au contraire le choix judicieux d'un catalyseur permet d'abaisser relativement l'énergie d'activation et de choisir préférentiellement telle ou telle voie.

Les molécules activées diffèrent des molécules normales par leur niveau énergétique. Seules les molécules possédant une énergie supérieure à une énergie critique  $E_c$  sont susceptibles de réagir. La proportion des molécules ayant cette énergie est donnée par la loi de BOLTZMANN.

$$N = N_0 e^{-E_c/RT}$$

Dans notre cas, on ne peut pas parler du point de vue cinétique de réaction avec ordre déterminé. Ce sont des réactions en catalyse hétérogène et la cinétique propose les équations de la forme :

$$V = k \frac{(ba ca)^n}{(1 + bi ci)}$$

k (constante de vitesse) n (ordre par rapport au réactif à la surface catalytique) ba, bi (coefficient d'adsorption des différents corps présents et C (leur concentration).

.../...

## 5/ INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS

### 1/ Matière première.

En plus des distillats directs de pétrole atmosphérique et sous vide, traités ou non, on peut utiliser comme alimentation du craquage catalytique une coupe gazoil lourd venant d'une unité de cokéfaction thermique ou bien un gazoil venant d'une unité de désasphaltage. Même si ces ~~ces~~ alimentations ont de moins bonnes caractéristiques sur les distillats vierges, ils présentent beaucoup d'intérêt dans le planning de l'opération de fabrication d'une raffinerie, dans la mesure où cela permet d'équilibrer les fabrications.

La qualité d'une alimentation peut se résumer à la capacité de produire beaucoup d'essence et peu de coke.

Les naphthéniques répondent à cette définition, les paraffiniques sont moins bien placés. Une analyse M.D.M. permet de déterminer la façon dont sont répartis les atomes de carbone entre saturés et aromatiques, car ces derniers donnent du coke.

Une alimentation est d'autant plus réfractaire que son poids moléculaire est faible, c'est-à-dire, en gros, que son point d'ébullition moyen est faible.

D'autre part, une coupe trop large ou mal fractionnée donne plus de gaz et de coke qu'une coupe étroite.

Plus la teneur étroite en noyaux aromatiques est élevée, plus l'alimentation est réfractaire, plus elle donne du gazoil, de résidus, et de coke. Les paraffines sont de qualité variable, suivant leur degré d'isomérisation. Elles produisent les gaz, et l'essence légère... Elles augmentent la tendance à former du coke et des gaz.

La production d'essence est augmentée lorsque la teneur en paraffines de la fraction saturée diminue alors que la teneur en naphthènes augmente.

.../...

EFFET DE LA NATURE DE LA CHARGE

(simple passe à 482°Cet 55 % en volume conversion)

	GASOIL DISTILLE DES BRUTS SUIVANTS					
	A	B	C	D	E	F
position dans brut % KUOP	54-90 12,2	56-77 12,1	56-91 11,9	31-83 11,3	37-89 1 2	11,5
limites de distillation °C	280-540	283-497	260-465	220-465	245-580	218-470
% de paraffines.....	60	54	49	24		
% aromatiques + oléfi.	14	18	28	40		
% naphtènes.....	26	28	23	36		
<u>RENDEMENTS</u>						
H <sub>2</sub> ..... en poids	0,03	0,03	0,02	0,03	0,05	0,1
CH <sub>4</sub> ..... " "	0,7	0,8	0,7	0,6	0,8	1,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ..... " "	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ..... " "	0,6	0,6	0,6	0,5	0,8	1,0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ..... " "	3,8	3,5	3,7	3,0	2,6	1,9
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ..... " "	1,0	2,0	1,9	2,3	2,4	1,8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ..... % Vol.	7,2	7,6	8,5	7,7	7,1	5,3
mC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ..... " "	1,7	1,6	1,9	1,6	1,8	1,7
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ..... " "	6,9	6,0	9,7	9,0	3,6	3,6
essence 90% à 195°C (% Vol)	39,3	38,2	36,7	41,4	39,3	38,7
Gas-oil..... % Vol...	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Coke..... % poids.	3,1	3,8	4,3	3,8	6,5	8,0
octane clair F1.....	93	92,8	94,5	97,2	89,8	92,6

## TEMPERATURE

De l'ordre de 425 à 540°C, la température a une action accélératrice sur la vitesse des réactions.

Mais son influence est moins marquée que dans le craquage thermique où le taux de conversion est doublé pour chaque élévation de température de 10°C et ceci vers 400°C.

L'énergie d'activation est de l'ordre de 10 à 15 Kcal/mol et la vitesse de réaction ne double que tous les 80°C environ.

Une augmentation de température est donc favorable à la conversion. La quantité du gaz augmente ainsi que leur caractère oléfinique. Le nombre d'octane de l'essence aussi augmente légèrement. Si on élève la température du réacteur, la conversion étant par ailleurs constante, le rendement en essence diminue au bénéfice du rendement en gaz et le rendement en coke diminue.

On voit que l'élévation de température a comme effet net de diminuer l'essence et d'augmenter les gaz.

### EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE CRACKING CATALYTIQUE D'UN GAS-OIL(SILICE ALUMINE)

	A	B	C	D
Temperature °C.....	455	482	510	538
Conversion Vol.....	55	55	55	55
<u>Répartition des produits</u>				
C <sub>3</sub> + légers.....poids	4.4	5.5	6.9	8.5
Butanes .....vol	6.6	6.0	5.4	4.5
Butylènes.....vol	3.9	5.3	7.2	9.5
Essence jusqu'à 204°C..vol	43.3	42.1	40.6	39.0
Gas-oil.....%vol	45	45	45	45
Carbone .....%poids	5.8	4.7	3.8	3.2
<u>Qualité de l'essence</u>				
Octane $\gamma_1$ clair.....	93.8	95.2	96.5	97.5

## PRESSION.

La pression de marche ne dépasse généralement pas l'atmosphère dans le cas du craking catalytique. On a opéré cependant pendant quelques temps à des pressions supérieures à 1 ~~atm~~ <sup>atm</sup>. Lorsqu'on fabriquait au craking catalytique des essences de base pour l'aviation, c'était pour obtenir la polymérisation des oléfines et augmenter la stabilité des essences.

Une augmentation de pression est favorable à la conversion, mais le caractère oléfique des produits légers ; C3, C4, fraction légère de l'essence diminue et le nombre d'octanes de l'essence baisse légèrement, la production de coke augmente.

## DUREE DU CRACKING

Dans le cas du cracking catalytique, la durée du cracking c'est la durée de contact avec le catalyseur à la température de réaction.

Elle s'exprime par la vitesse spatiale qui est le rapport du volume liquide d'hydrocarbures exprimé dans les conditions normales, passant dans la zone de réaction pendant l'unité de temps au volume de cette zone de réaction

C'est un facteur très important qui caractérise à la fois le temps de séjour et la quantité de catalyseur rencontré par kilogramme d'alimentation.

C'est ainsi que plus la V.V.H est faible, plus on obtiendra de conversion et en particulier d'essence si on part d'une charge de gas-oil.

La V.V.H varie de 0.7 à; 3.5

$$\text{VITESSE SPATIALE} = \frac{\text{Vol. d'hydrocarbures charges/h}}{\text{Vol. de cataly. dans le réacteur}} = \text{V.V.H}$$

Cette variable peut être modifiée à charge constante en augmentant ou diminuant le volume de catalyseur contenu dans le réacteur.

Sont utilisés avec les charges légères pour lesquelles une plus grande sévérité est nécessaire par suite de leur nature réfractaire aux réactions de craquage, les faibles vitesses. Par contre les vitesses élevées sont réservées au stock qui crackent facilement et aussi parce que des contacts prolongés avec le catalyseur donnent dans ce cas de grands dépôts de coke.

Dans le tableau suivant nous pouvons juger de l'augmentation du rendement en gas, essence et coke avec l'augmentation de la conversion. Celle-ci est obtenue en diminuant la vitesse spatiale c'est à dire en augmentant le temps de contact.

### EFFET DU CHANGEMENT DE TAUX DE CONVERSION (par la durée)

OPERATIONS	35	50	65	75
Taux de conversion.....	35	50	65	75
Température °C.....	510	510	510	510
<u>Répartition des produits:</u>				
C <sub>3</sub> +légers.....% poids	3.6	5.9	9.5	12.9
Butanes.....%vol	1.9	4.2	8.7	12.6
Butylènes.....%vol	3.7	6.4	8.1	7.8
Essence jusqu'à 204°C....%vol	29.6	38.6	43	43
Gas-oil jusqu'à 327°C... % vol	35	31	24.2	18.4
Gas-oil lourd ..... % vol	30	19	10.8	6.6
Carbone..... % poids	2.1	3.1	6.0	9.8
<u>Qualité de l'essence:</u>				
Octane F <sub>1</sub> clair .....	95.5	96.2	96.9	97.5

## CATALYSEUR

L'introduction de catalyseur dans le craquage des hydrocarbures modifie profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbone.

Le catalyseur augmente aussi la vitesse de réaction, permet d'abaisser la sévérité des réactions, défavorise ainsi certaines réactions secondaires.

Qu'il s'agisse d'une terre rare ou d'un catalyseur synthétique de type silice-alumine ou silice-magnésie, le caractère acide des centres actifs a été abondamment prouvé et des mesures ont montré une acidité équivalente à l'acide sulfurique à 90% en poids.

L'acidité du catalyseur augmente avec sa teneur en alumine et son activité est proportionnelle à cette acidité.

Un catalyseur synthétique contenant 10 à 25% d'alumine possède quand il n'a pas encore servi une surface extrêmement grande 600 à 800 m<sup>2</sup> par gramme, et le volume de ses pores atteint 0,6 à 0,8 cm<sup>3</sup> par gramme.

Ces caractéristiques évoluent rapidement lorsqu'il est utilisé sous l'influence de la température, sa surface et son volume de pores diminuent, son acidité décroît, ainsi que son activité. Porté au delà de 900°C, la structure cristalline s'effondre et perd son activité.

La désactivation du catalyseur est d'autant plus rapide que son activité est grande. Il semble que pour du catalyseur frais, la plus grande <sup>part</sup> de la désactivation soit causée par la température élevée au cours de la combustion du coke en quantité importante sur le catalyseur très actif.

En plus de la température et de la vapeur d'eau, les bases minérales et organiques (composés de S et N) désactivent le catalyseur. L'azote basique neutralise l'acidité des centres actifs. Le fer, le vanadium, le cuivre, le nickel présents à l'état combiné et en quantité infinitésimales dans l'alimentation contraignent l'action catalytique en favorisant les réactions de déshydrogénation et de condensation au détriment de l'essence.

Les deux propriétés de base sont l'activité que régit le taux de conversion obtenu par une quantité donnée de catalyseur, la sélectivité que détermine la distribution des produits formés.

L'action catalytique est déterminée par deux facteurs : le nombre total de sites actifs et le type de réaction provoquée par ces centres.

Sur un gas-oil, on a montré que le catalyseur qui donne le meilleur rendement en essence lui donne aussi l'indice d'octane le plus bas.

La silice-alumine donne le meilleur "no" et la silice magnésie le meilleur rendement. La terre naturelle activée donne des résultats intermédiaires des deux systèmes précédents.

Le bas prix de la terre naturelle (argile du groupe de la montmorillonite) et la bonne répartition des produits obtenus font que de nombreux raffineurs l'ont adoptée.

À l'heure actuelle les catalyseurs synthétiques sont utilisés presque exclusivement et on obtient avec eux une meilleure distribution des produits et une meilleure activité. Ils vieillissent moins vite et supportent mieux la température.

INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR SUR LE  
CRACKING CATALYTIQUE D'UN GAS-OIL

---

	SILICE ALUMINE	TERRE NATURELLE ACTIVEE	SILICE MAGN ESIE
<u>Conditions opératoires:</u>			
Conversion %vol.....	60	60	60
Temperature °C.....	525°C	525	525
<u>Repartition des produits</u>			
C <sub>2</sub> + légers.....%poids	9	8.7	6.2
Butanes .....%vol	7	4.8	3.6
Butylènes.....%vol	9	9.3	6.4
Essence RVP 7 10gr %vol	45.5	47 .8	56.2
Gas-oil;.....%vol	40	40	40
Carbone.....%poids	2.9	3.1	2.9
<u>Qualité de l'essence</u>			
F <sub>1</sub> clair	95	93.5	91.6
F <sub>2</sub> Clair	81.6	79.8	79.2
% à 100°C	54	42	46

## REALISATIONS INDUSTRIELLES

### FLUID CATALYTIC CRACKING (FCC)

APPLICATION: Pour convertir les coupes lourdes en:  
a) essence à octane élevé, b) coupes petrochimiques,  
c) coupe à chauffage et diesel, d) LPG et e) aromatiques BTX.

#### CHARGES

C Alimentations particulières allant des naphtha aux coupes de distillation.

#### DESCRIPTION

La charge est mélangée, avec le catalyseur chaud de la régénération, et progresse dans l'élevateur unique où se produit le cracking. Les produits sont ensuite séparés du catalyseur dans le ballon supérieur et dirigés vers le fractionnement principal. La conversion peut atteindre 95%.

#### PRODUCTION

- conversion (90% volume)
- essence débutanisée (70% vol)
- coupe lourde (10% vol)
- GAZ (22% vol)
- coke (6% ) poids.

#### INSTALLATION COMMERCIALES

Plus de 125 unités sont opérationnelles à ce jour. LES plus grandes conversions y sont atteintes (90% à 95%) ;

### AIRLIFT-TCC

#### APPLICATION

Utilisé pour produire de l'essence de haute qualité, pour sélectionner les coupes de fuel, pour réduire les fuels résiduels.

#### CHARGE

Toutes les gammes de gas-oil (vierges ou traitées) sont employées et parfois un brut peut être chargé.

#### PRODUIT

Essence, nombre d'octane élevé, les fuels de chauffage sont maximisés.

#### DESCRIPTION

La charge est un mélange vapeur-liquide. Les produits du réacteur sont dirigés vers le fractionnement.

Le catalyseur se déplace par gravité à travers le lit réactionnel, passe sur les grilles collectionnant les vapeurs, et dans la zone de purge. Il finit par arriver au régénérateur où le coke est complètement brûlé et séparé du catalyseur. Il est réchauffé, un courant d'air chaud le transporte jusqu'au ballon de séparation, après quoi le catalyseur reprend le cycle.

### CONDITIONS OPERATOIRES

Les valeurs habituelles sont de 1-2,5 pour la V.V.H, rapport catalyseur-charge (2à7) et intervalle de température(445-510°C), recyclage:0,05 en volume.

### PRODUCTION

- conversion (80% vol)
- essence (64% VOL)
- light et heavy cycle (17% et 3% vol)
- COKE (4% poids)
- gaz (30% vol)

### INSTALLATIONS COMMERCIALES

46 unités en 1972 traitant 587 .000ppsd.

---

## H OU DRIFLOW

### APPLICATION

Pour la production de carburateur et d'essence moteur à octane élevé.

### CHARGE

Se compose de l'accumulation de toutes les coupes lourdes. Toutes les fractions du brut, allant des naphas à l'asphalte de pénétration, sont traités avec les mêmes facilités.

### DESCRIPTION

Le HOUDRIFLOW se distingue pour :  
a) sa facilité opératoire au-dessus et au-dessous des conditions normales, b) les prix de l'opération, c) la grande activité du catalyseur, d) la flexibilité sur les charges et les taux de conversion.

\*Un transporteur pneumatique fait circuler le catalyseur vers la régénération (catalyseur naturel ou synthétique). L'unité entière peut être construite sur une surface de 40x60 pieds, ceci résulte du fait que le ballon de catalyseur, le réacteur, et le régénérateur soient superposés en étages.

### CONDITIONS OPERATOIRES

Température:(450-510°C); pression 9 à 10psig; V.V.H: 1,5 à 4; rapport catalyseur-huile 3-7.

