

Le craquage catalytique, unité clé d'une raffinerie

Michel Guisnet* professeur, Samuel Mignard** ingénieur de recherches

Summary : *Fluid catalytic cracking : process, catalyst and chemistry*

The catalytic cracking units and the operating of these autothermic reactor-regenerator systems are described. The role played by the various catalyst components : FAU zeolite, matrix, etc. is specified. The main reactions : C-C bond scission, hydrogen transfer, formation of the coke responsible for catalyst deactivation as well as their mechanism are presented.

Mots clés : *Craquage catalytique, procédé, catalyseur, mécanismes, coupure de liaisons C-C, transfert d'hydrogène, formation de coke.*

Key-words : *Fluid catalytic cracking (FCC), process, catalyst, mechanisms, C-C scission, hydrogen transfer, coke formation.*

Les besoins du marché en produits pétroliers ne peuvent être satisfaits sans transformation des distillats sous vide en fractions plus légères [1-7] (figure 1). Deux procédés catalytiques sont utilisés pour cette transformation :

- l'hydrocraquage dont l'objectif est d'obtenir des distillats moyens (kérosène + gasoil) fonctionne sous pression élevée d'hydrogène avec un catalyseur bifonctionnel (ex. : sulfures mixtes de NiMo, hydrodéshydrogénants, sur une zéolithe acide HFAU). Ceci permet d'obtenir des molécules de rapport H/C élevé satisfaisant les caractéristiques de combustion demandées.

- Le craquage encore appelé FCC (fluid catalytic cracking), qui vise à obtenir des produits légers (C_3 - C_4 et essence) de rapport H/C faible, utilise comme catalyseur une zéolithe acide du type FAU.

La plupart des raffineries sont équipées d'unités de craquage et cherchent à maximiser le rendement en essence (dont la demande reste aujourd'hui prépondérante) ou en oléfines légères. Les unités FCC, il en existe plus de 350 dans le monde, sont capables de traiter des quantités de charge très importantes, dépassant 6 millions de tonnes par an pour certaines d'entre elles [2]. D'une grande flexibilité, ces unités permettent la transformation de charges lourdes de qualités très diverses, choisies sur des critères économiques, en essence de bon indice d'octane ou en oléfines légères (C_3 - C_4).

On peut en effet changer aisément de catalyseur et donc choisir parmi le grand nombre de catalyseurs proposés par les fabricants (plus de 700), le mieux adapté à la charge à transformer et aux produits souhaités. Une des particularités de ce procédé est la production importante de « coke » qui reste bloqué sur le catalyseur : 5 à 6 % de la charge sont convertis en ces composés polyaromatiques lourds. Ce coke

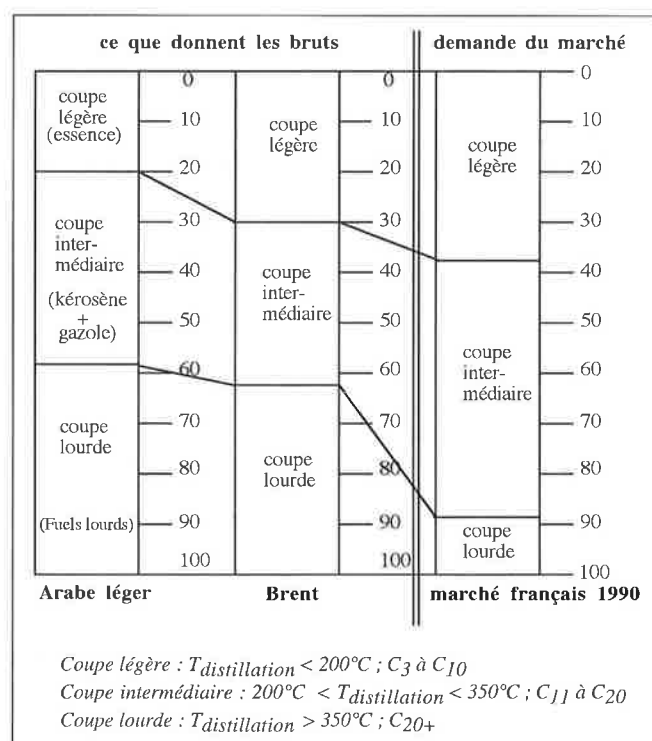


Figure 1 - Composition des pétroles et demande du marché en coupes pétrolières [1].

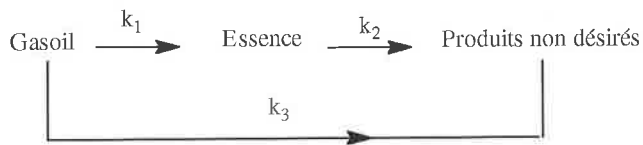
provoque une désactivation rapide du catalyseur, ce qui impose sa circulation en continu du réacteur au régénérateur et vice et versa. La régénération du catalyseur se fait par élimination du coke sous traitement oxydant à température élevée, les calories libérées par la combustion du coke permettant notamment d'apporter les calories nécessaires à la réaction endothermique de craquage : **l'unité de craquage est autothermique**. La régénération n'est pas totale, l'eau formée étant responsable d'une dégradation relativement importante de la charpente zéolithique. Un apport régulier de catalyseur frais doit donc être réalisé (1 400 tonnes par jour pour les 350 unités), ce qui fait du craquage catalytique le marché le plus important en catalyseur [2-7].

