

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par :

Mr Mohamed MANA

INGENIEUR

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

OPTION : CATALYSE

SUJET

CRAQUAGE CATALYTIQUE D'UNE  
COUPE PETROLIERE SUR  
CATALYSEUR A BASE DE BENTONITE

Soutenu le 31 Décembre 1991 devant le Jury composé de :

|                          |                         |              |
|--------------------------|-------------------------|--------------|
| Mr A. AMAMRIA            | Professeur ENP          | Président    |
| Mr A. AZZOUZ             | Chargé de recherche HCR | } Examineurs |
| M <sup>me</sup> DERRICHE | Chargée de Cours ENP    |              |
| M <sup>me</sup> MEFTI    | Chargée de Cours ENP    |              |
| Mr S.E CHITOUR           | Professeur ENP          | Rapporteur : |

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par :

Mr Mohamed MANA

INGENIEUR

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

OPTION : CATALYSE

SUJET

CRAQUAGE CATALYTIQUE D'UNE  
COUPE PETROLIERE SUR  
CATALYSEUR A BASE DE BENTONITE

Soutenue le 31 Décembre 1991 devant le Jury composé de :

|                          |                         |              |
|--------------------------|-------------------------|--------------|
| Mr A. AMAMRIA            | Professeur ENP          | Président    |
| Mr A. AZZOUZ             | Chargé de recherche HCR | } Examineurs |
| M <sup>me</sup> DERRICHE | Chargée de Cours ENP    |              |
| M <sup>me</sup> MEFTI    | Chargée de Cours ENP    |              |
| Mr S.E CHITOUR           | Professeur ENP          | Rapporteur : |

## DEDICACE

Je dédie ce travail

A mes parents qui m'ont toujours aidé en témoignage de  
ma reconnaissance et de ma profonde affection.

A mes frères.

A tous ceux qui me sont chers.

A tous mes amis.

## AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur le Pr S.E. CHITOUR.

Que Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR qui a dirigé ce travail trouve l'expression de notre profonde gratitude pour nous avoir fait bénéficier de ses connaissances et sa grande expérience.

Notre profonde reconnaissance s'adresse également à Madame MEFTI qui a suivi ce travail avec une bienveillante attention.

Que Monsieur AMAMRIA professeur à l'ENP trouve ici l'expression de nos remerciements pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse et la présidence du jury.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur AZZOUZ chargé de recherche au H.C.R. Madame DERRICHE chargée de cours à l'ENP pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous tenons à remercier également les responsables et le personnel des services E.R.E.M; U.R.E.G, C.R.D et H.C.R pour leur efficace collaboration.

Nous voudrions remercier très vivement Monsieur AHMED-ZAID maître assistant à l'ENP qui n'a pas cessé de nous fournir l'aide considérable pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions enfin tous les collègues du laboratoire tant à l'ENP qu'au C.F.P.A (ROUIBA) pour leurs aides et encouragements.

# SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| Introduction  | 1  |
| Chapitre I: Etude bibliographique                               | 2  |
| I.1-Catalyse de contact   | 2  |
| I.1.1-Generalités   | 2  |
| I.1.2-Mecanisme de la catalyse de contact                       | 4  |
| I.1.2.1-Diffusion des reactifs et des produits                  | 4  |
| I.1.2.2-Detection de l'etape limitative de l'acte catalytique   | 10 |
| I.1.3-Grandes classes de catalyseurs                            | 12 |
| I.1.4-Preparation des catalyseurs                               | 15 |
| I.1.5-Propriétés des catalyseurs                                | 17 |
| I.2-Craquage catalytique  | 18 |
| I.2.1-Notion de chimie de craquage                              | 18 |
| I.2.2-Facteurs determinant le processus de craquage catalytique | 22 |
| I.2.3-Catalyseurs de craquage                                   | 25 |
| I.2.4-Desactivation du catalyseur par depot de coke             | 32 |
| I.2.5-Realisation industrielle du procede de craquage           | 33 |
| Chapitre II: Preparation des catalyseurs à base de bentonite    | 36 |
| II.2-Activation thermique                                       | 36 |
| II.3-Activation acide   | 36 |
| Chapitre III: Caracterisation des catalyseurs préparés          | 37 |
| III.1-Composition chimique                                      | 37 |
| III.2-Texture   | 40 |
| III.2.1-Determination de la surface spécifique                  | 40 |
| III.2.2-Repartition poreuse                                     | 47 |
| III.3-Analyse radiocristallographique                           | 49 |
| III.3.1-Principe  | 49 |
| III.3.2-Préparation des produits                                | 49 |
| III.3.3-Depouillement des diagrammes                            | 49 |
| III.4-Analyse thermique   | 53 |
| III.4.1-Principe  | 53 |
| III.4.2-Resultats experimentaux                                 | 53 |
| Chapitre IV: Etude experimentale du craquage                    | 57 |
| IV.1-Conception et utilisation de l'appareil                    | 57 |
| IV.1.1-Remplissage de l'appareil                                | 57 |