### PRODUCTION

DE très bons rendements en essence moteur avec octane recherche : 88-95.

Des conversions de 90% ont été atteintes en opérations commerciales, avec relativement peu de coke.

Pour de simples passes les conversions sont de 50 à 60%.

INSTALLATIONS COMMERCIALES

22 unités travaillent actuellement et traitent la quantité de : 280.430 BPSD.

---

FLEXICRCKING

APPLICATION

Il s'applique à la conversion catalytique d'une grande variété de bruts, de gas-oil, d'huiles désasphaltées en produits à bas poids moléculaire comme les oléfines, les essences à octane élevé, les distillats moyens et d'autres produits encore.

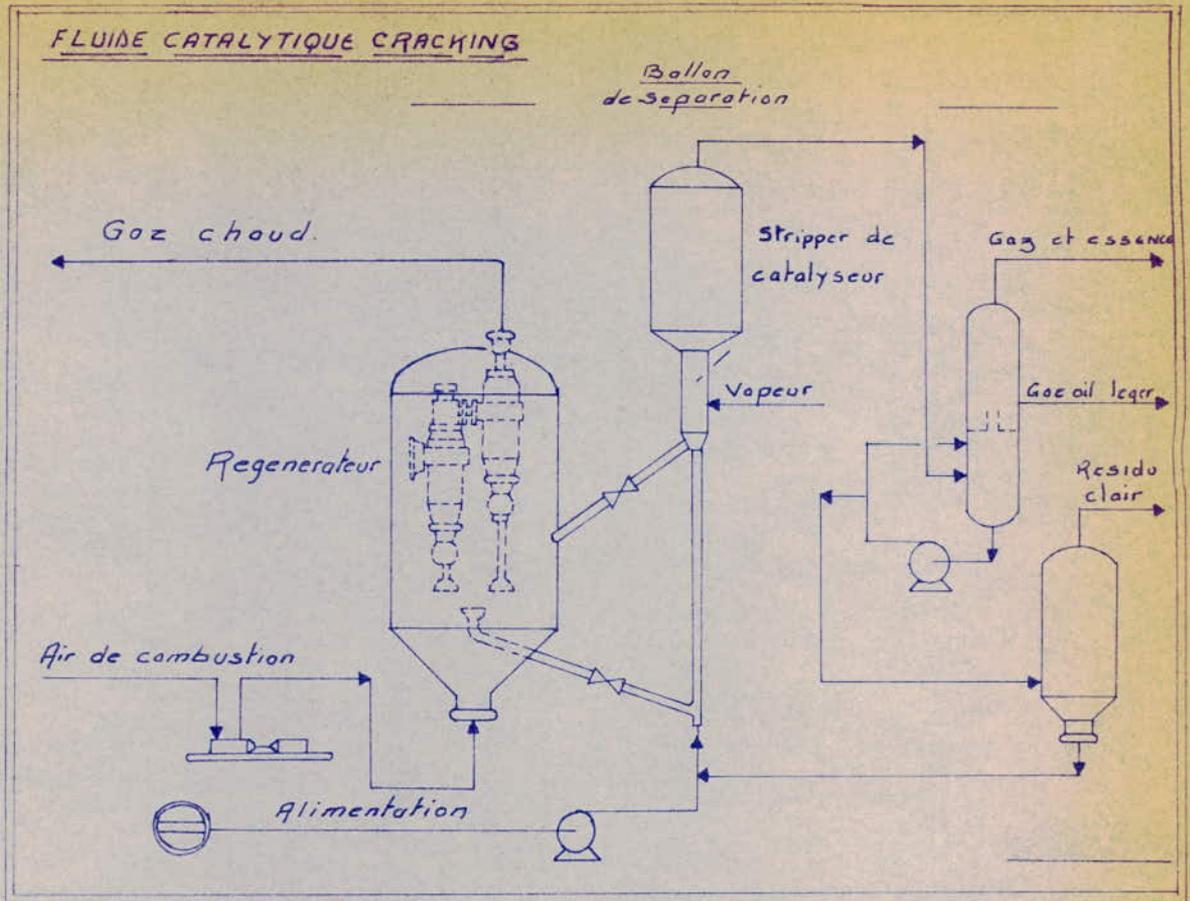
CONDITIONS OPERATOIRES

La V.VM peut varier entre 5 et 50 DE grandes températures sont possibles.

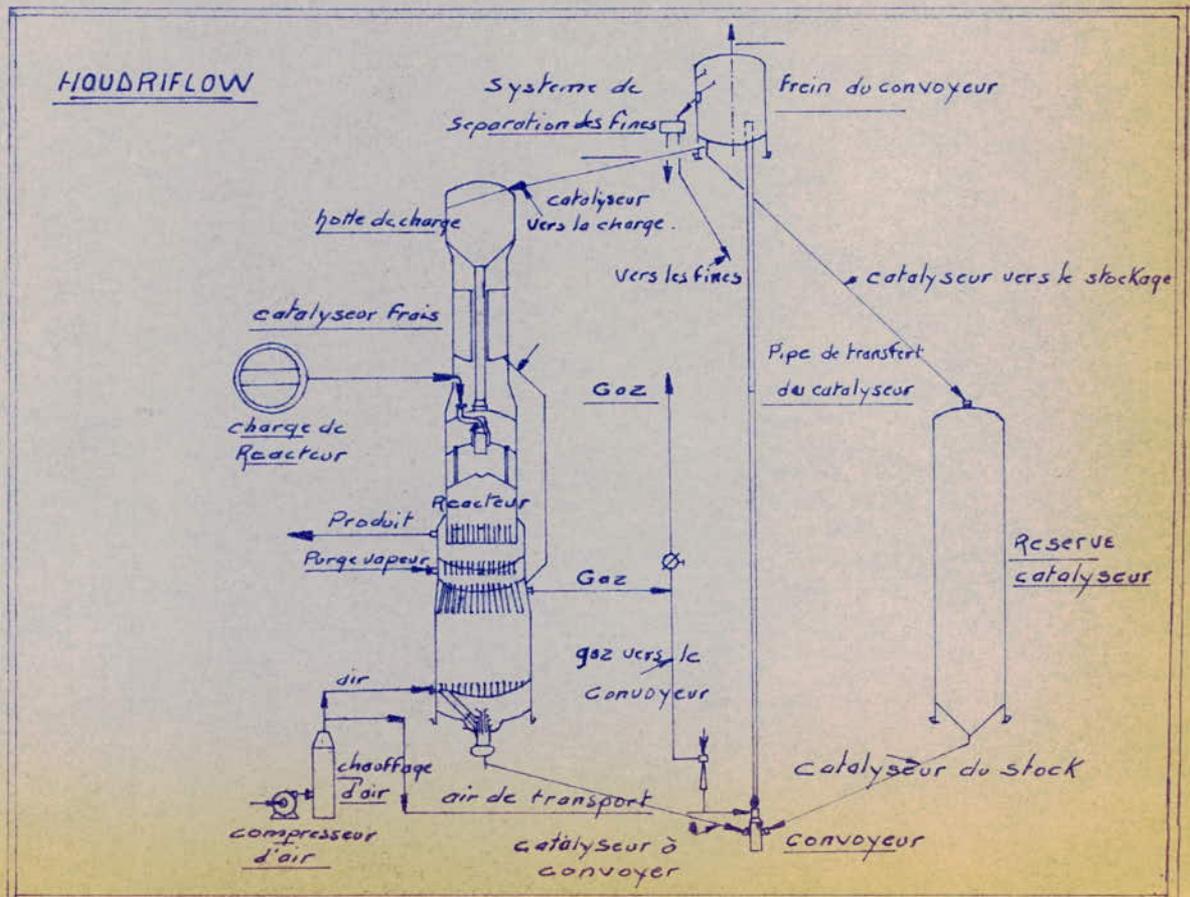
INSTALLATIONS COMMERCIALES:

On évalue la capacité totale en exercice à 25% de la capacité de l'occident.