* Laboratoire de catalyse en chimie organique, UMR CNRS 6503, Faculté des sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. 05.49.45.39.05. Fax : 05.49.45.37.79. E-mail : michel.guisnet@campus.univ-poitiers.fr

** Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.63.11. Fax : 01.47.52.60.55. E-mail : samuel.mignard@ifp.fr

Depuis le lancement des unités FCC (1942), les catalyseurs ont connu une évolution considérable qui s'est traduite par une diminution très importante du rendement en coke, par une augmentation considérable de leur activité craquante, avec pour conséquence des modifications dans la conception des unités, en particulier le passage de réacteurs à lit fluidisé à des réacteurs à lit entraîné (riser ou élévateur). Pour être facilement transporté, le catalyseur se présente sous la forme de microsphères d'environ 60 μm de diamètre. Ses principaux composants sont une zéolithe acide de type faujasite (FAU) (5-40 %) associée à une matrice souvent active catalytiquement et à un liant. Une série d'additifs ont été développés servant à orienter la sélectivité du catalyseur (par exemple vers les oléfines légères), à limiter sa désactivation, à réduire les émissions polluantes, etc.

Le craquage catalytique des hydrocarbures se produit par un mécanisme acide avec participation d'intermédiaires carbocations. Comme on le verra plus loin, la chimie du craquage est très complexe faisant intervenir un très grand nombre de réactions. Le craquage catalytique peut cependant être présenté sous la forme du schéma cinétique simple développé par le groupe de Weekman [8, 9] où la charge (gasoil), l'essence le produit désiré et les produits non désirés (notamment les légers résultant d'un surcraquage) sont considérés comme s'ils étaient de simples composés.



L'unité de craquage catalytique (FCC) : un système autothermique, complexe mais flexible

Le diagramme simplifié d'une unité de craquage est montré dans la figure 2.

Le réacteur

Les réactions chimiques ont lieu essentiellement dans le riser (réacteur à flux ascendant). Bien que le mode d'écoulement du gaz et du catalyseur dans le riser soit complexe, on peut généralement assimiler le riser à un réacteur en écoulement piston [5]. Ce type d'écoulement est le mieux adapté à l'obtention d'une sélectivité élevée en essence (le produit intermédiaire dans le schéma de Weekman). Dans le bas du riser, la charge préchauffée à 200-300 °C est mélangée au catalyseur chaud (650-750 °C) provenant du régénérateur, ce qui donne une température de 560-600 °C. La vaporisation et le craquage de la charge provoquent une augmentation importante du volume ($\times 3$) qui, associée à l'introduction de vapeur d'eau, provoque une migration rapide du mélange catalyseur-hydrocarbures dans le riser (temps de contact de 1 à 4 s). La pression dans le riser est faible (2 à 3 bar absolus) et la température est comprise entre 560-600 °C à l'entrée et 490-540 °C en sortie par suite de l'endothermicité du craquage.

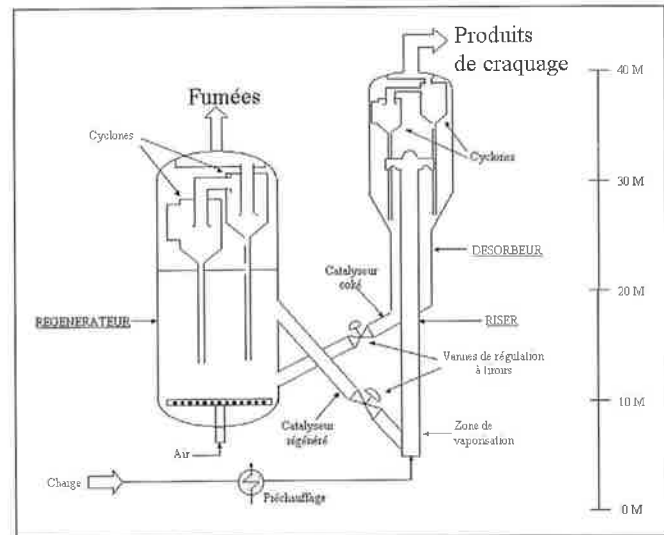
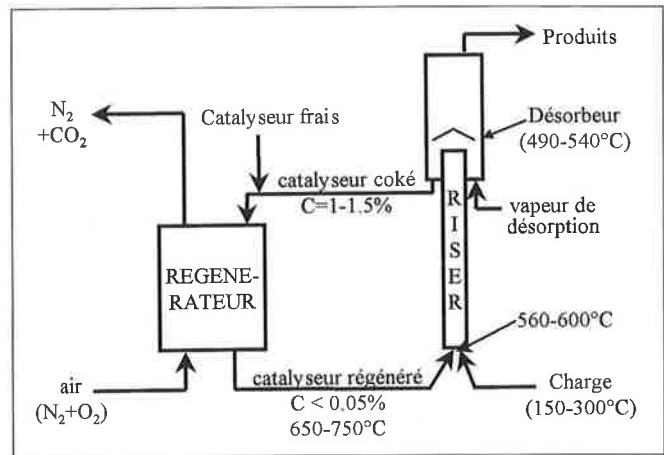


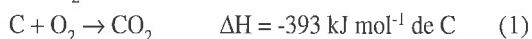
Figure 2 - Schéma d'une unité de FCC. A : version simplifiée - B : Exemple d'unité industrielle [1].

La séparation des produits

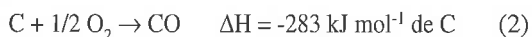
À la sortie du riser, sont installés des cyclones permettant la séparation du catalyseur et des gaz constitués des produits de craquage, des réactifs non transformés et de vapeur d'eau. Le catalyseur tombe dans le fond d'un désorbeur (stripper), d'où il est soutiré en continu pour être acheminé vers le régénérateur. Il existe donc en permanence un certain volume de catalyseur dont le niveau supérieur est maintenu constant à l'aide d'une vanne à tiroir située sur la ligne de transfert entre le réacteur et le régénérateur. Cette régulation de niveau est un des points clés du pilotage de l'unité de FCC. À la base du lit de catalyseur se trouve une rampe circulaire d'injection de vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau (2 à 4 % poids de la charge) est destinée à désorber la plus grande quantité possible des hydrocarbures fixés sur le catalyseur. Cette étape de désorption est très importante car elle détermine la teneur en coke, élément essentiel de l'équilibre thermique de l'unité de craquage. Le temps de résidence du catalyseur, donc le temps de contact catalyseur-produits étant relativement long (90 à 200 s) et la température élevée (490-540 °C), les produits subissent une évolution non négligeable : diminution de la teneur en alcènes notamment, formation d'un coke plus polyaromatique, etc.