|   |     |
|---|-----|
| IV.2-Craquage des molecules sondes                            | 59  |
| IV.2.1-Instrumentation analytique                             | 59  |
| IV.2.1.1-Produits utilises                                    | 59  |
| IV.2.1.2-Analyse de la charge et des produits                 | 59  |
| IV.2.2-Mise en oeuvre du catalyseur                           | 60  |
| IV.2.2.1-Choix des conditions de travail                      | 60  |
| IV.2.2.2-Expression de l'activite catalytique                 | 60  |
| IV.2.3-Mesure des activites des catalyseurs                   | 61  |
| IV.2.3.1-Influence des differents parametres                  | 62  |
| IV.2.4-Conclusion   | 93  |
| IV.3-Craquage du gasoil leger                                 | 94  |
| IV.3.1-Caracterisation du gasoil et produits de craquage      | 94  |
| IV.3.2-Etude comparative                                      | 97  |
| IV.3.2.1-Taux de conversion                                   | 97  |
| IV.3.2.2-Determination de l'indice d'octane                   | 97  |
| IV.3.2.3-Resultats et interpretation                          | 98  |
| IV.3.3-Influence de differentes variables operatoires         | 103 |
| IV.3.3.1-Vitesse spatiale                                     | 103 |
| IV.3.3.2-Effet de la temperature                              | 106 |
| IV.3.3.3-Influence de la duree de craquage                    | 109 |
| IV.3.4-Desactivation et regeneration du catalyseur            | 112 |
| IV.3.4.1-Dispositif experimental pour regenerer le catalyseur | 112 |
| IV.3.4.2-Resultats et discussion                              | 115 |
| Conclusion  | 116 |

## Bibliographie

# Introduction

## INTRODUCTION:

Pour répondre à la demande sans cesse croissante des produits légers et notamment les essences de bonne qualité il est nécessaire de procéder à la transformation des coupes moyennes et lourdes telles que le gasoil lourd et le fuel oil et même des résidus atmosphériques en produits légers et en essence, et en produit plus lourds.

Des procédés de transformation importants ont été développés dans ce sens il s'agit entre autre du craquage catalytique.

Les silice-alumines naturelles ou synthétiques demeurent les catalyseurs les plus utilisés. Il nous a semblé utile d'étudier la possibilité d'obtenir ces catalyseurs à partir de matières premières disponibles dans le pays telle que les argiles de l'ouest Algérien.

Le présent travail qui s'inscrit dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles a un double objectif:

-La mise au point des catalyseurs à partir de matières premières issues du sous-sol Algérien.

-La valorisation de coupe pétrolière par le biais des transformations catalytiques, en vue de produire des quantités supplémentaires d'essence.

Pour cela nous avons préparé des catalyseurs par impregnation à l'acide chlorhydrique de la bentonite et effectué des essais de craquage de coupe pétrolière telle que le gasoil.

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés afin de trouver une corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et leur activité.

Des molécules "légeres" telles que le cumène (aromatique), décane(paraffine) et décaline(naphtène) ont été préalablement utilisées pour essayer d'avoir une idée sur les principales réactions mises en jeu.