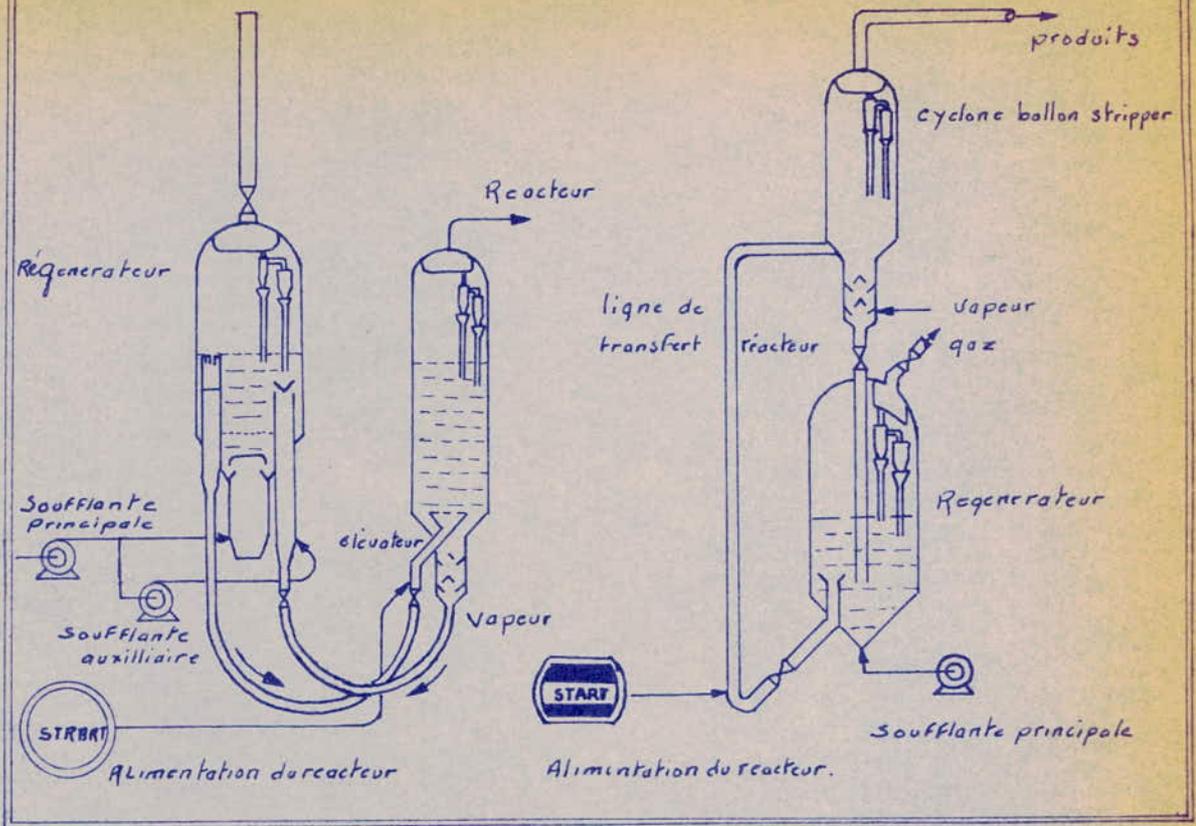
# FLUIDE CATALYTIQUE CRACKING



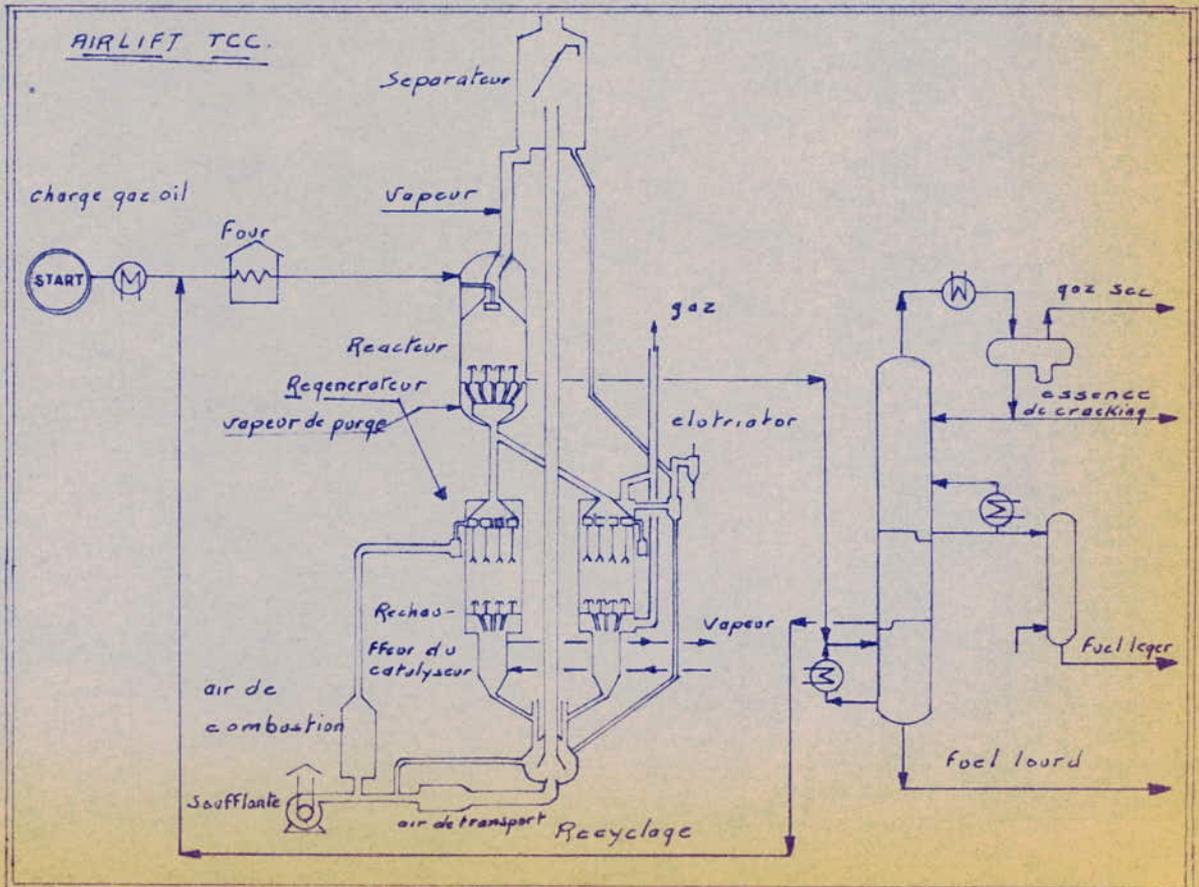
# HOUDRIFLOW

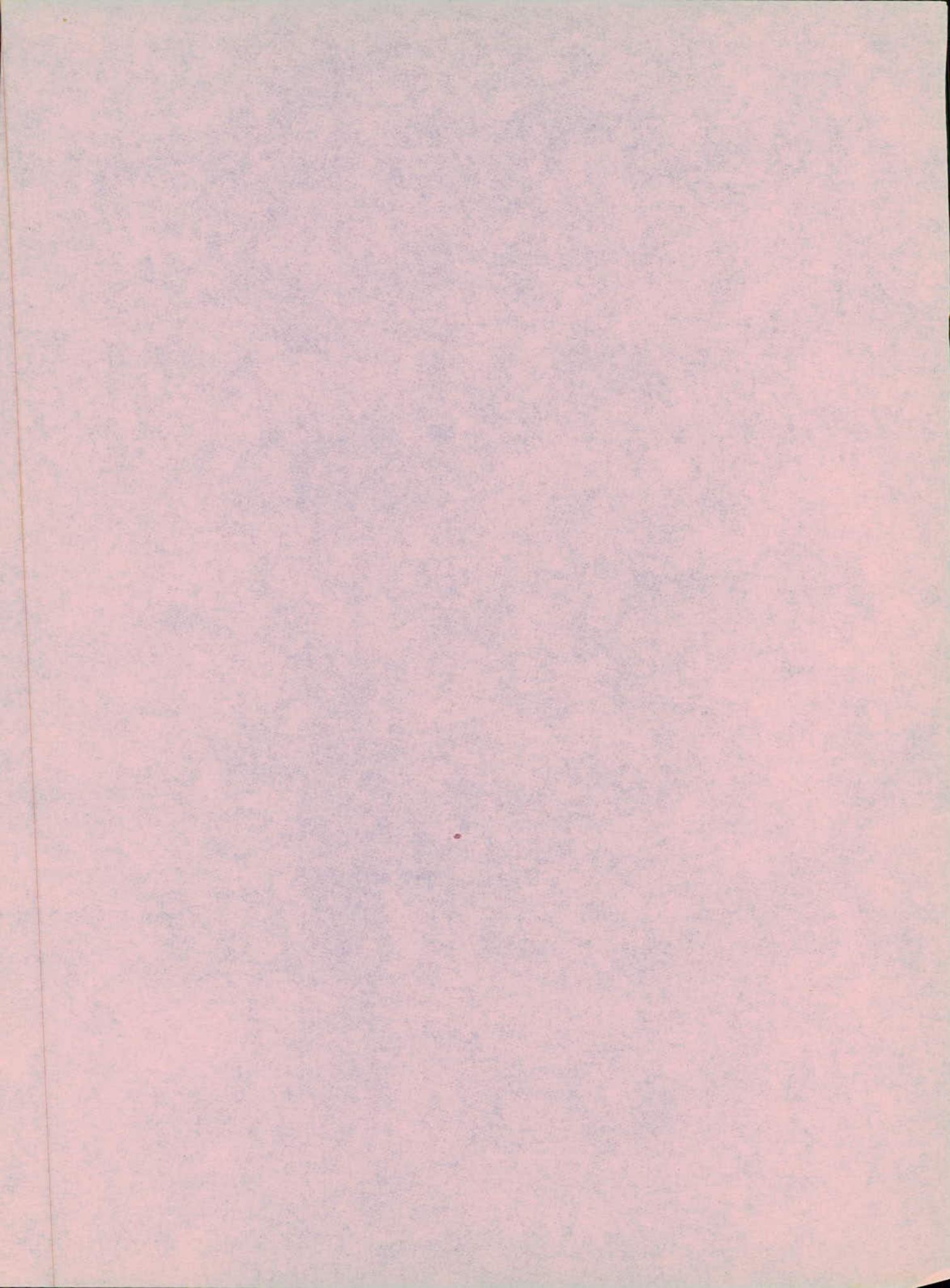


### FLEXICRACKING



### AIRLIFT TCC.





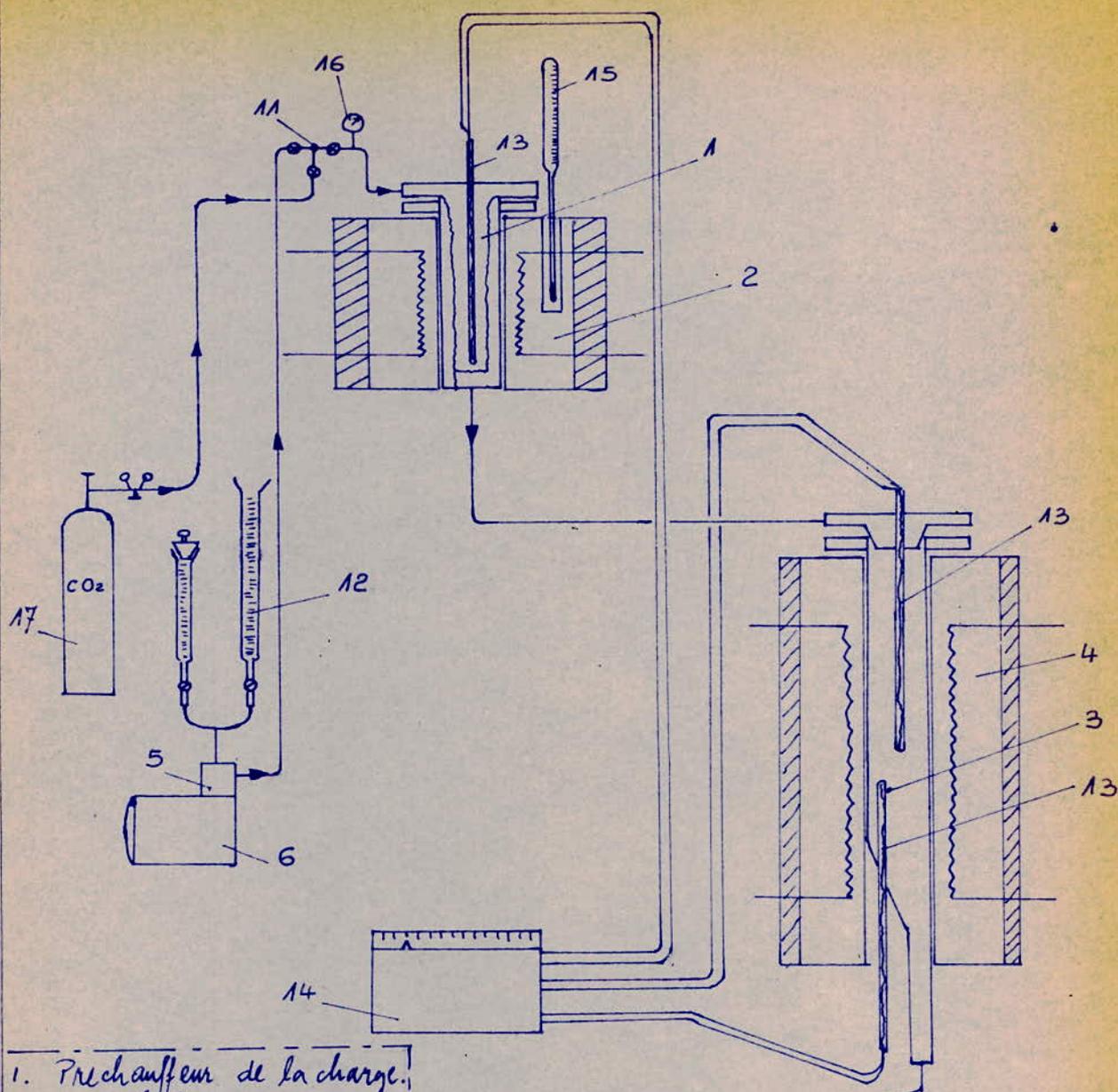
PARTIE EXPERIMENTALE

## DESCRIPTION DE L'INSTALLATION DE LABORATOIRE.

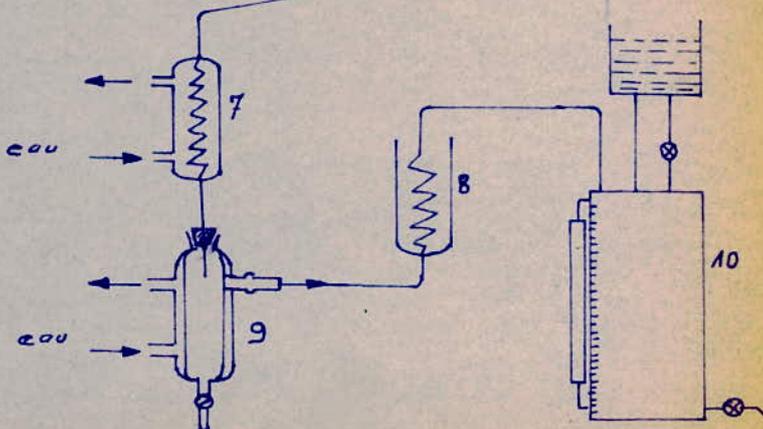
L'installation de l'école comprend:

- préchauffeur de la charge
- four électrique du préchauffeur
- réacteur tubulaire
- pompe d'alimentation à débit réglable
- four électrique du réacteur
- moteur électrique
- système de condensation refroidissement et de collection des produits, formé de:
  - réfrigérant à l'eau
  - +réfrigérant à la glace
- collecteur des produits liquides de réaction
- gazomètre
- claviature à trois robinets
- burette d'alimentation
- système de mesure de la température, composé de :
  - quatre thermocouples, trois au réacteur, un au préchauffeur
  - potentiomètre électrique
  - thermomètre de contact
  - manomètre
- panneau électrique de commande formé de :
  - deux commutateurs triphasés
  - une prise triphasée
  - sept commutateurs monophasés
  - sept prises monophasés
  - un millivoltmètre régulateur
  - un relais
  - une prise de thermocouple
  - neuf lampes signalisatrices
- bouteille à azote
- Le préchauffeur de la charge, confectionné d'acier inoxydable pourvu d'un serpentín intérieur. Il permet le chauffage de la charge jusqu'à 250°C Environ; s'utilise particulièrement aux débits d'alimentation (de volume supérieur à 1.5 vvh).
- Four électrique de préchauffage formé d'un bloc métallique dans lequel se trouvent trois résistances électriques chacune ayant une puissance de 0.450KW à une tension de 220V.
- Réacteur tubulaire confectionné d'acier inoxydable à la partie supérieure du réacteur se trouve un noyau métallique pourvu de filet qui sert à un préchauffage supplémentaire de la charge, jusqu'à la température de réaction.
  - ON peut introduire dans le réacteur un volume de catalyseur de 150 ml au maximum.
- Four électrique du réacteur formé d'un bloc métallique dans lequel se trouvent trois résistances de 6.6kW à la tension de 220V. On peut y atteindre 550°C.

SCHEMA DE PRINCIPE DE L'INSTALLATION  
DU CRAQUAGE CATALYTIQUE.



1. Préchauffeur de la charge.
2. Four électrique.
3. Réacteur tubulaire.
4. Four électrique.
5. Pompe d'alimentation.
6. Moteur électrique.
7. Condenseur et collecteur.
8. Réfrigérant à glace.
9. Collecteur de produit liquide.
10. Gazomètre (ou delimètre).
11. Clavature à trois robinets.
12. Burette d'alimentation.
13. Thermocouples.
14. Potentiomètre électronique.
15. Thermomètre de contact.
16. Manomètre (pression).
17. Bouteille à N<sub>2</sub>.



CHARGE

La charge nécessaire à notre alimentation nous a été fournie par le responsable de la Raffinerie d'Arzew. Nous situons en premier lieu l'origine de cette charge provenant directement de la distillation sou-vide par le schéma suivant :

	quantité t/	D420	V 100° f	V 210° f	couleur
VGO	, 47.000	0,8623	7,0	2	0,5
SPINDLE	104.000	0,8778	12,87	2,87	0,5
MI VISCOUS	53.000	0,8973	31	5,6	2
VISCOUS	61.000	0,9123	130,6	10,87	3,5
SHORT RES.	83.000	0,9718	6000	250	—

350.000 T/an

L'unité sous-vide produit les coupes nécessaires à la fabrication des huiles. Mais il s'avère que dans une large mesure, toutes les coupes ne sont pas utilisées dans ce but. Elles présentent des excès assez importants (spindle-mi-viscous) par rapport à la consommation pour les huiles ou se présentent en excès total comme c'est le cas du VGO (gas-oil sous-vide) + spindle).

C'est dans le double objectif de disposer de charge d'une part lourde (intéressante à craquer) et en quantité valable (200.000 T/an) que nous avons inscrit notre étude sur ces produits.

.../...

## ALIMENTATION

Dans le cadre de notre projet, nous avons composé la charge suivante pour différentes raisons

	VGO	SFO	MI-VISC.	VISC	TOTAUX
surplus	49.300	102.000	39.000	7.000	197.000
% surplus	25 %	51,7 %	19,74 %	9,54 %	100 %
% sur 5 l	1,25 %	2,55 %	1,0 %	0,2	5 l

D'après le tableau des surplus, la partie la plus intéressante pour un craking (MI-VISC et VISC car lourdes) ne présentent pas un intérêt spécial de par sa quantité. Pour cela, nous devons prendre d'autres coupes (VGO et SFO). De plus, c'est aussi là le meilleur moyen d'alimenter en quantité à peu près valable un craking.

Le choix des proportions a été dicté par la nécessité de résoudre un équilibre total dans le programme de la raffinerie.

Cette alimentation étant définie, nous nous limiterons à indiquer les propriétés des différentes coupes qui la composent.

.../...

# CARACTÉRISTIQUES DES DISTILLATS ET RÉSIDU DE LA SOUS-VIDE.

Produits.	Point Éclair (°C)	°API	Point (°C) d'écoulement	%S	Position % vol par rapport au brut.	% vol/brut Proportions.	Poids Moléculaire
Gas-oil (VGO).	138	32,6			68,25 ÷ 72,90	4,65	260
Spindle.	172	29,7	9		72,90 ÷ 82,65	9,75	293
Mid-Viscous.	206	26,2	26		82,65 ÷ 87,89	4,84	341
Viscous.	244	23,6	38		87,89 ÷ 93,0	5,51	420
Résidu.		14,1	-		93 ÷ 100	7,00	520

## DISTILLATIONS.

	GO.V	SPINDLE	MI-VISC.	VISC.
PI °C	212	257	276	374
10% °C	270	323	380	415
20% °C	281	326	384	426
30% °C	282	331	388	431
40% °C	299	334	392	435
50% °C	304	336	395	440
60% °C	310	340	398	445
70% °C	315	345	400	449
90% °C	322	364	411	4
P.F. °C		393	463	475.

## TABLEAU DE MESURES.

Q	V <sub>c</sub>	M <sub>c</sub>	t <sub>mn</sub>	VVH	CHARGE	V <sub>p</sub>	R	Q <sub>g</sub>	d <sub>g</sub>	T <sub>4</sub> °C	T <sub>5</sub> °C
150	150	105	120	1,0	300	250	0,925	4,7	1,08	400	405
165	100	69,8	145	1,65	400	360	0,974	2,5	1,08	400	405
240	100	70,10	100	2,4	400	363	0,980	1,5	1,08	400	405

150	150	105	158	1,0	390	300	0,880	9,4	1,08	440	460
165	100	69,2	132	1,65	360	320	0,970	5,0	1,11	440	460
240	100	70,12	150	2,4	590	575	0,975	3,6	1,11	430	460

150	150	105	120	1,0	300	200	0,740	18,7	1,08	490	510
165	100	69,58	150	1,65	400	312	0,844	15,0	1,08	495	505
240	100	70,14	100	2,4	400	350	0,945	12,5	1,08	495	505

Q = Débit volumique d'alimentation (ml/h)

V<sub>c</sub> = Volume du catalyseur (ml)

M<sub>c</sub> = Masse de catalyseur (gr)

T = Durée de l'expérience (mn)

VVH = Vitesse volumique horaire

CHARGE = Volume d'alimentation chargé (mls)

V<sub>p</sub> = Volume liquide produit

R = Rapport : 
$$\frac{V_p}{\text{charge\_purge}}$$

Q<sub>g</sub> = Débit volumique gazeux (l/h)

d<sub>g</sub> = Densité du gaz

T<sub>4</sub> = Température de l'enceinte (°C)

T<sub>5</sub> = Température du réacteur (°C)

# MESURES...

...EL...

# ANALYSES.

	$d_{20}^4$	$n_{20}$	$PA_{\text{oc}}$	$V_{100}^*$ cst	$V_{210}^*$ cst	%CA	%CN	%CP
CHARGE	0,8874	1,4870	88	16,20		6,13	27,62	66,25

## PRODUITS

$T = 400^{\circ}\text{C}$	1,0	0,8360	1,4710	62	1,53	0,91	21,88	21,61	56,51
	1,65	0,8488	1,4750	72	2,67	1,21	16,85	21,44	61,71
	2,4	0,8516	1,4765	77	3,50	1,38	15,52	19,13	65,35

$T = 450^{\circ}\text{C}$	1,0	0,8372	1,4715	60	1,60	0,94	22,45	22,75	54,80
	1,65	0,8466	1,4750	67,5	2,11	1,10	19,31	21,67	59,02
	2,4	0,8504	1,4755	70,2	2,43	1,2	17,19	22,83	59,98

$T = 500^{\circ}\text{C}$	1,0	0,8498	1,4850	47,5	1,60	0,80	34,5	17,87	47,63
	1,65	0,8520	1,4812	58	1,70	0,97	26,49	20,83	52,68
	2,4	0,8488	1,4810	62,5	1,86	1,02	26,06	16,39	57,55

### BILANS-MATIERE

L'établissement d'un bilan matière demeurant (avec le bilan de chaleur) la condition essentielle de marche d'une unité et le critère d'un équilibre dynamique, il serait nécessaire de boucler dans le cas présent les entrées et les sorties afin d'évaluer les pertes.