La régénération

Le catalyseur acheminé du désorbeur au régénérateur par simple gravité a une teneur en coke d'environ 1 %, celui-ci ayant un rapport atomique H/C \leq 0,4. La combustion du coke réalisée sous air débute par les atomes d'hydrogène avec production d'eau, le carbone pouvant quant à lui être transformé en CO₂ :



ou en CO



Une quantité importante de chaleur est donc perdue lorsque la combustion du coke n'est pas complète (participation de la réaction 2). Dans le cas des charges classiques, une combustion complète est recherchée car elle permet une maîtrise parfaite de l'énergie libérée. Ce n'est toutefois plus le cas lorsque des résidus sous vide sont inclus dans la charge car le rendement en coke est alors très élevé. Pour maintenir une flexibilité suffisante dans la conduite des unités, diverses solutions ont été trouvées : régénération en deux étapes ou introduction de réfrigérants dans le régénérateur [2, 3]. Les conditions classiques de fonctionnement d'un régénérateur sont : température comprise entre 680 et 760 °C, temps de séjour du catalyseur de 5 à 10 minutes.

L'équilibre thermique du FCC, base de son fonctionnement

L'autonomie thermique est un des principes de base du fonctionnement des unités FCC. La chaleur libérée par combustion du coke doit donc permettre non seulement de compenser les calories consommées par craquage, mais aussi les pertes thermiques du réacteur et du régénérateur, la vaporisation de l'alimentation (chaleur transportée par le catalyseur du régénérateur au riser), la production de la vapeur nécessaire à la dispersion de la charge, à la désorption, etc. [3]. La teneur en coke du catalyseur en entrée de régénération est donc déterminante pour l'équilibre thermique de l'unité. Cette teneur est maintenue à la valeur souhaitée (1-1,5 % poids) par un ajustement du rapport catalyseur/charge à l'entrée du riser. Par exemple, si l'énergie de combustion du coke est insuffisante, la température du catalyseur régénéré sera trop basse avec pour conséquence une diminution de la température du mélange catalyseur-charge dans le riser donc de la conversion. La quantité de coke formée va décroître, accélérant la chute de température du catalyseur régénéré, etc., ce qui pourrait aller jusqu'à l'arrêt total de l'unité. La parade consiste à augmenter le débit du catalyseur donc l'énergie apportée au riser et le rapport catalyseur/charge. Ceci a pour effet d'augmenter la conversion (et l'énergie consommée par le craquage) mais aussi la teneur en coke du catalyseur avec pour conséquence une augmentation de température du catalyseur régénéré. Si celle-ci devient trop élevée, il faudra cette fois diminuer le débit de catalyseur. Ainsi, de proche en proche, on arrivera à un équilibre entre énergie consommée et énergie produite.

Il faut toutefois noter que l'augmentation du rapport catalyseur/charge modifie la sélectivité du craquage (augmentation du rendement en gaz, etc.) et bute rapidement sur les contraintes industrielles. L'un des deux goulots d'étranglement

les plus importants des unités de FCC est en effet la capacité du compresseur des gaz craqués, l'autre étant celle du compresseur d'air (appelée soufflante d'air) alimentant le régénérateur. Le premier sert à comprimer les produits gazeux issus du désorbeur et à les liquéfier pour permettre leur distillation, le second à alimenter le régénérateur par l'air nécessaire à la combustion du coke. Ces machines tournantes de capacité élevée étant très coûteuses, elles sont toujours utilisées au voisinage de leur capacité nominale ; il y a donc très peu de souplesse de fonctionnement.

Soutirage et ajout de catalyseur

Les conditions sévères de réaction et surtout de régénération provoquent un vieillissement rapide du catalyseur de FCC. Par ailleurs, les chocs entre grains et contre les parois du riser, du désorbeur ou du régénérateur provoquent une dégradation mécanique du catalyseur, les « fines » formées étant éliminées avec les produits de réaction ou les fumées du régénérateur. Pour maintenir le niveau de conversion constant, du catalyseur frais est introduit régulièrement en amont du régénérateur (1 à 10 tonnes par jour et par unité, ce qui correspond à 2-3 % du catalyseur dans l'unité), une fraction du catalyseur étant soutirée en sortie du régénérateur. L'introduction en amont du régénérateur fait que le catalyseur frais subit, avant de participer au craquage, un traitement hydrothermal sévère qui « calme » son activité. On notera par ailleurs que l'ajout continu de catalyseur frais permet le changement de catalyseur (en 30-40 jours) donc son choix en fonction de la charge traitée et des produits souhaités.

Influence de la nature de la charge sur les produits formés

Le *tableau I* permet de comparer la conversion et les distributions de produits obtenus par craquage de trois charges

Tableau I - Influence de la nature de la charge sur la conversion et la distribution des produits [31].