Plusieurs paramètres ont été étudiés et optimisés en vue d'obtenir le meilleur rendement en essence compatible avec un indice d'octane élevé.

## Chapitre I:

# Etude bibliographique

## I.1-CATALYSE DE CONTACT:

### I.1.1-Generalités:

Un catalyseur est un corps chimique qui accelere une reaction sans paraître participer à cette reaction.

Le catalyseur reste identique à lui même avant, pendant et après la transformation [1].

Un catalyseur peut agir à l'état moléculaire en solution dans le système à transformer (gaz ou liquide) ou bien constituer une phase distincte le plus souvent un solide (catalyse de contact), le catalyseur réduit l'énergie d'activation. Cette réduction peut s'expliquer par l'adsorption d'un ou plusieurs reactifs sur la surface active. Il y aura donc une liaison physique ou chimique plus ou moins forte entre le catalyseur et le reactif.

Exemple d'un mecanisme de reaction catalysee du type  $A \rightarrow P$

1<sup>ere</sup> etape  $A \rightarrow A \text{ adsorbé}$ .

2<sup>eme</sup> etape  $A \text{ adsorbé} \rightarrow P \text{ adsorbé}$ .

3<sup>eme</sup> etape  $P \text{ adsorbé} \rightarrow P$ .

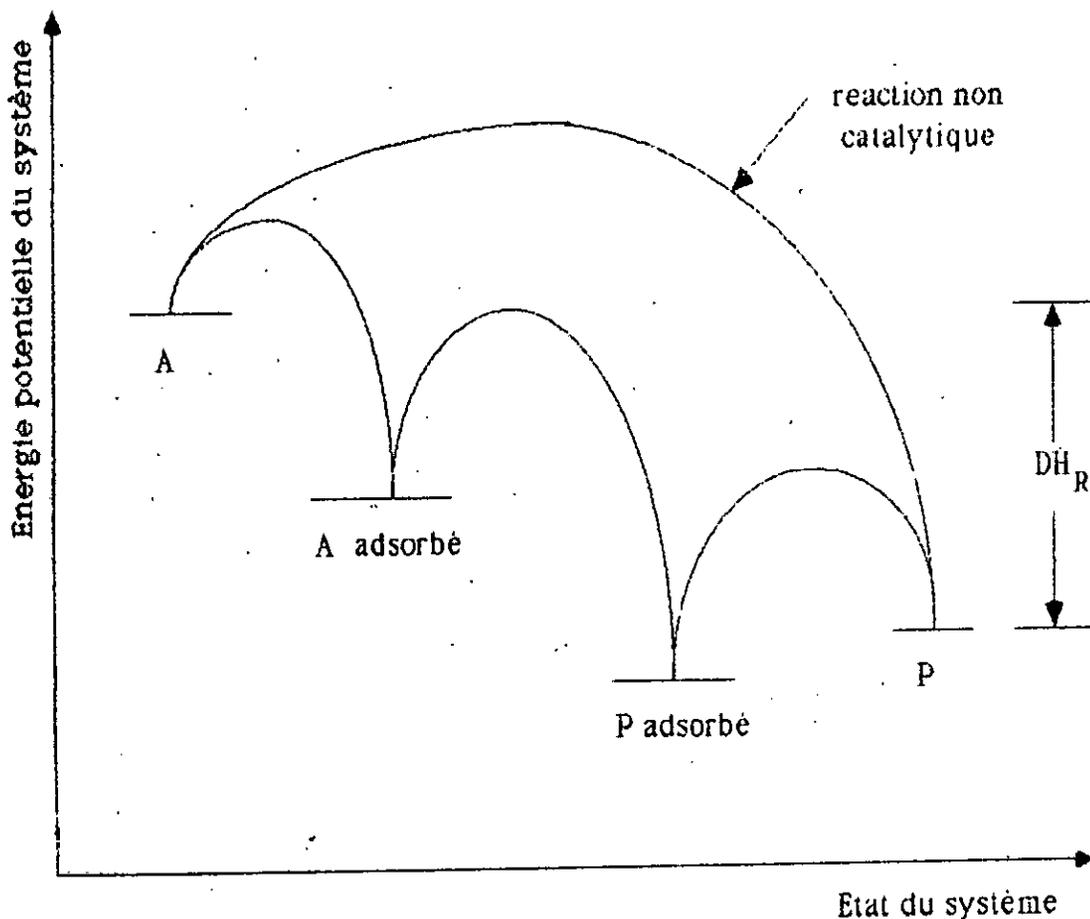
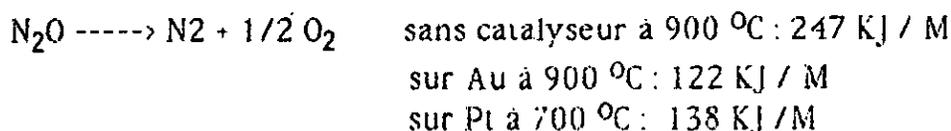