Nous établissons ici deux bilans (à 500°C), pour mieux juger des pertes et cela à deux vitesses différentes.

E

ELEMENTS	CALCULS	ENTREE	ENTREE	SORTIE	SORTIE
Liquides	$V_L \cdot \rho_L = M_L$	300.0,8866	265,98	200.0,8498	169,96
GAZ	$V_g \cdot \rho_g = M_g$	0	0,00	54,20	54,20
Carbone	$M_C$	0	0,00	4,91	4,91
Purge	$V_P \cdot \rho_P = M_P$	0	0,00	35x0,85	29,75
TOTAL			265,98		258,87
PERTE		0			7

Liquides		400.0,8866	354,64	350.0,85	298,00
Gaz		0	0,00	30,0	30,0
Carbone		0	0	2,46	2,46
Purge		0	0	28x0,85	23,80
TOTAL			354,64		354,26
PERTE					0,5

LES pertes s'échelonnent sur 0.5 à 10 g soit de 0,2 % à 0.25% en masse.

ANALYSE N .D.PA .  
SUR LES PRODUITS DE CRACKING

1°/Analyse de la charge:

-indice de réfraction:  $n_{20} = 1.4870$   
-de nsité à 20°C  $d_{20}^4 = 0.8874$   
-point d'aniline en °C PA=88°C

2°/Calculs:

Nous utilisons les relations de la méthode "n.d.pa" pour parvenir à la composition de notre charge et de nos produits de cracking.

Aromatiques :  $\%C_A = 1039,4(n) - 470,4(d) - 0,315(PA) - 1094,3$

Naphténiques  $\%C_N = -1573,3(n) + 840,*(d) - 0,4619(PA) + 1662,2$

Paraffiniques  $\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$

Charge:  $\%C_A = 6,13$   
 $\%C_N = 27,62$   
 $\%C_P = 66,25$

3°/Analyses et calculs

a/TABLEAU des mesures

b/TABLEAU des résultats de calculs

4°/Interprétations et conclusions

a/De par leur instabilité plus accentuée par rapport à celle des paraffines, les naphtènes parviennent à un palier de transformation identique dans la totalité des conditions opératoires.

\*Les paraffines par contre présentent un taux de transformation qui évolue avec la sévérité et ne semblent pas parvenir à un palier, ce qui traduit bien leur plus grande stabilité (du point de vue du cracking) relativement aux naphtènes.

b/La production des aromatiques évolue directement avec l'augmentation de la température et du temps de contact. On notera que l'évolution est plus sensible avec la température. La déshydrogénation des naphtènes contribue beaucoup à la formation des aromatiques.

La cyclisation des oléfines en aromatiques n'est pas à exclure dans certains cas.

TABLEAUX DE RESULTATS

a/ Tableau de mesures.

		PA (°C)			$\eta_{20}$			$d_{20}^H$		
VXH.	T°C	400	450	500	400	450	500	400	450	500
		1,0	62	60	47,5	1,4710	1,4715	1,4750	0,8360	0,8372
	1,65	72	67,5	58	1,4750	1,4750	1,4812	0,8488	0,8466	0,8520
	2,4	77	70,2	62,5	1,4765	1,4755	1,4810	0,8516	0,8504	0,8488

b/ Tableau des résultats de calculs.

T°C.		400				450				500.			
VXH	%	CA	CN	CA+CN	Cp	CA	CN	CA+CN	Cp	CA	CN	CA+CN	Cp
		1,0	21,88	21,61	43,49	56,51	22,45	22,75	45,20	54,80	34,5	17,87	52,37
	1,65	16,85	21,44	38,29	61,71	19,51	21,67	40,98	59,02	26,49	20,83	47,32	52,68
	2,4	15,52	19,13	34,65	65,35	17,19	22,83	40,02	59,98	26,06	16,39	42,45	57,55

c/Les plus grands taux de transformation (apparition ou disparition) apparaissent au niveau des aromatiques :

6,13%-----> 34,5% (apparition)

et des paraffines:

66,25%-----> 47,63% (disparition)

ce qui montre bien la plus grande facilité des paraffiniques à craquer.

#### D/Conclusion

Comme le montre le tableau des résultats

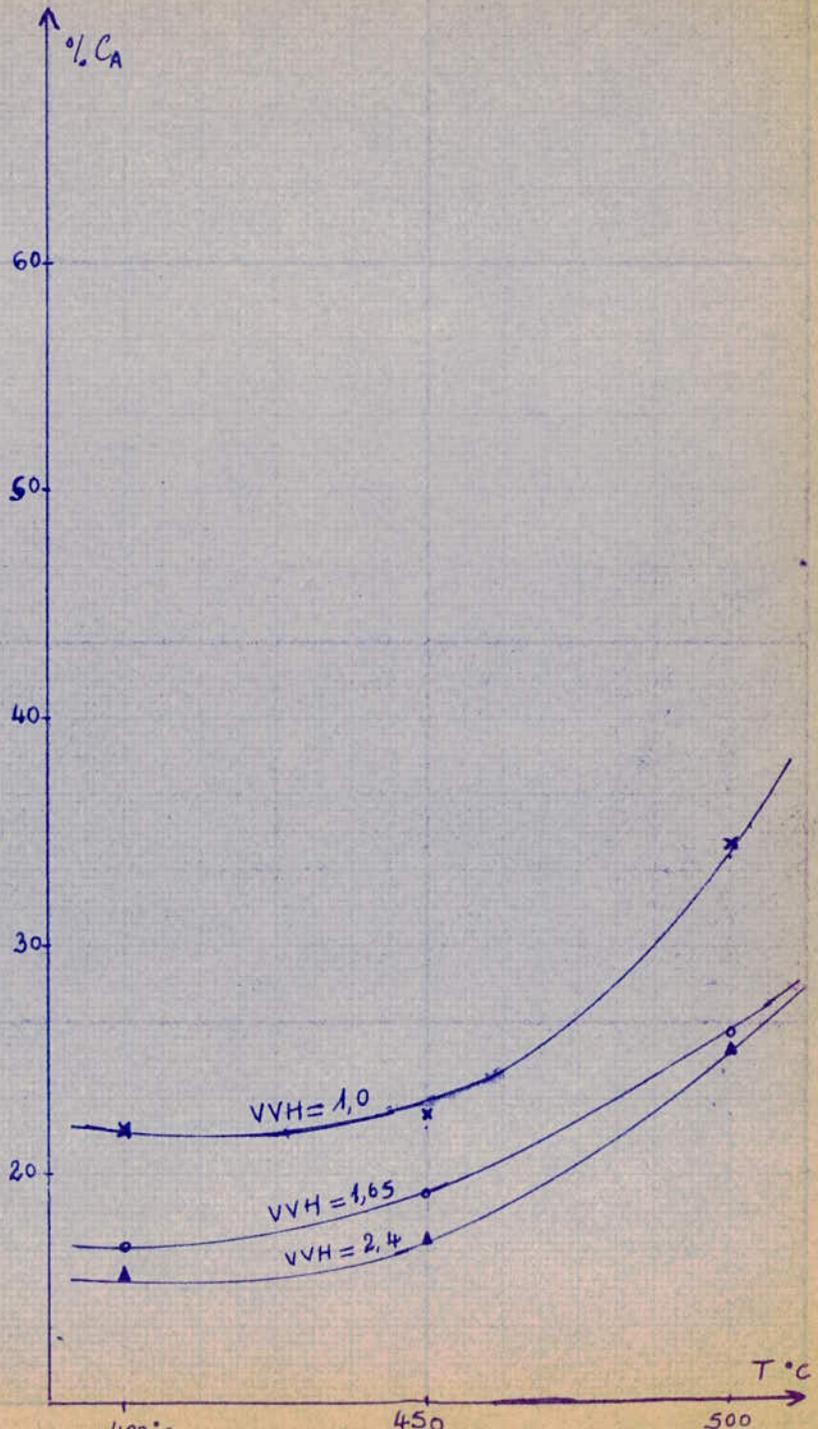
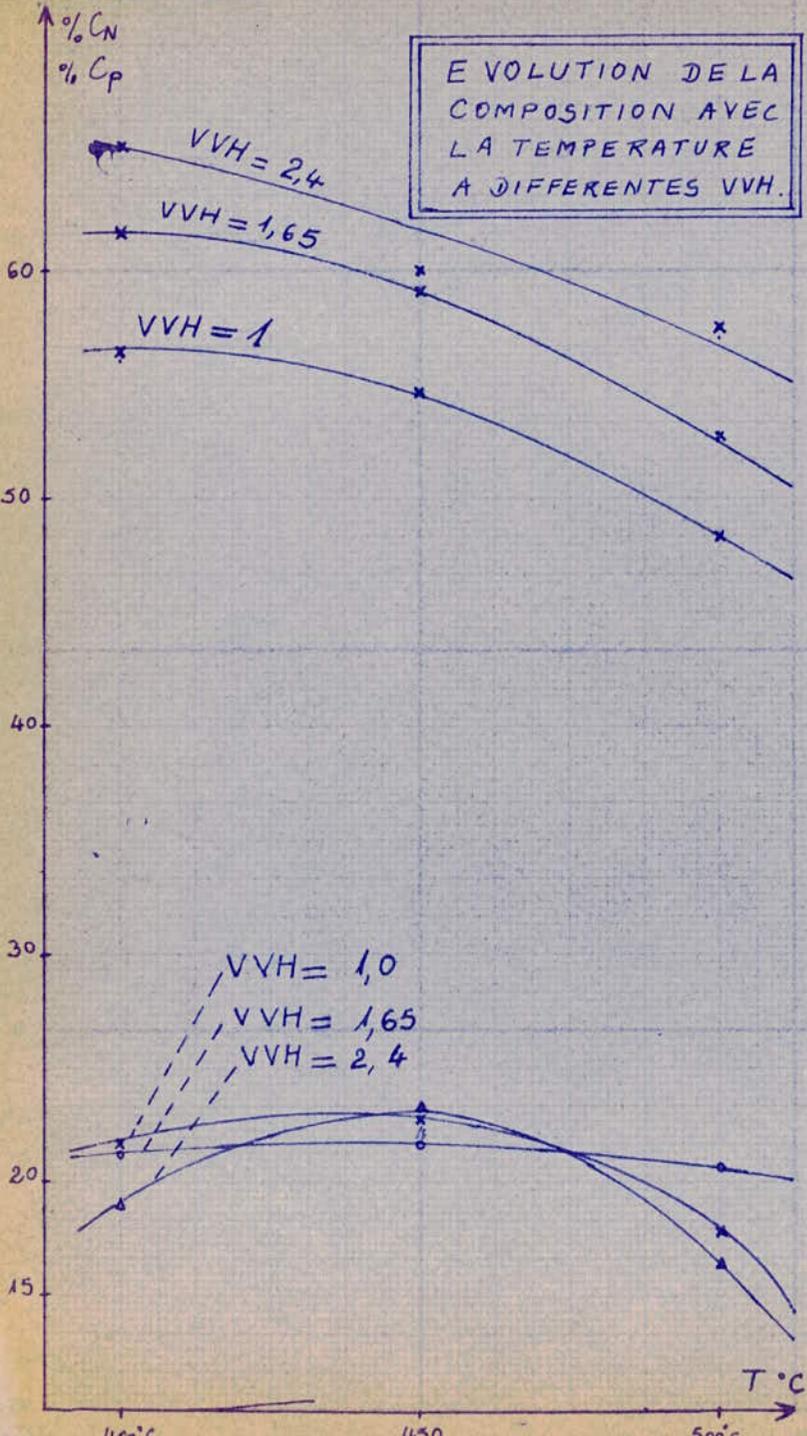
les charges paraffiniques (la notre l'étant à 66%) s'appretent bien aux réactions de craquage.

Le passage de 66,25% à 47,63% pour une vitesse moyenne et une température (500°C) encore loin des conditions de haute sévérité, peut être considéré comme un résultat appréciable.

L'amélioration de 6,13% à 34,5% en aromatiques (pour les mêmes conditions) est aussi un résultat assez valable dans la mesure où sa contribution à la qualité des essences prévues est toute établie.

e/ Des représentations graphiques traduisent tous ces résultats.

E VOLUTION DE LA  
COMPOSITION AVEC  
LA TEMPERATURE  
A DIFFERENTES VVH.



## RAPPORTS LIQUIDES

La première mesure à laquelle nous avons accès après une opération de cracking est le rapport du volume liquide récupéré au volume total chargé.

Nous noterons qu'il reste toujours dans le réacteur et les canalisations une certaine quantité de liquide que nous récupérons après un passage d'un courant d'azote (purge).

Nous avons tenu compte de cela en retranchant cette quantité au volume chargé.

TABLEAU DES RAPPORTS LIQUIDES.

T°C	VVH	1.0	1.65	2.4
400°C		0.925	0.974	0.980
450		0.880	0.970	0.975
500		0.740	0.844	0.945

$$R = \frac{\text{volume produit}}{\text{(charge - purge)}}$$

### \*Conclusion

Le rapport R diminue quand la température augmente, et diminue lorsque le temps de contact augmente. Ces résultats étaient prévisibles et s'expliquent par la formation de gaz et de coke au détriment de la partie liquide.

Ces résultats pourraient présenter un intérêt dans l'optimisation de l'unité car ils traduisent l'orientation des productions selon les besoins.

## CONVERSION

avons

Pour traduire la conversion, nous imaginé une formule de calcul qui réponde de toutes les transformations opérées sur la charge.

Il nous a fallu ainsi tenir compte des gaz, du coke, des essences et du gas-oil.

L'état physique de ces quatre éléments nous oblige à opérer un calcul massique.

$$\text{CONVERSION} = \frac{(\text{essence}) + (\text{gaz}) + (\text{coke}) + (\text{gas-oil})}{\text{Charge en poids}} \times 100$$

La charge est à chaque fois diminuée de la "purge".

$$(\text{gaz}) = M_G \equiv V_G \cdot \rho = (Q_G \cdot t) (D_G \cdot 1,293)$$

$$(\text{coke}) = M_C = \text{obtenu par pesée}$$

$$(\text{essence}) = M_E = V_E \cdot \rho_E$$

$$(\text{gas-oil}) = M_D = V_D \cdot \rho_D$$

$$(\text{Charge}) = V_C \cdot \rho_C$$

$$\text{CONVERSION} = \frac{M_E + M_G + M_C + M_D}{\text{Charge}} \times 100$$

## CONCLUSION

Pour une température la conversion augmente avec le temps de contact.

Pour un même temps de contact, la conversion augmente avec la température.

L'augmentation est beaucoup plus sensible avec le temps de contact qu'avec la température.