		Paraffinique	Naphthénique	Aromatique
Caractéristiques de la charge				
Densité		0,855	0,893	0,934
Soufre (% poids)		0,13	0,4	0,9
Azote (% poids)		0,04	0,10	0,35
Fraction distillée	10 %	353°C	304°C	360°C
	50 %	443°C	432°C	440°C
	90 %	538°C	540°C	510°C
Rendements				
Conversion		93,0	85,0	70,0
H ₂ S (% poids)		0,1	0,2	0,4
Gaz secs (% poids)		2,5	2,8	3,0
LPG (% volume)		34,5	27,5	24,3
Essence (% volume)		73,0	70,0	54,2
Gazole (% volume)		5,0	10,0	20,0
Résidu (% volume)		2,0	5,0	10,0
Coke (% poids)		4,8	5,4	6,3

Gaz secs : (H₂, C₁, C₂) ; LPG : gas liquéfiés (propane, butane).

différentes respectivement paraffinique (P), naphtéinique (N) et aromatique (A). La différence de nature de ces charges est notamment démontrée par la différence de leur densité ; leurs teneurs en soufre et azote sont également très différentes. En revanche, les courbes de distillation sont assez proches. Le rendement en coke (conversion de la charge en coke) passe de 4,8 % (P) à 5,4 % (N) et 6,3 % (A) et comme la conduite d'une unité FCC est déterminée par la teneur en coke du catalyseur, la conversion sera d'autant moins poussée que le rendement en coke est plus élevé : 93 % (P), 85 % (N) et 70 % (A). Avec les charges paraffinique et naphtéinique, le rendement en essence est beaucoup plus élevé qu'avec la charge aromatique qui donne une fraction importante de lourds (LCO et résidu).

Les catalyseurs de FCC : des formulations en évolution permanente

Les catalyseurs de craquage se présentent sous la forme de microsphères de 60 µm de diamètre contenant une zéolithe de type FAU (faujasite) encore appelée zéolithe Y, enrobée dans une matrice constituée d'une fraction non zéolithique catalytiquement active, d'un diluant de type kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des divers éléments.

Les fabricants de catalyseurs ont par ailleurs développé une série d'« additifs » permettant d'augmenter l'indice d'octane de l'essence et la formation d'oléfines légères (zéolithe MFI ou ZSM5), de craquer sélectivement les lourds, de passiver les poisons métalliques, nickel et vanadium, présents dans les charges, d'obtenir une combustion totale du coke (en CO₂), de réduire les émissions de SO₂. Ces « additifs » sont introduits dans le catalyseur lors de la préparation ou disponibles séparément sous la forme de microsphères compatibles avec le catalyseur [2, 3].

Zéolithe FAU

La forme acide de la zéolithe Y utilisée en craquage résulte du traitement de la zéolithe sodique obtenue par synthèse hydrothermale (formule de maille Na₅₈Al₅₈Si₁₃₄O₃₈₄·240 H₂O) : les cations sodium sont échangés par des cations de terres rares (RE³⁺), par des protons (via des cations NH₄⁺) ou par les deux ; des atomes d'aluminium sont extraits de la charpente et remplacés par des atomes de silicium.

La structure poreuse de la zéolithe FAU comprend des supercages (cages α) de 13 Å de diamètre connectées à quatre autres supercages par des fenêtres circulaires d'environ 7,4 Å de diamètre. Au contraire des cages sodalites (cages β) et des prismes hexagonaux (figure 3), d'ouverture étroite, ces supercages sont donc accessibles à de nombreuses molécules organiques. La surface externe des cristallites de zéolithe est négligeable par rapport à la surface des pores (< 2 %), ce qui fait que l'essentiel des réactions se produisent sur les sites acides des supercages. Ces supercages peuvent donc être considérées comme de véritables **microréacteurs**. Notons cependant que les sites externes peuvent, avec ceux de la matrice, jouer un rôle important dans la conversion des molécules les plus lourdes de la charge, celles-ci ne pouvant accéder aux sites internes.

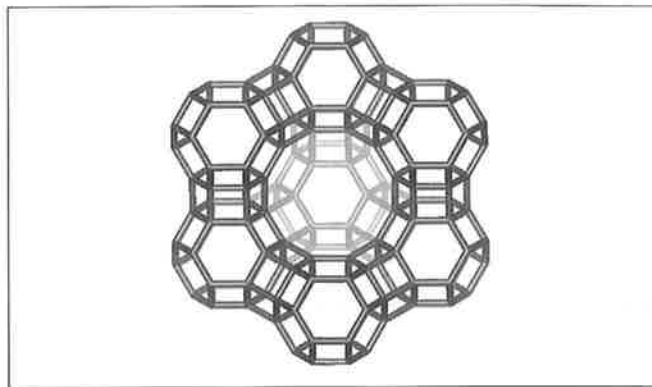
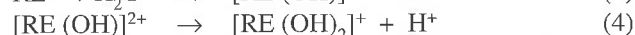


Figure 3 - Structure poreuse de la Faujasite (Y).

Le nombre total de sites acides protoniques (qui sont considérés comme les sites actifs) est dans le cas des zéolithes protoniques égal au nombre d'atomes d'aluminium de la charpente zéolithique (remarquons qu'une partie d'entre eux, situés dans les cages sodalites, ne sont pas accessibles aux molécules de réactifs). Plus le rapport Si/Al de charpente est élevé, plus la densité des sites acides sera faible. Toutefois, la force acide augmente avec Si/Al, devenant maximale lorsque les sites protoniques sont isolés [12, 13]. Les espèces aluminiques extra-réseau très diverses formées dans les pores des zéolithes au cours de la désaluminisation de la charpente (généralement réalisée par traitement à la vapeur d'eau) peuvent affecter notablement l'acidité protonique accessible : les espèces cationiques prennent la place des protons, diminuant leur densité ; l'interaction d'espèces non polymériques avec les sites protoniques de charpente exalte leur force acide ; les espèces polymériques peuvent bloquer l'accès des molécules de réactifs aux centres protoniques [10].