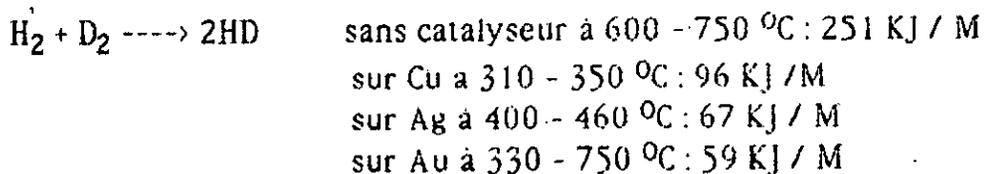
Fig I.1 Evolution de l'énergie d'un système.

Exemple de diminution de l'énergie d'activation pour [1]:

-La décomposition du protoxyde d'azote



-Action de l'hydrogène sur le Deuterium



Le catalyseur peut également faire augmenter le facteur de fréquence  $K_0$  dans l'équation d'ARRHENIUS:

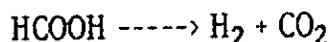
$$-E/R \cdot T$$

$$K = K_0 \cdot e$$

En règle générale on trouve que les catalyseurs agissent sur  $K_0$  et sur E. Le plus souvent une réduction de l'énergie d'activation est accompagnée par une réduction de  $K_0$ .

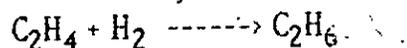
Exemples:

Dans la décomposition de l'acide formique



| Catalyseur | $K_0$ |
|------------|-------|
| Verre      | 1     |
| Au         | 40    |
| Pt         | 2000  |
| Rh         | 10000 |

Dans l'hydrogénation de l'éthylène



| Catalyseur | $K_0$ |
|------------|-------|
| W          | 1     |
| Fe         | 10    |
| Ni         | 60    |
| Pt         | 200   |
| Rh         | 10000 |

### 1.1.2-Mecanisme de la catalyse de contact:

Dans les réactions catalytiques hétérogènes les réactifs se trouvant dans la phase liquide ou gazeuse doivent diffuser du milieu liquide à la zone de réaction dans le catalyseur où il y aura apparition du ou des produits de réaction vers le milieu liquide (ou gazeux)

On considère le cas d'une réaction irréversible  $A \rightarrow B$  et on suppose qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans le milieu liquide les différentes étapes rencontrées sont les suivantes :

- 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2- L'adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- L'interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- La desorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- La diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant la surface du catalyseur.

Les étapes 1, 5 sont purement physiques et les étapes 2, 3 et 4 constituent les actions proprement chimiques.

La vitesse globale de tout le cycle catalytique est limitée par l'étape la plus lente.

La structure poreuse des grains de catalyseur a pour corollaire une contrainte d'accès. En effet développer une structure en vue d'accroître l'aire spécifique par unité de volume de réacteur ne suffirait pas si dans le même temps les difficultés d'accès à cette surface venaient compromettre le gain de volume catalytique réalisé.