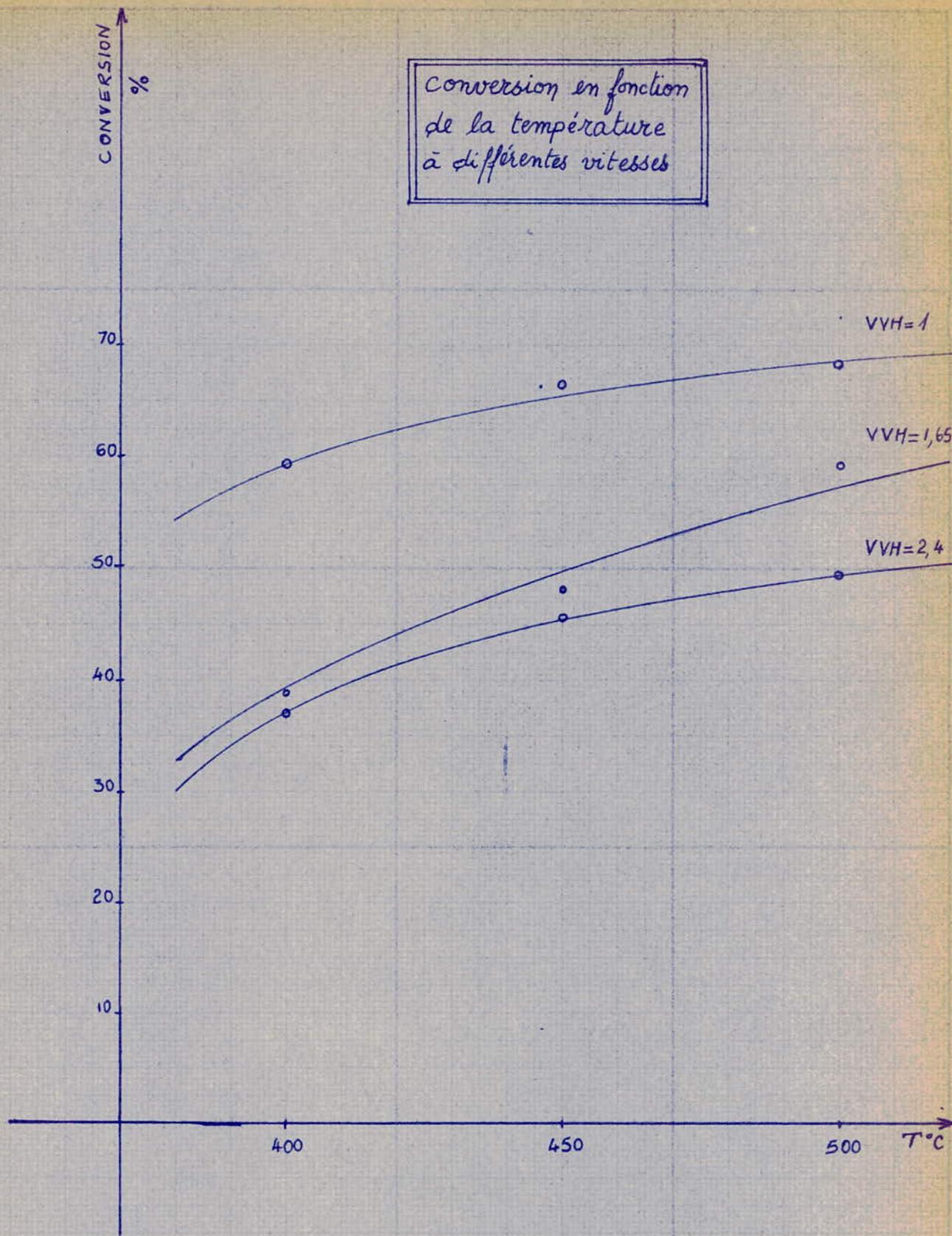
Il faut cependant noter que ces résultats obtenus dans les conditions du lit fixe et par conséquent pour une simple passe ne peuvent être pris comme référence. Ils permettent de tirer les conclusions précédentes.

Pour mieux juger de l'évolution des conversions nous les portons graphiquement d'une part à température constante, le temps de contact variant; d'autre part à temps de contact constant et température variable.

CALCUL DES CONVERSIONS.

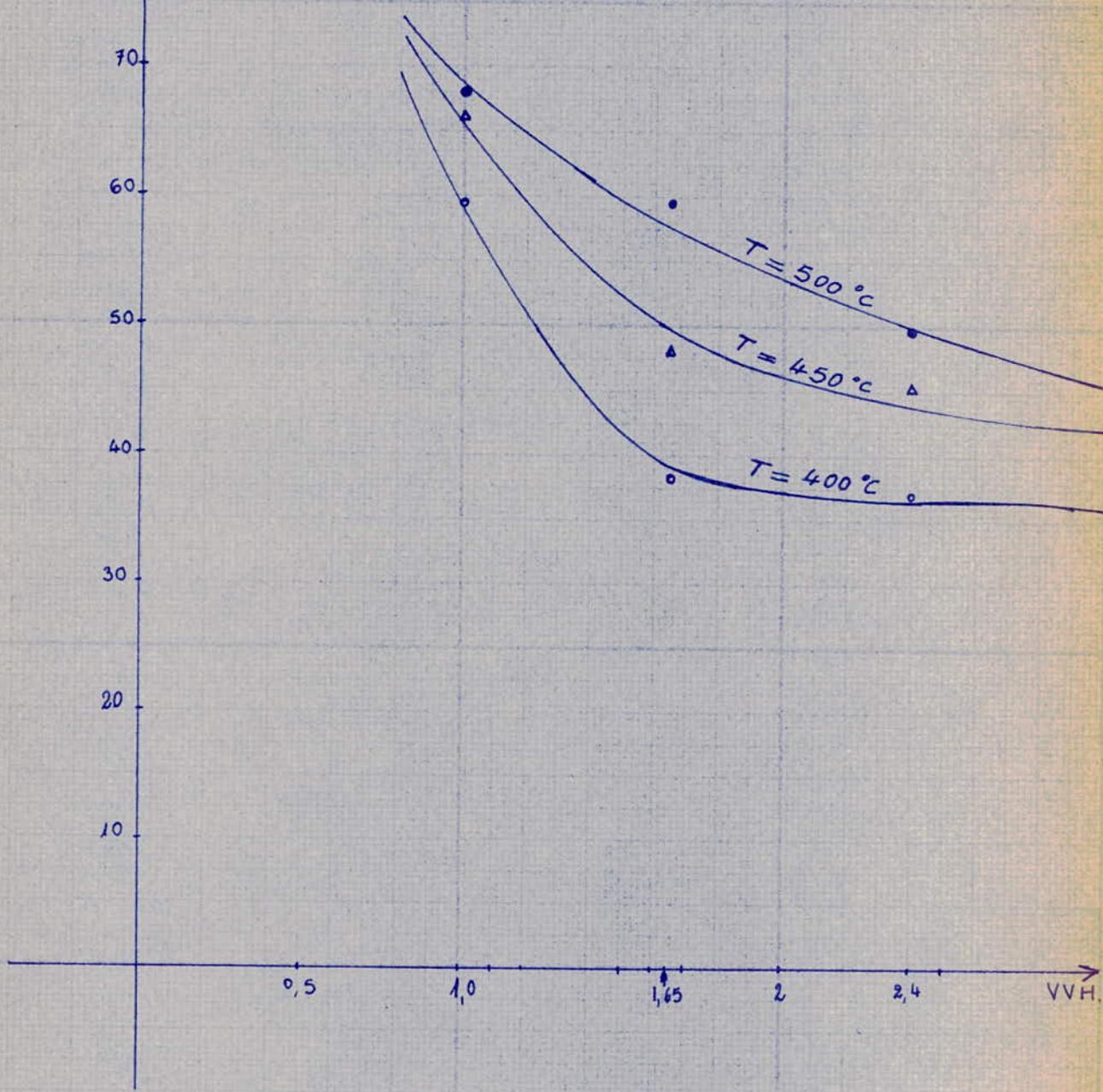
	GAZ		ESSENCE		DISTILLAT 205-300°C.		COKE (gr)	TOTAL (gr)	CHARGE (gr)	CONVERSION % poids.
	$M_G$ (gr)		$M_E$ (gr)		$M_D$ (gr)					
$\bar{\alpha}$ $T = 500^\circ C$	0,313.120.1,44	54	47.0,7636.2	72	19.0,908.2	34,5	4,91	165	243	68
	0,25.150.1,44	54,2	35.0,7636.3,12	80	19.0,902.3,12	51,6	4,15	190	318	59,7
	0,208.100.1,44	30	28.0,7686.3,5	75,5	16.0,89.3,5	50	2,46	158	318	49,7
$\bar{\alpha}$ $T = 450^\circ C$	0,156.165.1,44	38	43.0,7663.3	99	22.0,893.3	59	3,5	200	300	66,5
	0,084.167.1,44	20	29.0,763.3,2	71	14.0,89.3,2	31,4	2,5	126	263	48
	0,060.150.1,44	12,8	28.0,76.5,7	120	18.0,89.5,70	91	3,2	227	498	45,5
$\bar{\alpha}$ $T = 400^\circ C$	0,078.120.1,44	13,5	35.0,763.2,5	67	27.0,89.2,5	60	2,5	143	240	59,5
	0,042.145.1,44	8,7	23.0,763.3,6	63,5	15.0,89.3,6	48	2,2	122	318	38,6
	0,025.100.1,44	3,6	15.0,763.3,63	41,7	22.0,89.3,63	71,2	2,1	118	310	37.

Conversion en fonction  
de la température  
à différentes vitesses



% Conversion

Représentation de la conversion en fonction de la VVH à différentes températures de cracking.



## CINETIQUE GLOBALE

La pluralité des réactions et la complexité du phénomène de craquage ne nous permettent pas d'accéder à une cinétique formelle.

Il est prévu à cet effet des relations directes avec la conversion pour juger de la cinétique.

Le calcul de la "constante globale" de vitesse de réaction se fera à l'aide de la relation:

$$K = W \left\{ \ln \frac{1}{1-x} \right\}$$

-K= constante de vitesse, exprimée en h<sup>-1</sup> OU s<sup>-1</sup>

-W= vitesse de volume (V.V.H) exprimée en h<sup>-1</sup> ou s<sup>-1</sup>

x= conversion, exprimée en fraction de poids de gaz et d'essence obtenus.

A partir du tableau traitant des conversions générales nous tirons les valeurs de x:

### CALCULS ET RESULTATS

	X	1-X	$\frac{1}{1-X}$	$\ln \frac{1}{1-X}$	V.V.H	K
400°C	0.336	0.664	1.51	0.412	1.0	0.412
	0.227	0.773	1.29	0.255	1.65	0.420
	0.142	0.858	1.17	0.157	2.4	0.380
450°C	0.457	0.543	1.85	0.616	1.0	0.616
	0.346	0.654	1.54	0.431	1.65	0.711
	0.260	0.740	1.35	0.306	2.4	0.730
500°C	0.618	0.382	2.62	0.962	1.0	0.962
	0.425	0.575	1.74	0.555	1.65	0.915
	0.332	0.668	1.49	0.406	2.4	0.971

Bien que le constructeur Roumain propose une autre relation nous avons pour notre part pris la relation:

$$\text{Log} \frac{1}{1-X} = \frac{K}{V.V.H} = K.t$$

$$\text{Ou encore } K = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{1}{1-X} = V.V.H \text{Log} \frac{1}{1-X}$$

les différents calculs nous conduisent à des valeurs de K très proches pour une même température donnée.

Les valeurs moyennes de K sont:

0.410 à 400°C

0.700 à 450°C

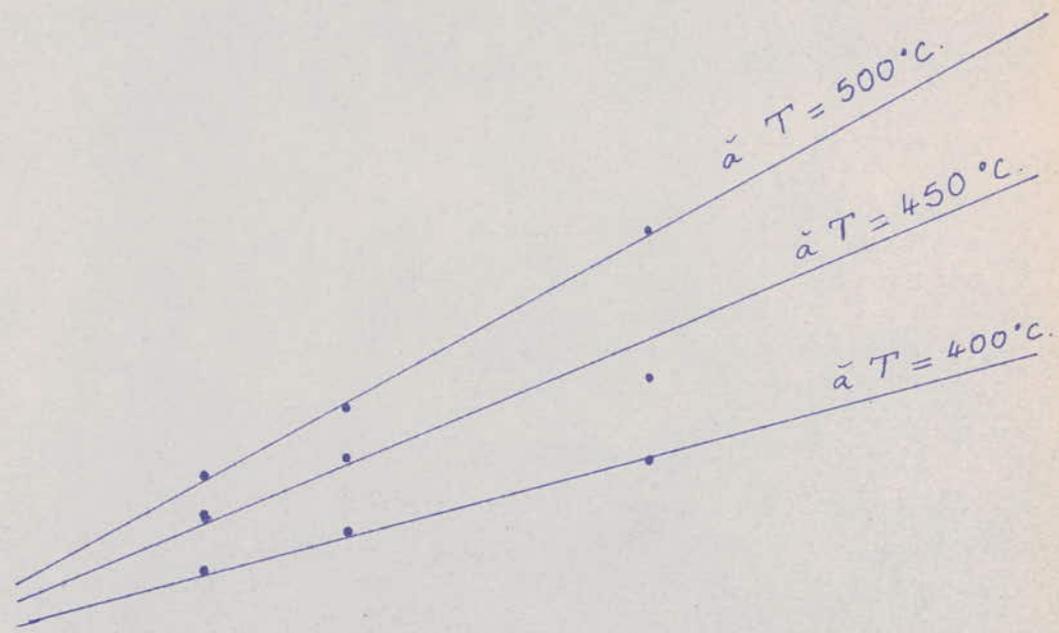
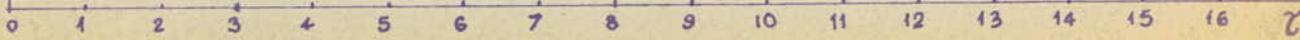
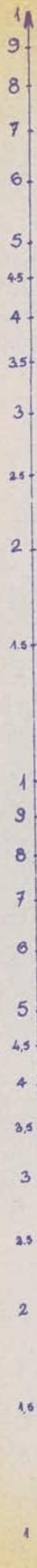
0.950 à 500°C

Nous pouvons conclure que l'équation de vitesse considérée répond à notre cinétique, du moins pour les premières du phénomène, de façon assez appréciable. (périodes)

Graphique de la fonction

$$\text{Log} \frac{1}{1-x} = K\tau.$$

Echelle - semi-logarithmique.



## SECTION

RENDEMENTS VOLUMIQUES DES DIFFERENTES COUPES.

T°C	VVH	Coupe 205 °C			Coupe (205-300)		
		1,0	1,65	2,4	1,0	1,65	2,4
400		35	23	15	27	15	22
450		43	29	28	22	11	18
500		47	35	28	19	19	16

A/ - COUPE (205°C)

1/ - A température constante, le rendement en essence diminue quand la vitesse ~~se~~ augmente. Ceci du fait que la conversion diminue, lorsque la vitesse augmente.

2/ - A vitesse constante, l'augmentation en essence est très faible. Ce résultat était prévisible car en fait la production d'essence, dans le cas de l'augmentation de la température devrait baisser au détriment de la production de gaz et de coke. Dans notre cas, l'augmentation de la température (à vitesse constante) se traduit par une grande tendance aux gaz.

3/ - La diminution d'essence avec l'augmentation de la température devrait s'accompagner d'un relèvement de l'indice d'octane. (L'insuffisance des quantités produites ne nous permet guère de vérifier ce résultat.

B/ - COUPE (205-300°C)

Pour cette coupe, les productions n'évoluent pas de la même façon selon que l'on adresse à la température ou à la vitesse.

Nous noterons l'évolution inverse (à celle des essences) avec la variation de température, en ce qui concerne le rendement en volume de distillat. Il peut être aisé de s'orienter vers la production préférentielle désirée (essence-gas-oil) grâce à ces informations.

.../...

## INDICE DE BROME

Pour juger de la qualité oléfinique des produits, nous avons effectué l'analyse de brome sur les essences produites. L'indice de brome est une indication quantitative des constituants insaturés réactifs au brome.

Nous avons utilisé une solution de thiosulfate ( 0,0975 N ) et une solution de bromure bromate ( 0,5II N ).