Les zéolithes échangées aux terres rares (REY) présentent également des sites protoniques [14]. Ces sites, responsables de leur activité craquante, résultent de l'hydrolyse partielle des cations trivalents de terres rares dont la charge est imparfaitement neutralisée.



Le rapport Si/Al de charpente et la présence de terres rares ont une influence déterminante sur le rendement en essence et sur son indice d'octane [2, 3]. Plus Si/Al est élevé, ou encore comme cela est utilisé industriellement, plus le paramètre a_0 de la maille élémentaire cubique est petit, plus le rendement en essence sera faible (craquage en oléfines légères favorisé) mais son indice d'octane recherche élevé (augmentation de l'oléfinicité) et la formation de coke limitée. L'augmentation de la teneur en terres rares a un effet exactement inverse sur le rendement en essence et l'indice d'octane. C'est pourquoi les zéolithes aux terres rares utilisées pendant de nombreuses années afin de favoriser la production d'essence sont maintenant remplacées par des zéolithes désaluminées, l'accent étant mis sur l'indice d'octane. Ces deux types de zéolithe possédant une bonne stabilité hydrothermale résisteront bien au traitement sévère qui leur est imposé lors de la régénération.

La régénération est en effet réalisée à température très élevée et la combustion du coke amène le dégagement de

vapeur d'eau. Ces conditions provoquent une élimination d'aluminium de la charpente avec formation de nids hydroxyles et d'espèces aluminiques extra-réseau. Par la suite, deux phénomènes peuvent se produire : effondrement de la charpente au niveau de nids hydroxyles voisins et insertion de silicium avec par conséquent cicatrisation de la charpente (figure 4). Ces réactions qui se produisent de façon contrôlée lors de la désaluminisation provoquée des zéolithes par traitement hydrothermal (steaming) diminuent de façon très importante l'activité des catalyseurs et modifient leur sélectivité. Plus la température et la concentration en eau sont élevées, plus ces effets sont prononcés [10].

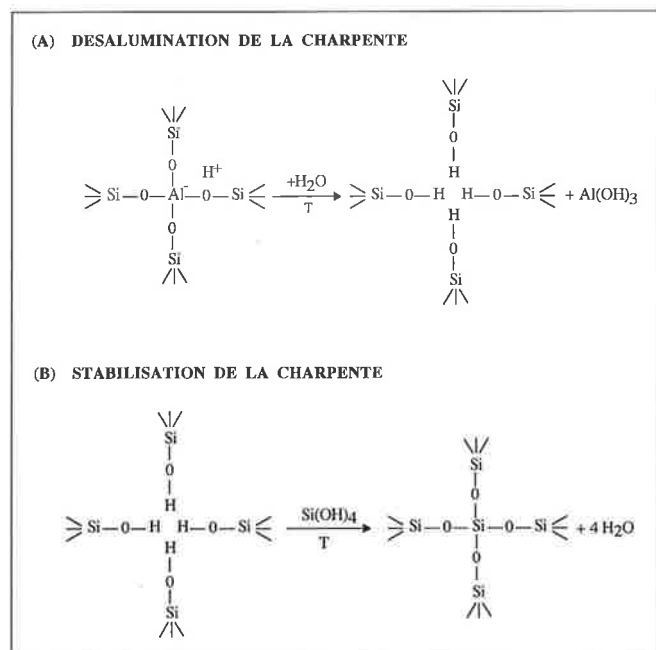


Figure 4 - Mécanisme de désaluminisation et stabilisation par traitement hydrothermal de la charpente de la zéolithe Y protonique.

Matrice

Si la matrice peut jouer un rôle catalytique important, elle doit tout d'abord remplir diverses fonctions physiques :

- i) elle permet de diluer les particules de zéolithe dans des particules de taille et de forme convenables pour la fluidisation ;
- ii) elle apporte la résistance à l'attrition nécessaire ;
- iii) elle agit comme transporteur de chaleur entre régénérateur et réacteur ;
- iv) elle permet (ou interdit) la diffusion des molécules de réactif vers les pores des zéolithes.

Certains éléments introduits dans la matrice peuvent en outre donner au catalyseur une tolérance aux poisons métalliques sodium, nickel et vanadium. Dans le cas du nickel, une alumine ou une silice alumine à larges pores (> 30 nm de diamètre) est introduite ; la dispersion du nickel sur cette matrice est très faible donc son activité déshydrogénante limitée. Dans le cas du vanadium, des ajouts de composés basiques tels que les oxydes de terres rares forment des vanadates stables, limitant la destruction de la zéolithe catalysée par le vanadium [2, 3].

La fraction catalytiquement active de la matrice est généralement constituée d'alumine ou de silice alumine mésoporeuses (> 10 nm de diamètre) présentant une acidité faible. Ces mésopores permettent la circulation des molécules les plus lourdes non asphalténiques et leur craquage sur les sites acides. La teneur en composants actifs doit être très soigneusement choisie, une teneur trop élevée pouvant conduire à une augmentation de la production de coke et de gaz.

Les additifs. Vers plus d'octane et moins de rejets polluants

Amélioration de l'indice d'octane

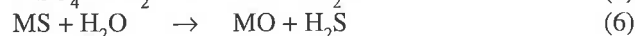
Le concept de base est d'utiliser la propriété qu'ont les zéolithes de taille de pore intermédiaire, telles que la zéolithe MFI (ZSM5), de ne laisser accéder à leurs sites acides internes que des molécules peu encombrées (sélectivité de forme par exclusion de réactifs) [15] : ainsi l'introduction de zéolithe MFI dans le catalyseur de craquage ou son ajout provoquent un craquage préférentiel des molécules de n-alcanes et n-alcènes de faible indice d'octane donc l'amélioration de l'indice d'octane de l'essence résiduelle. Par exemple, l'introduction de 3 % de zéolithe ZSM5 dans un catalyseur de FCC peut à isoconversion de la charge (ex. 70 %) provoquer une augmentation importante des indices d'octane recherche (de 96 à 100) et moteur (de 82,5 à 86) [3]. Le rendement en essence est évidemment diminué et ceci au profit du propène et des butènes qui peuvent être utilisés pour la production d'alkylats ou d'éthers.