C'est la raison pour laquelle il faut examiner avec beaucoup d'attention le phénomène d'acheminement des réactifs et des produits dans le milieu poreux constitutif de la masse catalytique.

#### 1.1.2.1-Diffusion des réactifs et produits:

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser la concentration du réactif au sein de la solution à sa concentration sur la surface du catalyseur qui est faible, il s'établit donc "un courant de diffusion" vers la surface du catalyseur.

En pratique les grains de catalyseur possèdent une porosité interne accessible aux molécules des réactifs.

La diffusion a donc lieu en deux étapes:

### 1.1.2.1 a-Diffusion extragranulaire:

Les réactifs et les produits de la réaction entourent le grain de catalyseur en formant une couche laminaire ou "film limite" qui forme une certaine résistance au mouvement des molécules. Il en résulte une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion, le profil de concentration du réactif A est représenté par la figure Fig 1.2.

Si S représente la surface extérieure du catalyseur par unité de volume de lit catalytique on peut écrire la vitesse de la réaction de la manière suivante:

$$r = \frac{C_h}{\frac{1}{K_s \cdot A_s} + \frac{1}{K_c}}$$

$C_h$ : concentration du réactif au sein de la phase homogène.

$K_s$ : coefficient de transfert du réactif à travers le film.

$K_c$ : constante de vitesse apparente

$A_s$ : surface extérieure du catalyseur

Si  $K_s \cdot A_s \gg K_c$  les limitations diffusionnelles extragranulaires sont négligeables on retrouve pour la vitesse apparente l'expression suivante :