### MESURES ET RESULTATS

VVH T	Essais	Mas e Prélevée	Masse Réagie	Volume bromure bromate	Volume thiosul.	Indice de brome	IB
$\frac{1}{400}$	1	1,8	0,180	3,5	9,9	35,9	36
	2			3,5	9,9	35,9	
$\frac{1,65}{400}$	1	2,153	0,2153	3,5	6,2	42	42
	2			3,5	7,0		
	3			3,5	6,9		
$\frac{2,4}{400}$	1	1,995	0,1995	3,5	9,1	35,5	35,5
	2			3,5	9,1	35,5	
$\frac{1}{450}$	1	2,063	0,2063	4,0	7,9	48,1	48
	2			4,0	8,2		
	3			4,0	8,4		
$\frac{1,65}{450}$	1	1,922	0,1922	3,5	3,7	60,4	60
	2			3,5	3,4	60,7	
	3			4,0	5,9	60,7	
$\frac{2,4}{450}$	1	2,154	0,2154	4,0	3,2	64,5	66
	2			5,0	7,5	67,7	
$\frac{1}{500}$	1	2,491	0,2491	6,0	10,6	66	64,5
	2			6,0	10,9	65	
$\frac{1,65}{500}$	1	2,292	0,2292	6,0	6,6	84,5	85
	2			6,0	6,5	85	
$\frac{2,4}{500}$	1	1,906	0,1906	6,0	8,6	93,5	93,5
	2			6,0	8,6	93,5	

## CONCLUSION

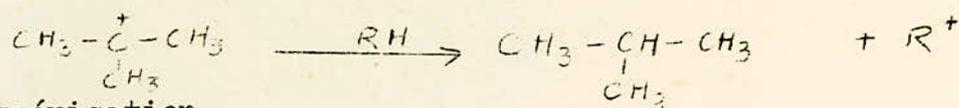
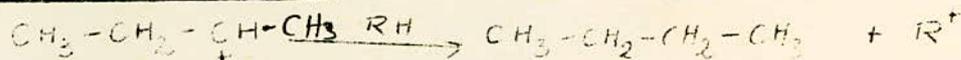
L'indice de brome augmente avec la température. Il passe de 36 à 93 quand on passe de 400°C à 500°C. Cela résulte du degré de craquage, beaucoup plus important avec l'augmentation de température.

La production d'oléfines est ainsi bien relevée et se trouve traduite par une allure presque linéaire.

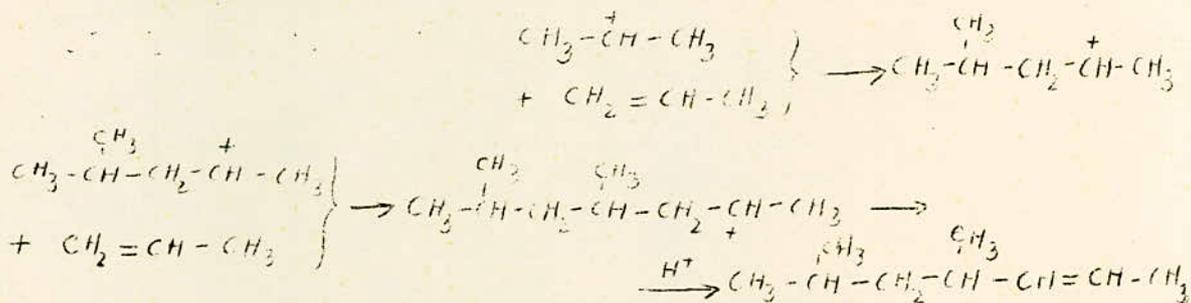
À la même température, l'indice de brome augmente avec la V.V.H., en d'autres termes, il diminue quand le temps de contact augmente.

Toutes conditions gardées constantes par ailleurs, la formation des oléfines finales se trouve diminuée par l'importance du temps de contact qui leur permet de subir certaines transformations résultant des réactions suivantes:

### Réactions de cracking



### Polymérisation



Cette polymérisation aboutira à des ramifications, et cela montre que ces réactions peuvent se poursuivre dans le cracking qui est responsable de la grande production des oléfines et paraffines ramifiées. Cependant la poursuite de la polymérisation aboutirait à de hauts polymères qui s'adsorbent sur le catalyseur pour se décomposer, en coke et gaz.

### Alkylation des aromatiques par les oléfines

Pas assez développées, ces réactions ne se produisent peut-être que dans une mince mesure.

\*Ce sont là quelques possibilités par lesquelles on peut justifier cette diminution des oléfines avec l'augmentation du temps de contact, en plus des simples réactions de craquage des oléfines en gaz et légers.

L'indice de brome est une méthode assez fidèle pour traduire l'effet des paramètres (température et vvh) sur l'évolution du craquage.

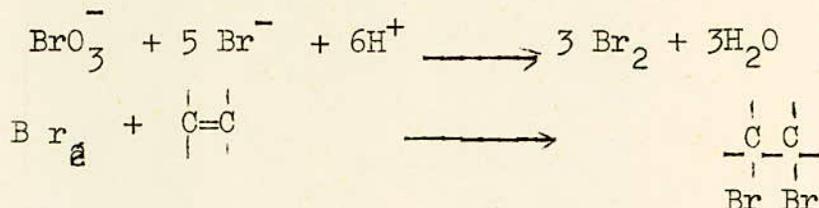
NOTA

Mesure de l'indice de brome.

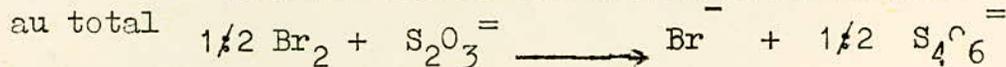
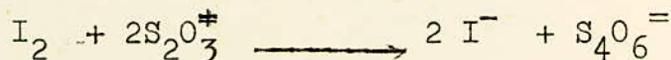
Définition:

l'indice de brome est la quantité exprimée en grammes absorbée par 100 grammes de produit.

Principe de la mesure



Brome restant



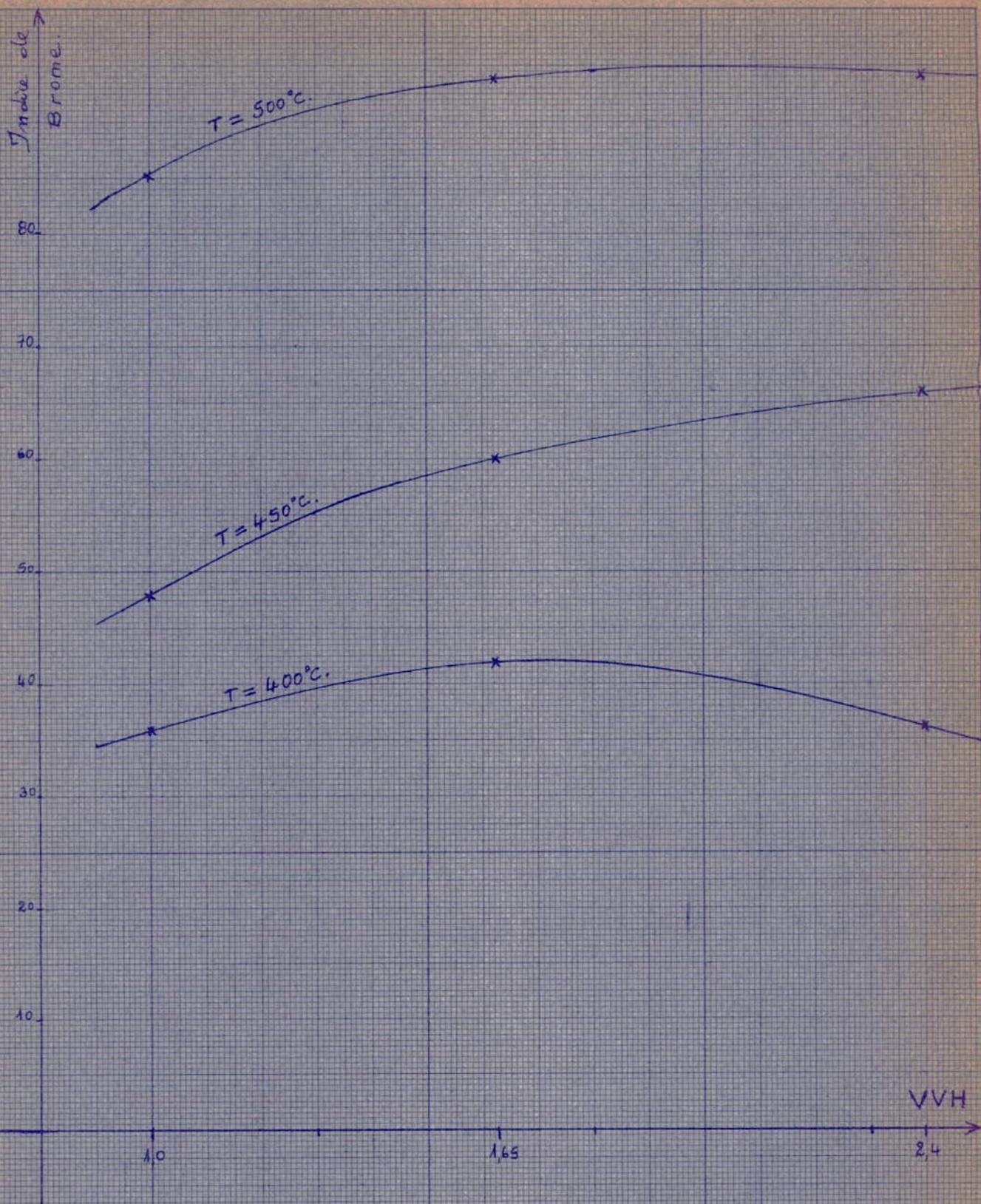
Quantité de brome libéré en grammes: V.N.79,9

Quantité de brome en excès en grammes: v;n.79,9

Quantité de brome absorbé en grammes: (V.N-v.n).79,9

$$\text{Indice de brome} = \frac{(\text{V.N}-\text{v.n}) 79,9}{\text{M}(\text{gr})} 100$$

M(gr) étant la prise d'essai.



ÉVOLUTIONS DES  
OLEFINES, AVEC  
LA VVH, A DIFF-  
ÉRENTES TEMPERATURES.

DISTILLAT (205-300)

AU delà de la coupe essence , nous avons déterminé une coupe (205-300) que nous avons convenu d'appeler kérosène .

Pour juger de cette coupe , nous avons effectué des mesures de densité , de point d'aniline afin de calculer l'index diesel.

A partir de celui-ci, nous pouvons juger approximativement de l'indice de cétane par une courbe de la littérature . Nous avons mesuré trois produits différents à, ( 400- 450 - 500) pour la même vitesse de cracking.

VVH/T	PA °C	$d_{20}^4$	diesel index	cétane indice
1.65/500	44.6	0.9020	32	37
1.65/450	57	0.8854	38.5	40.5
1.65/400	55	0.901	37.5	39.5

Ces indices de cétane ne répondent pas aux spécifications d'un gas-oil normal .C'est pourquoi ;il serait plus intéressant d'en faire un usage pour le chauffage.

Pour améliorer ce paramètre il faudrait unhydrotraitement pour saturer les oléfines.

En conclusion, ces résultats sont conformes aux réactions de cracking qui donnent un maximum d'oléfines ,lesquelles oléfines diminuent l'indice de cétane.

Nous avons vu par ailleurs que le rendement de ce gas-oil diminue avec l'augmentation de température dans les mêmes conditions de vitesse et de charge .Ceci s'explique par le fait que les chaînes  $C_{16}$   $C_9$  se coupent plus facilement avec cette augmentation de température.

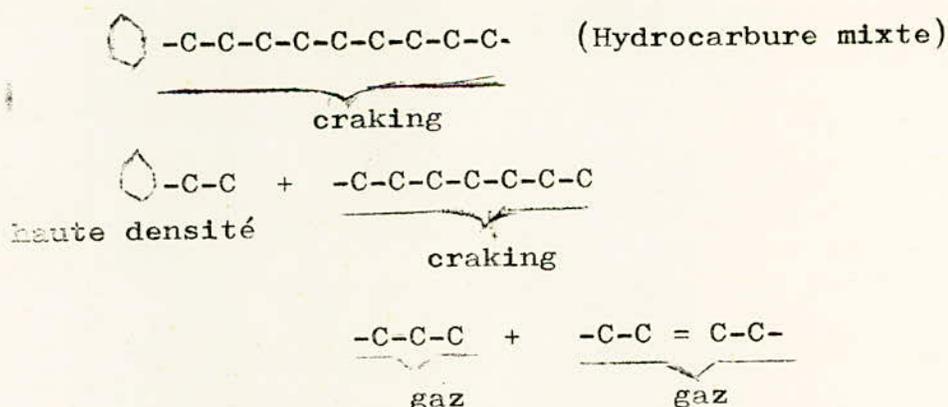
3/ MESURES DES DENSITES (D<sub>4</sub><sub>20</sub>) DES ESSENCES ET DISTILLATS.

		Coupe ( 205 )			Coupe ( 205-300 )		
T° C	VVF	1,0	1,65	2,4	1,0	1,65	2,4
450		0,7645	0,7664	0,7664	0,8938	0,8854	0,8870
500		0,7336	0,7636	0,7686	0,9080	0,9020	0,8904

**\*CONCLUSION :** La densité des distillats (205-300) produit est supérieure à celle de la charge.

Les densités des distillats (205-300) augmentent avec la température. Ceci pourrait bien s'expliquer par le fait que les produits légers de désalkylation sont coupés à leur tour donnant ainsi naissance à une plus grande quantité de gaz et moins d'essence légère. C'est pourquoi la coupe (205-300) devient plus lourde avec l'augmentation de température grâce à sa plus grande composition en produits cycliques saturés et insaturés.

- Possibilités d'un schéma réactionnel :



Ce schéma étant plus favorisé par la température, il en résulte une plus grande densité des hydrocarbures restants (grande proportion de cycles). Ceci se traduit par l'augmentation de l'indice d'octane. Les essences de craking présentent une grande proportion d'oléfines et d'isoparaffines dans leur partie légère, alors que leur fraction lourde est essentiellement riche en hydrocarbures aromatiques.

VISCOSITES DES PRODUITS  
DE CRACKING

1/L'un des objectifs principaux dans ce travail de cracking est la réduction de la viscosité.

Pour juger des transformations survenues à ce point de vue nous avons mesuré les viscosités de tous les produits de cracking obtenus.

Les mesures ont été effectuées à 100°F et 210°F. Les représentations graphiques donnent une appréciation des évolutions.