Oxydation totale de CO

La combustion de CO est catalysée par des métaux nobles utilisés à raison de 1 ppm poids du catalyseur de FCC. L'intérêt de ces promoteurs est d'éliminer les émissions de CO, d'augmenter la production de chaleur et ainsi d'améliorer l'équilibre thermique.

Réduction des émissions de SO_x

Jusqu'à 50 % du soufre de la charge peut se retrouver dans le coke du catalyseur à l'entrée du régénérateur. La sévèrisation des règles de protection de l'environnement exige de réduire les émissions de SO_x du régénérateur. De nombreux oxydes métalliques permettent cette réduction, le plus efficace étant actuellement un spinelle aluminium magnésium. Dans le régénérateur, SO₂ transformé en SO₃ forme un sulfate avec l'oxyde métallique ; ce sulfate subit par la suite une réduction par l'hydrogène puis une hydrolyse dans le désorbeur avec régénération de l'oxyde métallique [2, 3] :



Passivation du nickel et du vanadium

Ces métaux présents dans les charges lourdes se déposent sur le catalyseur provoquant de graves problèmes [2, 3]. Le nickel catalyse des réactions de déshydrogénation augmentant les rendements en coke et en gaz aux dépens de la pro-

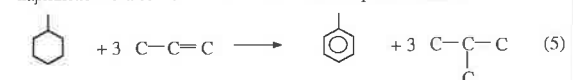
duction d'essence. Le vanadium provoque une dégradation de la charpente zéolithique donc une diminution de l'activité catalytique. La méthode la plus courante de passivation du nickel est d'introduire dans l'alimentation des composés à base d'antimoine (solubles dans les hydrocarbures) qui forment un complexe superficiel avec le nickel amenant sa désactivation. Des composés à base de bismuth moins toxiques que l'antimoine ont été récemment développés. De la même manière, des composés à base d'étain ajoutés à la charge permettent de réduire mais de façon limitée (30 % environ) l'effet nocif du vanadium. Ces méthodes de passivation viennent en complément de celles basées sur l'introduction de divers composés dans la matrice du catalyseur de FCC (cf. paragraphe Matrice).

La chimie du craquage catalytique : un nombre incalculable d'étapes interconnectées

Les réactions de craquage (coupure de liaisons C-C) sont endothermiques, donc thermodynamiquement favorisées à température élevée. Ces réactions de craquage sont accompagnées de diverses autres réactions (tableau II), notamment le **transfert d'hydrogène** qui joue un rôle essentiel dans la distribution des produits de craquage et dans la formation de coke responsable de la désactivation. Le principal constituant des catalyseurs de craquage étant une faujasite acide, ces réactions se produisent par l'intermédiaire de carbocations. Notons toutefois qu'un mécanisme radicalaire peut jouer un rôle dans la formation de certains produits (ex. méthane) et que les métaux (Ni notamment) déposés sur les catalyseurs de craquage peuvent catalyser diverses réactions (déshydrogénation, hydrogénolyse, etc.) avec pour conséquence une production plus importante de gaz (H₂, C₁, C₂) et de coke.

Tableau II - Principales réactions du craquage catalytique.

Craquage*	
- Alcanes	→ alcènes + alcanes
C_nH_{2n+2}	→ $C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$ $n = m + p$ (1)
- Alcènes	→ 2 alcènes
C_nH_{2n}	→ $C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ $n = m + p$ (2)
- Naphthènes	→ [diènes] → 2 alcènes non observé
C_nH_{2n}	→ $C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ $n = m + p$ (3)
- Alkylaromatiques	→ aromatiques + alcènes
$A_zC_nH_{2n+1}$	→ $A_zH + C_nH_{2n}$ (4)

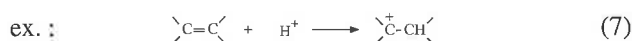
Autres réactions	
• Transfert d'hydrogène	
naphthène + 3 alcènes	→ aromatique + 3 alcanes
ex. :	 (5)
précurseur de coke + alcène	→ coke + alcanes (6)
• Formation de « coke » via des étapes de condensation (inverses de 2, 4), de cyclisation, de transfert d'hydrogène (6).	

* Le craquage peut se faire en diverses positions, les produits formés peuvent à leur tour se craquer.

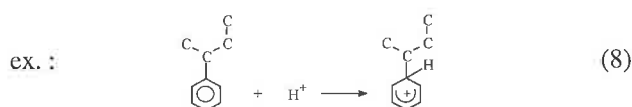
Nous nous limiterons ici à une description succincte des mécanismes de réaction, en essayant de montrer comment les caractéristiques des catalyseurs de craquage (acidité, porosité) déterminent leur activité, stabilité et sélectivité. Les nombreuses revues publiées sur le sujet [5, 6, 16-18] pourront être consultées pour une compréhension plus complète du domaine.