$$r = K_c \text{ (par unité de volume de lit catalytique)}$$

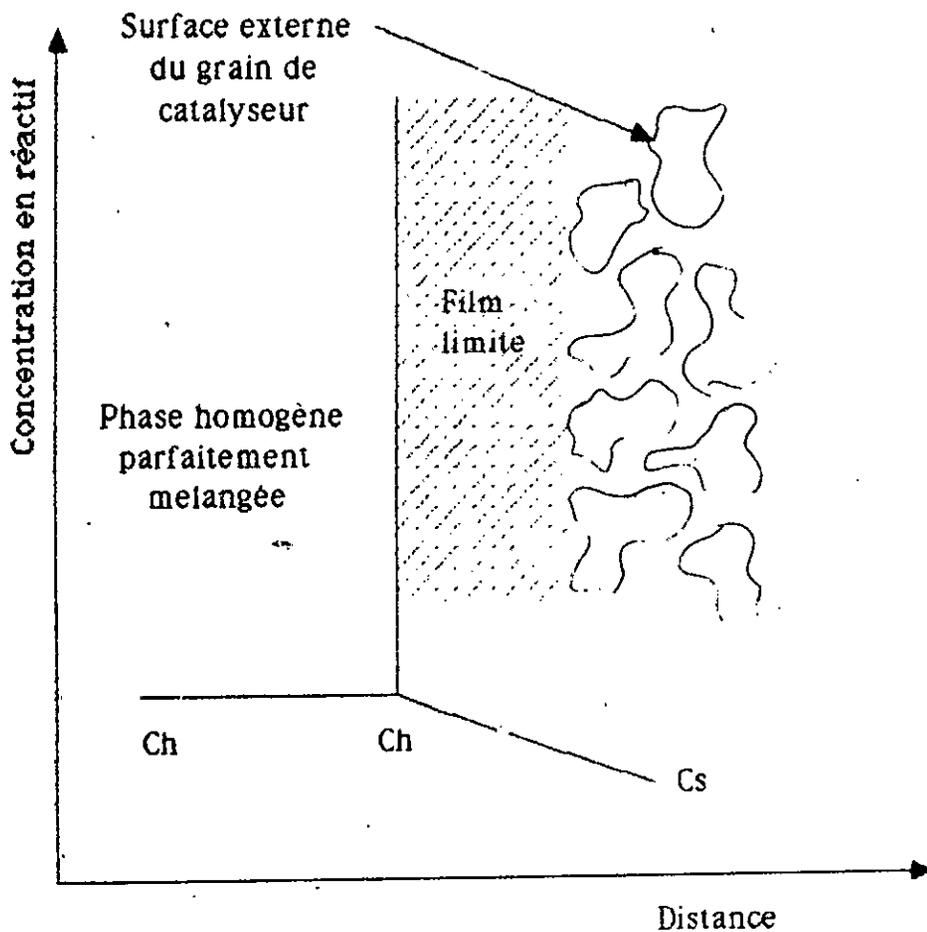


Fig I.2 Limitation diffusionnelle extragranulaire a travers la couche laminaire immobile entourant les grains de catalyseur.

Si  $K_s \cdot A_s \ll K_c$  ce sont les phénomènes au niveau du film laminaire qui limitent en régime stationnaire la vitesse du processus global, la vitesse apparente de la transformation se traduit alors par les expressions suivante:

$$r = K_s \cdot A_s \cdot C_h$$

#### I.1.2.1.b-Diffusion intragranulaire:

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet aux molécules de réactifs l'accès à la surface interne du solide (cf Fig I.3).

Soit  $R$  la vitesse de réaction rapportée au grain de catalyseur,  $R^*$  est la vitesse de réaction en absence de limitation diffusionnelle intra granulaire.

$$n = \frac{R}{R^*}$$

n: facteur d'efficacité.

Pour une réaction irréversible isotherme d'ordre 1 se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur sphérique:

$$n_1 = \frac{3}{\varphi_1} \left[ \frac{1}{\tanh \varphi_1} - \frac{1}{\varphi_1} \right]$$

$\varphi_1$ : appelé module de Thiele

$$\varphi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K_i \cdot \rho_g \cdot S}{D_e}}$$

$K_i$  : constante de vitesse intrinsèque.

$d_p$  : diamètre du grain sphérique.

$\rho_g$  : masse spécifique du grain.

$S$  : surface spécifique du grain.

$D_e$  : coefficient de diffusion effectif du reactif dans les pores.

Le module de THIELE est une mesure de grandeur relative de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion.

Les valeurs faibles de  $\varphi_1$  définissent le domaine chimique tandis que les valeurs élevées situent le domaine diffusionnel.

Entre ces deux zones se trouve une zone intermédiaire où diffusion de matière et réaction chimique ont des vitesses comparables (cf Fig 1.4)

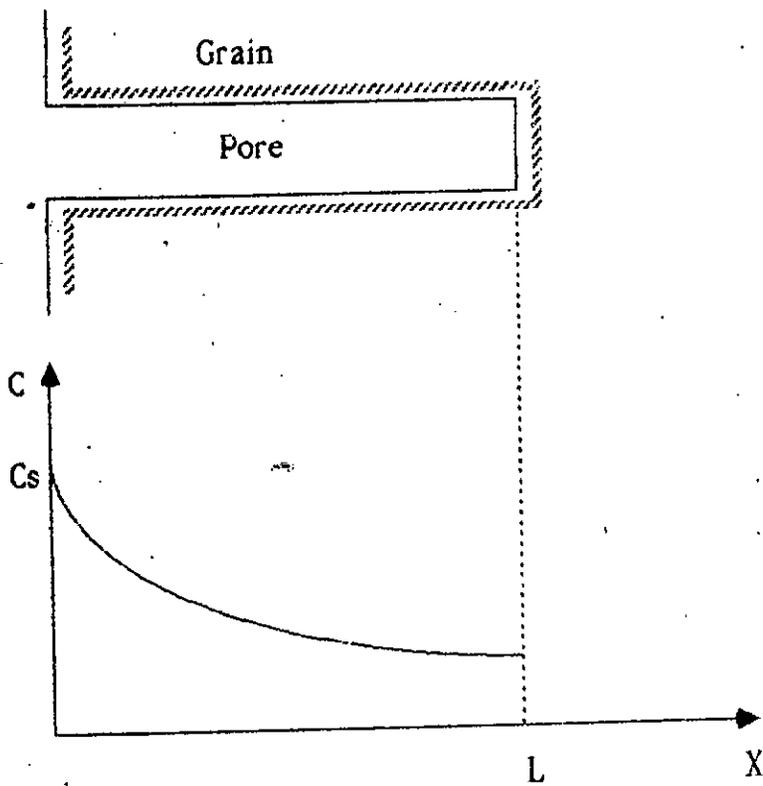


Fig I.3- L'évolution de la concentration du reactif à l'intérieur du grain du catalyseur.