TABLEAU DE MESURES

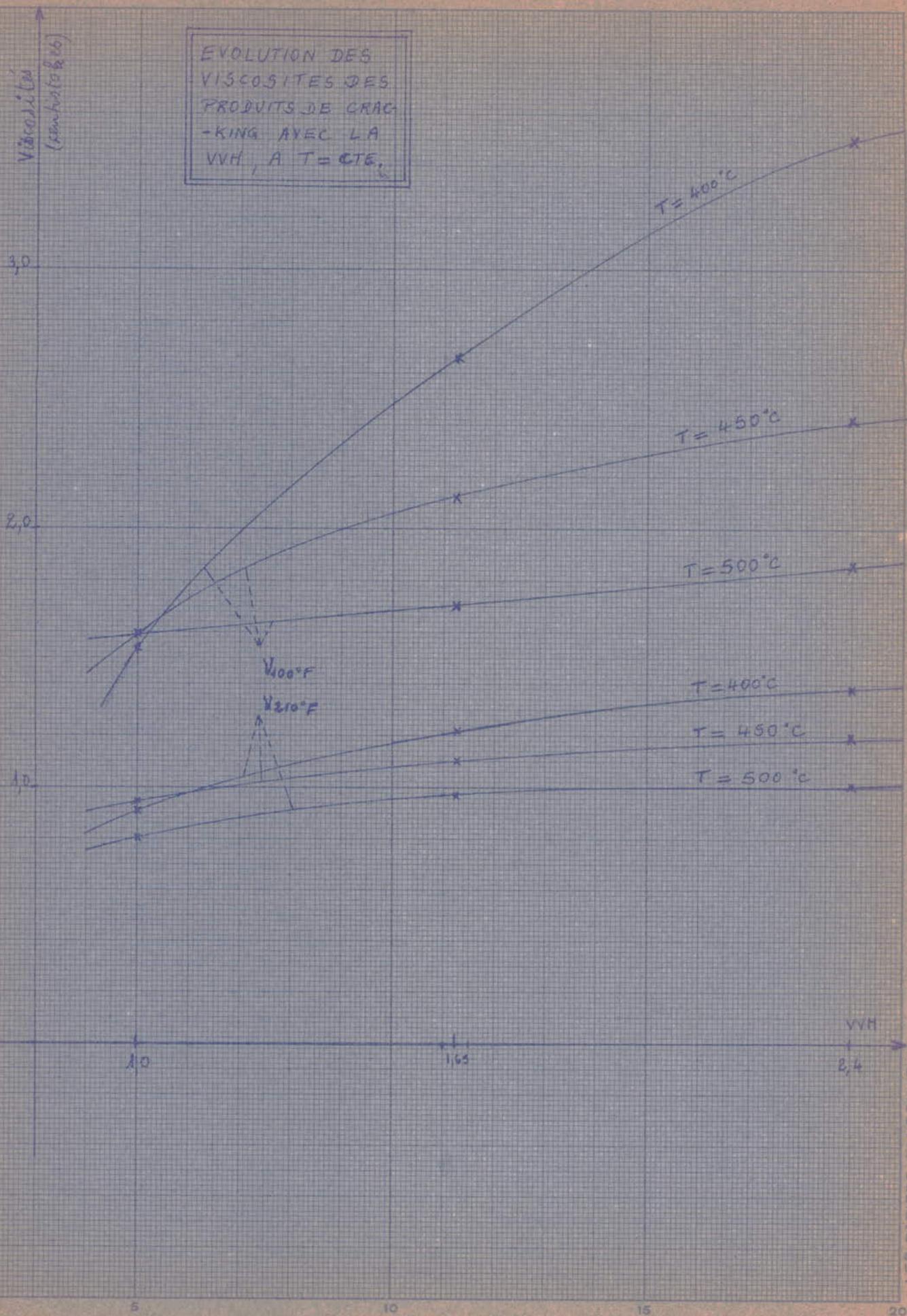
V.V.H	PRODUITS à 400°C		PRODUITS à 450°C		PRODUITS à 500	
	V <sub>100°F</sub>	V <sub>210°F</sub>	V <sub>100°F</sub>	V <sub>210°F</sub>	V <sub>100°F</sub>	V <sub>210°</sub>
1	1.53	0.91	1.60	0.94	1.60	0.80
1.65	2.67	1.21	2.11	1.1	1.70	0.97
2.4	3.50	1.38	2.43	1.2	1.86	1.02

2/CONCLUSION

Partis de différents distillats dont les viscosités s'établissent entre 7 et 130 CST, nous parvenons en fin de cracking à un produit total dont la viscosité varie entre 1.5 et 3.5 CST; ce qui est appréciable.

Cette transformation prend une importance capitale lorsqu'on s'attache à l'écoulement, au stockage, et à la distribution de ces produits.

EVOLUTION DES  
 VISCOSITES DES  
 PRODUITS DE CRAC-  
 KING AVEC LA  
 VVH, A T = CTE.



RESIDU APRES CRACKING

Sur le résidu ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) que nous avons obtenu sur le produit de cracking nous avons jugé nécessaire de mesurer les densités et les viscosités. Celles-ci prennent une grande importance au cas où celui-ci serait utilisé comme fuel.

W <sub>d</sub> /T	1/400	1/450	1/500
d <sub>20</sub>	0.901	0.902	0.921
$\gamma_{100^{\circ}\text{F}}$	10.13	8.7	10.50
$\gamma_{210^{\circ}\text{F}}$	2.48	2.18	2.20

$\gamma \equiv$  viscosité (cst).

SECTION -GAZ

La section gaz ne sera étudiée ici que comme complément de notre étude.  
 1/LE calcul de la densité du gaz est effectué d'abord par à l'azote et ensuite rapporté à l'air.

$$d(\text{gaz}) = \frac{t_g}{t_{n_2}} \cdot D(N_2) \quad \text{avec} \quad D(N_2) = 0.966$$

$t$  = temps de passage du gaz  
 $t_{n_2}^g$  = temps de passage de l'azote

Masse volumique du gaz:

$$\rho_g = 1.293 d_g \quad (\text{g/l})$$

\*Tableau des débits et densités de gaz produits:

V.V.H / T °C	1.0		1.65		2.4	
	Q <sub>G</sub> (l/h)	d <sub>G</sub>	Q <sub>G</sub>	d <sub>G</sub>	Q <sub>G</sub>	d <sub>G</sub>
400	4.7	1.11	2.5	1.11	1.5	1.11
450	9.4	1.14	5.0	1.14	3.6	1.03
500	18.7	1.09	15	1.09	12.5	1.09

\* Le graphe de la fonction :  $Q_G = f(V.V.H)$  est représenté aux différentes températures.

CES résultats montrent comment orienter la température et le temps de contact vers une production donnée de gaz.

Nous limiterons notre étude à une analyse chromatographique sur la qualité et la quantité des produits gazeux ;

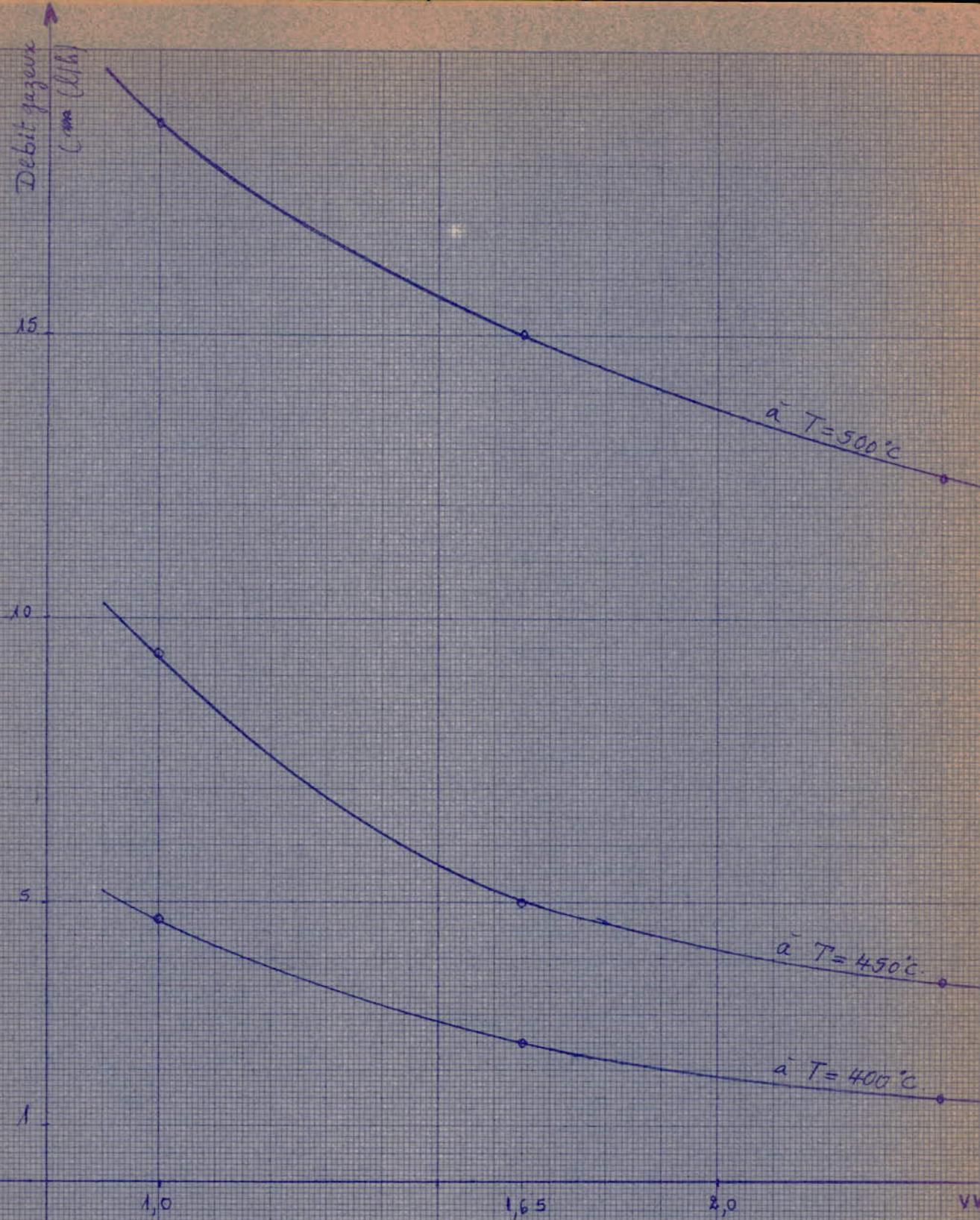
2/Analyse chromatographique

L'échantillon de gaz provient d'une expérience dont les paramètres sont  
 T: 500°C    V.V.H= 1.65    R= 0.9 (produit /charge).

Résultats %poids

Methane	Ethylène	Ethane	PROPENE	Propane	Isobutène
9.6	8.1	11.1	19.0	18.0	27.4
Butène	N-Butane	Iso-pentane			
2.4	1.6	2.8			

Ces analyses ont été effectuées dans les laboratoires de l'I.A.P.



Représentation de la production des gaz  
 $Q = f(VVH)$   
à différentes températures

## SECTION COKE

Par simple pesée, nous avons mesuré les quantités de coke déposé sur le catalyseur dans différentes conditions de travail.

Nous avons choisi de suivre l'évolution de ce dépôt avec le temps de contact et la température.

Résultat sur le coke à 500°C.

T°C \ VVH	1,0	1,65	2,4
400	2,5	2,2	2,1
450	3,5	2,5	2,2
500	6,55	4,156	2,56

NOTE : Tous ces dépôts de coke sont obtenus à partir de la même charge en quantité et en qualité, sinon sont rapportés à la même quantité.

CONCLUSION : Température constante, le dépôt de coke augmente lorsque le temps de contact augmente (lorsque la vitesse diminue).

Ces résultats sont en accord avec la littérature pétrolière. En effet, l'augmentation de la conversion (par le temps de contact) nous mènent nécessairement vers de meilleurs rendements en gaz, C<sub>4</sub>, essence et coke. Ceci d'autant plus que l'étape de craking serait une production de gaz et de coke seulement.

\*Le tableau général de conversion nous montre qu'à vitesse constante, le dépôt de coke augmente avec l'élévation de température.

Nous passons ainsi de 2,4 grammes (450°C) à 4,15 gr. (500°C)

### Représentation graphique

$m_c = f(1/VVH)$  à 500°C

### remarque

Le dépôt de coke s'effectue à la surface des billes et recouvre toutes les surfaces des micro-cavités. Il s'en suit que lorsque nous cassons des billes chargées de coke, nous constatons qu'elles sont noires même à l'intérieur.

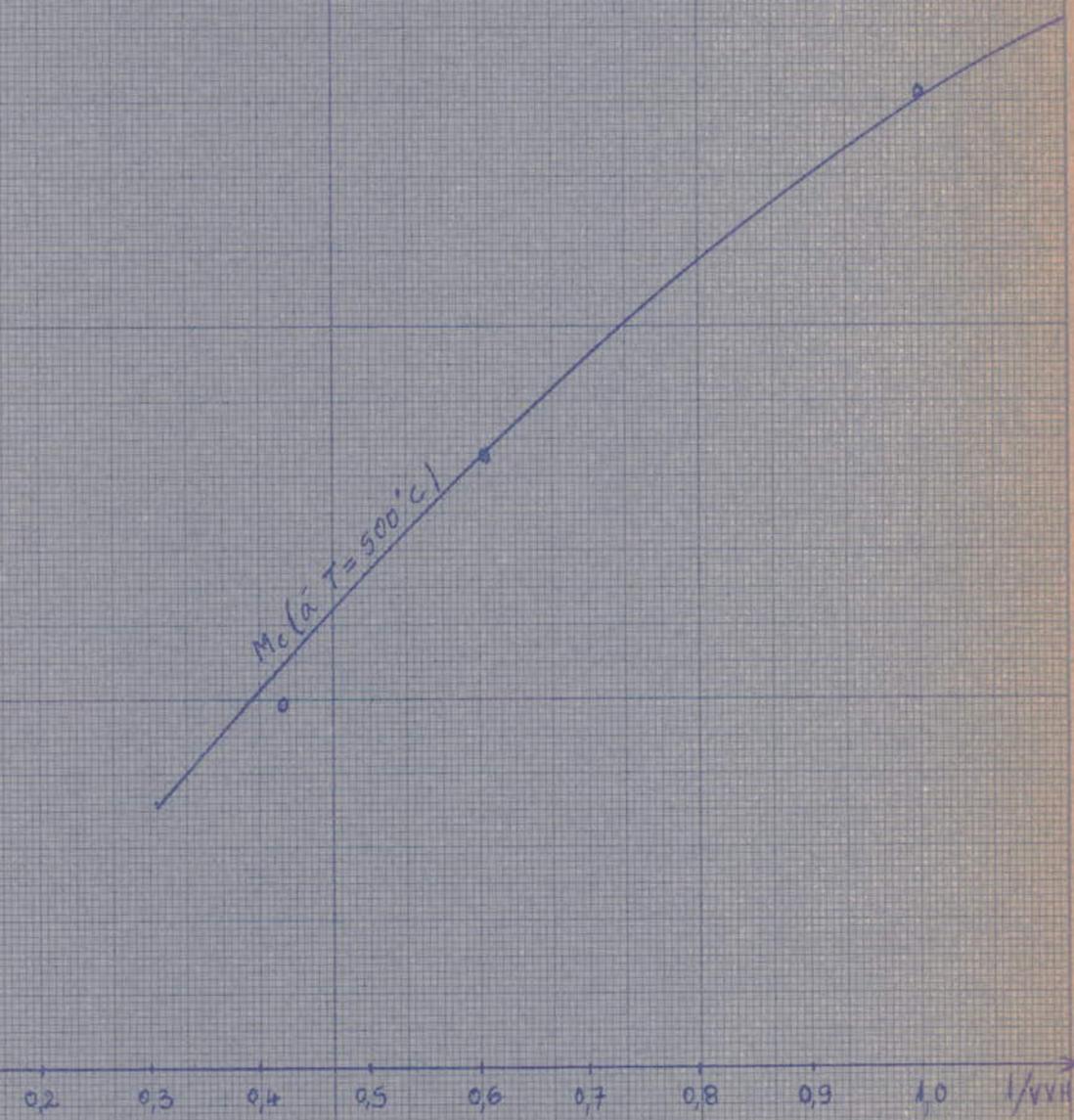
$M_{\text{coke}} \text{ (gr)}$

Représentation de  
 $M_c = f(1/VVH)$   
Dépôt de coke  
par 400ml de charge.

7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0  $1/VVH$

$M_c \text{ (à } T=500^\circ\text{C)}$



## SECTION CATALYSEUR

L'ampleur du travail à effectuer est bien grande et dépasserait le cadre d'un simple projet d'étude. C'est pourquoi la section catalytique ne sera abordée ici que sommairement.

Le catalyseur utilisé est du type silice-alumine, ce sont des billes de 1 à 4mm de diamètre.

Il est composé à 86%  $\text{SiO}_2$  et 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pour suivre son activité, nous avons imaginé l'expérience suivante: Le produit de cracking est découpé au cours du temps en 3 ou 4 tranches de même volume, et cela dans les mêmes conditions opératoires.

Ces différentes coupes sont alors soumises à l'analyse par le point d'aniline, car c'est une méthode meilleure à l'indice de réfraction et à la densité (qui traduisent de faibles variations ici.)