Formation des carbocations

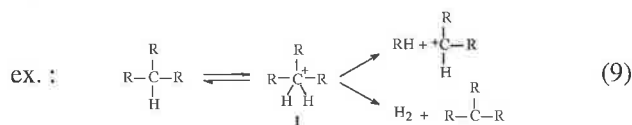
La formation de carbocations est la première étape d'une réaction de craquage. Les réactifs basiques du type alcène et aromatique s'adsorbent sur les sites protoniques sous la forme d'ions carbénium :



ou d'ions arénium :



Pour les alcanes et naphthènes saturés, la protonation est plus difficile. Haag et Dessau [19] ont toutefois montré que celle-ci était possible sur les zéolithes acides :



En craquage d'alcanes purs, ce mécanisme monomoléculaire via des ions carbonium (carbocations pentacoordinés tels que I) est favorisé à température élevée, faible pression d'alcane et faible conversion. Il joue un rôle beaucoup plus important sur HZSM5 que sur HFAU ou sur silice alumine amorphe. Ce mécanisme ne joue souvent qu'un rôle secondaire dans le FCC, les alcanes étant activés par transfert d'ion hydruure à des ions carbénium existant dans le milieu R⁺ (provenant par exemple des réactions 7 et 8) :



Le craquage se produirait donc par un mécanisme en chaîne par l'intermédiaire d'ions carbénium (figure 5). Il faut toutefois remarquer que le transfert d'hydruure fait intervenir un état de transition bimoléculaire qui ne pourra se former aisément que dans des pores suffisamment larges. Ceci explique pourquoi le mécanisme monomoléculaire par ions carbonium est prédominant dans le cas de la zéolithe HZSM5 (taille des intersections de canaux d'environ 8,5 Å de diamètre) alors que c'est le mécanisme en chaîne dans le cas de la zéolithe HFAU (supercages de 13 Å de diamètre) [19].

Coupage des liaisons C-C

En dehors de la désalkylation des aromatiques, on peut admettre que les coupures de liaison C-C intervenant sur la faujasite au cours du FCC se font uniquement par β scission

demanderait deux sites acides pour sa catalyse [22, 23], augmente fortement avec la densité des centres acides de zéolithes HFAU [3, 10, 22-26] ;

- à une plus grande concentration des réactifs dans les supercages de la zéolithe FAU (effet de concentration [5, 27]). Cette concentration plus élevée a un effet positif plus marqué sur la vitesse de la réaction bimoléculaire de transfert d'hydrogène que sur la vitesse de la réaction monomoléculaire de β scission.

La sévèrisation des règles concernant l'environnement : interdiction d'ajouts plombés à l'essence pour augmenter l'indice d'octane, diminution de la teneur en aromatiques, etc., a amené les raffineurs à utiliser des catalyseurs de craquage (et des conditions opératoires) conduisant à des essences d'indice d'octane élevé et à des oléfines légères C_3 - C_4 , elles-mêmes aisément transformables par alkylation ou éthérisation en coupes essence d'indice d'octane élevé [2-4]. Pour obtenir de meilleurs indices d'octane, les catalyseurs de craquage comportent :

- i) des zéolithes FAU de rapport Si/Al élevé pour lesquelles le rapport des vitesses de transfert et de craquage (TH/C) est faible ;

- ii) des additifs à base de zéolithe MFI (ZSM5) qui craquent préférentiellement les n-alcane et n-alcènes de faible indice d'octane (cf. paragraphe Amélioration de l'indice d'octane).

Formation de coke

Le dépôt de coke sur le catalyseur provoque sa désactivation nécessitant des régénérations fréquentes. Toutefois, comme nous l'avons souligné au début, cette formation de coke est un élément clé du fonctionnement des unités FCC : la chaleur libérée par sa combustion permet de compenser l'endothermicité du craquage. 4 types de coke sont associés au craquage catalytique [2] :

- le carbone Conradson provenant directement du dépôt sur le catalyseur de constituants très lourds de la charge (typiquement moins de 5 % du coke total),

- le coke de contamination produit par les métaux (Ni en particulier) déposé sur le catalyseur pendant le craquage,

- les produits non éliminés du catalyseur au cours du traitement de désorption ; les améliorations apportées au procédé et au catalyseur (porosité) ont permis de réduire considérablement ce type de coke,

- le coke catalytique (majoritaire), formé au cours du craquage, qu'il est évidemment très important de minimiser.

Le remplacement dans les catalyseurs de FCC des silices alumines par des zéolithes s'est traduit par une diminution notable de la sélectivité en coke. Ainsi, pour une conversion globale de 35,6 % d'une charge légère, un rendement en coke de 1,4-2,2 % est trouvé pour des catalyseurs zéolithiques contre 4,3 % pour des catalyseurs silice alumine. La différence est un peu moins marquée pour des charges lourdes [5].

Des progrès importants ont été accomplis au cours des dernières années dans la connaissance des modes de formation du coke et de désactivation des catalyseurs zéolithiques. Notons toutefois que la grande majorité des études sont réali-

sées en transformation d'hydrocarbures purs, et non de charges complexes, sur des zéolithes, et non pas sur des catalyseurs de craquage. Les conclusions générales suivantes [28-30] s'appliquent cependant aux catalyseurs de FCC :

1. La formation de coke nécessite des étapes chimiques mais aussi la rétention des précurseurs sur le catalyseur. C'est pourquoi le coke catalytique se forme essentiellement dans les pores des zéolithes (rétention plus facile dans les supercages de FAU que sur la surface externe), même si au cours de leur croissance, les molécules de coke peuvent déborder sur la surface externe des cristallites de zéolithe.

2. Les molécules de coke résultent : i) d'une série d'étapes successives d'alkylation, cyclisation, transfert d'hydrogène etc. ou/et ii) du couplage déshydrogénant de molécules (poly)aromatiques situées dans des supercages adjacentes. La coexistence de ces deux modes de croissance des molécules de coke permet d'expliquer que les principaux précurseurs de coke sont les alcènes, impliqués dans le premier mode et les polyaromatiques (hydrocarbonés, azotés, etc.), impliqués dans le second.

3. Les réactions impliquées dans la formation de coke sont catalysées par les sites acides de Brønsted. Plus ces sites sont forts et leur concentration élevée, plus la formation de coke est rapide et importante.