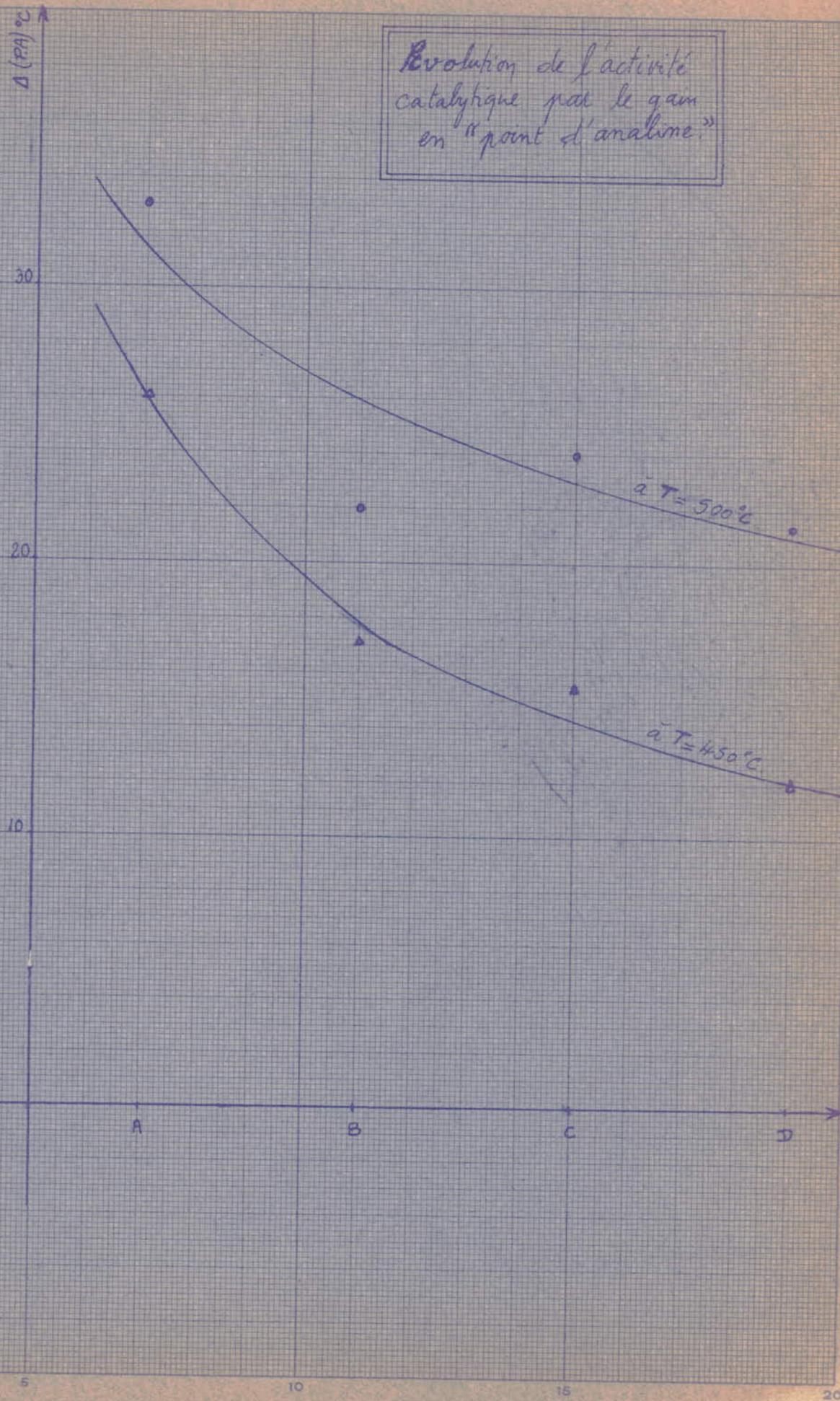
Nous appellerons ces coupes A, B, C, D et nous constatons que le point d'aniline augmente au cours du temps, c'est à dire avec la vie du catalyseur ?

VVH/T		A	B	C	D
2.4/450	P.A	62	71	72.5	76
2.4/450	$\Delta$ (PA)	26	17	15.5	12
2.4/500	P.A	55	66	64	66.5
2.4/500	$\Delta$ (PA)	33	22	24	21.5

Le gain est la différence en "point d'aniline" avec celui de la charge (88°C).

Graphiquement nous portons le gain  $\Delta$  (PA) en fonction des coupes volumiques A B C D recueillies au cours du temps.

Evolution de l'activité catalytique par le gain en "point d'analyse."



## IMPLANTATION DU CRACKING

Bien que notre but n'est pas de parvenir aux possibilités d'implantation du cracking en Algérie, il serait assez intéressant de donner une assise à cette étude.

Parmi tous les critères d'implantation, nous n'en avons retenu que deux à savoir une charge de qualité intéressante pour un cracking, et une quantité capable d'alimenter une unité.

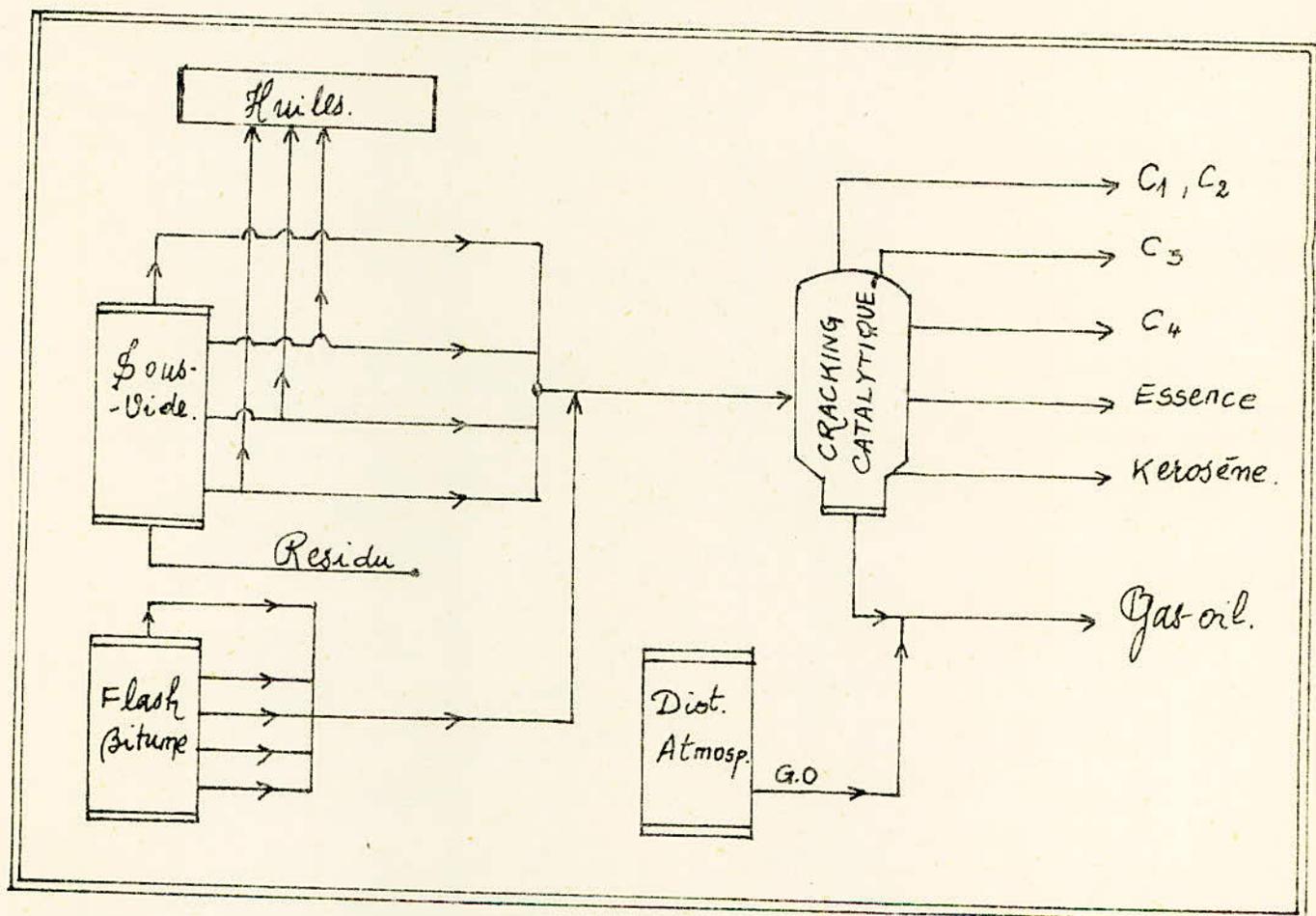
Dans le schéma d'implantation nous indiquons toutes les provenances en vue d'alimenter le cracking catalytique.

Nous savons qu'aujourd'hui les surplus de la sous-vide et du flash-bitume représentent environ 300.000 tonnes/an

En supposant que ce chiffre double dans cinq ans il serait alors possible de disposer de 600.000 tonnes, ce qui est très valable comme charge.

Nous joignons à cette proposition un tableau sur les capacités de quelques unités françaises.

\* Schema d'implantation possible.



Raffineries françaises.

tonnes/jour	Type.
3700	F.C.C. IV.
1500	F.C.C. IV.
2800	Fluide Kellogg.
2800	Fluide Kellogg.
1600	FCC IV.
1700	F.C.C. IV.
1500	T.C.C.
1600	T.C.C.
1050	Fluide U.O.P.

# Calcul Economique par puits de l'implantation.

Pour evaluer le surplus degage, nous optons pour les resultats obtenus a 500°C et pour une VVH = 1,0.  
Une conversion de 85% est adoptee.

Par reference au "Refinery operating costs" (W.L. NELSON) nous tirons l'estimation pour une installation de cracking.

Element	Operating Cost, cts per bbl (1956).
	Conversion 85%
Labor - Supervision	0.6 - 0.9
Labor - operating	3.5 - 5.3
Maintenance	4.9 - 7.9
Fuel - Air lift	5.6 - 19.2
Steam - Air lift	4.5 - 6.0
Cooling - Air lift	2.6
Power	4.2 - 5.5
Catalyst - Air lift	3.5
Total direct cost (probable est.)	33 - 43
Taxes.	8.8 - 13.8
Laboratory overhead	0.4 - 1.1
Royalties	0 - 5.0
Gas recovery plant	2.6 - 5.5
Other indirect costs	1.8
<b>Total cost</b>	<b>51 - 61. cts / bbl.</b>

Pour une charge de 600.000 puits 4,25 M de barils → 2,5 M. \$.

Element	Quantites Produites	Prix d'estimation	⊕	⊖
			M. \$	M. \$
Essence.	300.10 <sup>6</sup> litres.	14 cts par gallon.	11	
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	72.000 tonnes		0,26	
Kerosene.	80.000. litres	12 cts par gallon.	0,25	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	28.000. tonnes.			
Fuel	205.000 tonnes (205.10 <sup>6</sup> l)	4 \$ par barrel	6,2	
coke	11.000. tonnes.			

Charges	4,250 M. barils	2,5 \$/barrel	10,6	
			2,5	
<b>SURPLUS DEGAGE par l'implantation.</b>			<b>4,61</b>	

## CONCLUSION

1°/L'évolution de l'industrie du raffinage en Algérie se mesure à toutes les réalisations observées et projetées, tout particulièrement par l'implantation du complexe d'Arzew avec trois unités principales (huiles; bitumes, carburants énergétiques)

A partir de ce complexe il s'est dégagé en 1973 des surplus de distillats lourds :

-150.000 tonnes /an à partir de la distillation sous vide avec un point d'écoulement haut et employés comme fuel;

-150.000 tonnes/an à partir de l'unité de bitume alimentée en résidu d'IRAK . Cette quantité présente un point d'écoulement aussi haut et se trouve employée comme fuel.

Ces charges peuvent devenir plus profitables , par transformation en essence à nombre d'octane élevé et en gaz de cracking riches en oléfines <sup>et</sup> (iso-butane surtout ), bases fondamentales de la pétrochimie en vue de la fabrication des plastiques et caoutchoucs synthétiques et que l'Algérie a déjà entamée.

Après que la production des huiles lubrifiantes et bitumes double il est prévu que ces surplus atteindraient 600.000T/an.

Du fait que l'Algérie dispose du gaz naturel , préférable au fuel dans les applications domestiques et industrielles (chauffage de fours, centrales thermiques, industrie du verre, du ciment, boulangerie...) ces distillats restent disponibles en vue transformations à opérer.

2°/Au niveau mondial, le cracking catalytique prend la 2<sup>e</sup> place après les opérations de topping de brut.

Pour alimenter le cracking catalytique, on installe généralement des unités de préparations des charges (desasphaltage) (distillation sous vide) afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs. Mais cela n'est pas nécessaire en Algérie et c'est là un gros avantage. D'où un prix de revient plus bas. D'autant plus que les distillats lourds à partir des bruts Algériens sont caractérisés par des bas pourcentages en soufre et en conradson résidu.

Tout cela doit contribuer à les présenter comme une source d'alimentation intéressante pour le cracking.

3°/ Le but de ce projet est l'étude des caractéristiques des ces matières et les possibilités de les transformer en distillats légers et d'étudier les conditions opératoires, les rendements afin de comparer avec les résultats de l'industrie.

L'étude montre que les produits de la D./V. ont un point d'écoulement très haut du à leur grande composition enparaffines (66%) c'est à dire une alimentation des plus valables vue la meilleure prédisposition des parraffines à craquer.

Les résultats de notre travail montrent que les meilleures conditions opératoires auxquelles nous sommes parvenu sont:

T=500°C et une V.V.H=1-2;

le catalyseur étant un composé silice-allumine (12%allumine).

Sur la base de ces paramètres nous parvenons au bilan suivant:

CHARGE			600.000	
ESSENCE			230.000	
DISTILLAT 205-300			72.000	
RESIDU +300			185.000	
COKE			11.300	
GAZ		C <sub>1</sub>	9.6	
		C <sub>2</sub>	8.1	
		C <sub>2</sub>	11.1	
		C <sub>3</sub>	19.0	101.000
		C <sub>3</sub>	18.0	
		C <sub>4</sub>	27.4	
		C <sub>4</sub>	2.4	
		C <sub>4</sub>	1.6	
		C <sub>5</sub>	278	

A la suite de <sup>ce</sup> travail, nous avons effectué un calcul économique assez sommaire, lequel calcul a dégagé un surplus de 4,6 unités dans le cas d'une implantation de cracking.

4°/D'un autre point de vue il serait intéressant de tirer une conclusion sur l'influence de ces deux paramètres fondamentaux, température et V.VH.

A ce propos et si le but s'orientait sur une essence de très bonne qualité et en quantité maximale, cela nécessiterait de hautes températures et des temps de contact assez courts.

Pour que le cracking s'effectue de façon convenable malgré ce temps de contact restreint; il faudrait un catalyseur présentant une activité suffisante.

Et c'est en somme vers cet aspect que se tourne la recherche actuelle pour contourner l'ensemble des compromis.

## BIBLIOGRAPHIE

- Cours de M .BORHAM.Ph.Dr Exprt de l'UNESCO à l'ENPA  
Le pétrole .Raffinage et génie chimique . P WUITHIER  
Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne.  
J.WEISSMANN.  
Leçons sommaires sur l'industrie du pétrole t.I N.XAVIER  
Ptroleum engineering NELSON  
The science of petroleum DUNSTAN  
Catalysis EMMET.  
Chimie des hydrocarbures G.LEFEBVRE  
Technip .  
Advances in petroleum chemistry and refining(V5) KENNETH.A.KOBE  
and JOHN. J .KETTA  
1971 Annual BOOK of ASTM standards.

### Revue:

Hydrocarbon Processing N° (sept 72 et mai 73)

*Refinery Operating Costs*

W.L. NELSON.