4. La plupart des réactions impliquées dans la formation des molécules de coke étant bimoléculaires, la concentration élevée des réactifs dans les pores étroits des zéolithes favorise la formation de coke. Toutefois, cet effet de la structure poreuse est heureusement largement compensé par les limitations stériques qu'exercent les parois des pores sur la formation des molécules encombrées. Ces limitations stériques permettent d'expliquer pourquoi la sélectivité en coke des catalyseurs zéolithiques est plus faible que celle des catalyseurs à base de silice alumine.

5. Les molécules de coke provoquent tout d'abord une désactivation des sites acides des supercages dans lesquelles elles sont localisées, cette désactivation étant due à l'empoisonnement des sites ou au blocage de leur accès par les réactifs. Toutefois, quand la teneur en coke augmente, un blocage de l'accès des réactifs à des sites acides localisés dans des supercages ne contenant pas de molécules de coke peut se produire.

Conclusion

Cette brève présentation du craquage catalytique démontre que ce domaine est, depuis le lancement des premières unités en 1942, en évolution constante. Si le remplacement des catalyseurs silice alumine par des catalyseurs zéolithiques s'est traduit par un véritable bouleversement, les nombreuses améliorations apportées aux formulations catalytiques (zéolithe, matrice, additifs) qui ont suivi, ont amené des progrès importants :

- Flexibilité plus grande : possibilité de traiter des charges très diverses y compris avec des résidus sous vide et d'orienter le craquage vers des essences d'indice d'octane élevé et vers des oléfines légères.

- Rejets polluants (CO , SO_x , etc.) plus limités.

Cette évolution constante des catalyseurs et du procédé ne devrait pas s'interrompre, des progrès significatifs pouvant encore être espérés dans la stabilité des catalyseurs, leur meilleure adaptation à la charge traitée et aux produits souhaités, la limitation des rejets polluants, la régénération des catalyseurs etc.

Remerciements

Jean-Luc Duplan (IFP, Solaize) est vivement remercié pour les informations techniques communiquées aux auteurs au cours de diverses discussions.

Références

- [1] Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.
- [2] Von Ballmoss R., Harris D.H., Magee J.S., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, édité par G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley C.H., **1997**, 4, p. 1955.
- [3] Biswas J., Maxwell J.E., *Appl. Catal.*, **1990**, 63, p. 197.
- [4] Maxwell I.E., Stork W.H., *Introduction to zeolite science and practice*, édité par H. van Bekkum R., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 58, p. 571.
- [5] Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., *Chemistry of Catalytic Processes*, Mc Graw-Hill, New York, **1979**, Ch. 1, p. 1.
- [6] Magee J.S., Mitchell M.M., *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76, Elsevier, Amsterdam, **1993** (605 p.).
- [7] Decroocq D., *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, Technip, Paris, **1984** (157 p.).
- [8] Weekman V.W., Jr., *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.*, **1968**, 7, p. 90.
- [9] Voltz, S.E., Nace, D.M., Weekman V.W., Jr., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Rev.*, **1971**, 10, p. 538.
- [10] Scherzer J., *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*, *Chemical Industries* 42, M. Dekker Inc., New-York and Basel, **1990** (249 p.).
- [11] Sztostak R., *Introduction to zeolite science and practice*, édité par H. van Bekkum R., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 58, p. 153.
- [12] Rabo J.A., Gajda G.J., *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, édité par D. Barthomeuf, E.G. Derouane et W. Hölderich, *NATO ASI Series B : Physics* Plenum Press, New York and London, **1989**, 221, p. 273.
- [13] Barthomeuf D., *Mat. Chem. Phys.*, **1987**, 39, p. 92.
- [14] Ward J.W., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, édité par J.A. Rabo, *ACS Monograph*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1976**, 171, p. 118.
- [15] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, *Chemical Industries* 36, M. Dekker Inc., New York and Basel, **1989**, (303 p.).
- [16] Jacobs P.A. and Martens J.A., *Introduction to zeolite science and practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, édité par H. van Bekkum R., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 58, p. 445.
- [17] Poutsma M.L., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, édité par J.A. Rabo, ACS Monograph, American Chemical Society, Washington, D.C., **1976**, 171, p. 437.
- [18] Wojciechowski B.W., Corma A., *Catalytic cracking catalysts, chemistry and kinetics*, *Chemical Industries* 25, M. Dekker Inc., New York and Basel, **1986** (353 p.).
- [19] Haag W.O. and Dessau R.M., *Proceed. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, **1984**, 2, p. 305.
- [20] Alvarez F., Ribeiro F.R., Pérot G., Thomazeau C., Guisnet M., *J. Catal.*, **1996**, 162, p. 179.
- [21] Weisz P.B., *Chemtech*, **1973**, p. 498.
- [22] Pine L.A., Maker P.J., Watcher W.A., *J. Catal.*, **1984**, 85, p. 466.
- [23] Giannetto G., Sansare S., Guisnet M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, p. 1302.
- [24] Guisnet M., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, p. 392.
- [25] Corma A., *Zeolites : Facts, Figures, Future*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 49A, p. 49.
- [26] Jacquinet E., Raatz F., Macedo A., Marcilly C., *Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 46, p. 115.
- [27] Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974** (771 p.).
- [28] Guisnet M., Magnoux P., *Catalysis Today*, **1997**, 36, p. 477.
- [29] Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Catalyst Deactivation*, **1997**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 111, p. 1.
- [30] Guisnet M., Magnoux P., Moljord K., *Deactivation and testing of hydrocarbon processing catalysts*, *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington D.C., **1996**, 634, p. 77.
- [31] Letsch W.S. et Ashton A.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1993**, 76, p.441.