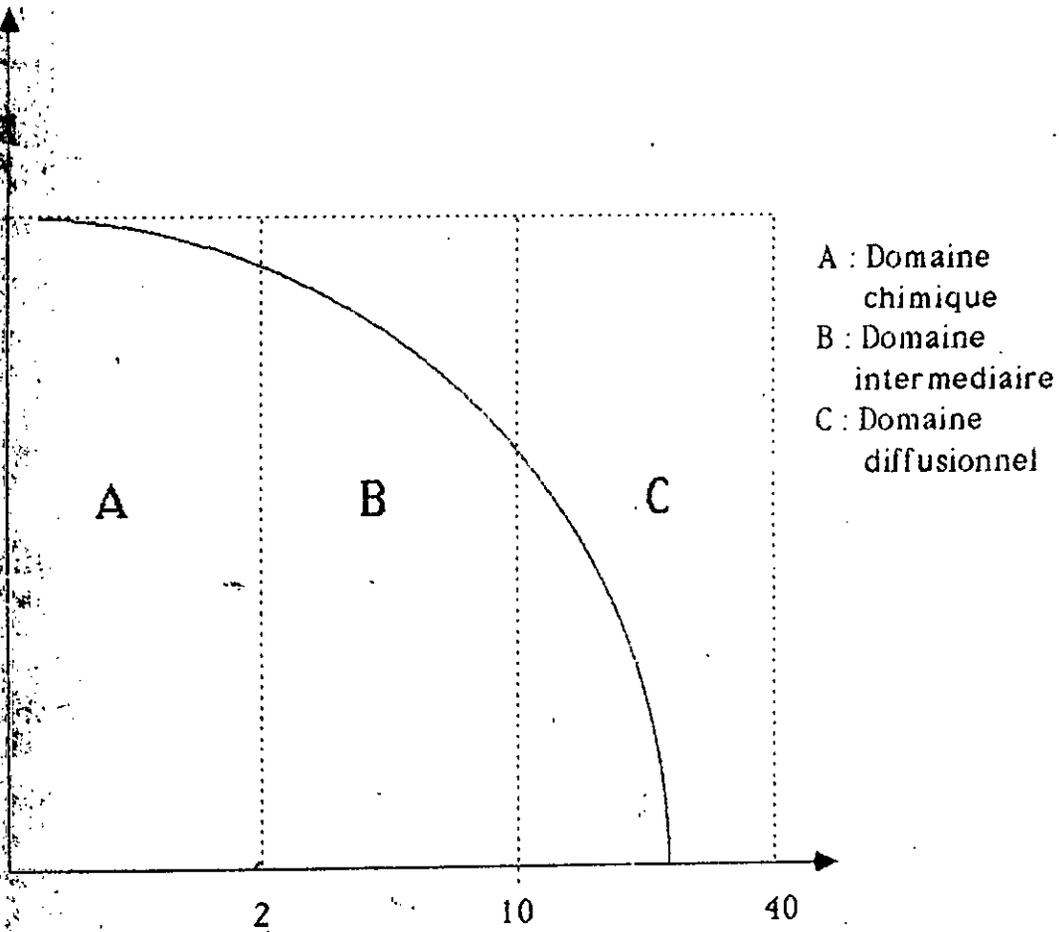


Fig 1.4-L'évolution du facteur d'efficacité  $n$  en fonction du nombre de THIELE.

-Dans le domaine chimique  $n_1$  est voisin de 1 et l'on a :

$$R_1 = \frac{V \cdot v \cdot f_g \cdot 1 \cdot II \cdot dp^3 \cdot f_g \cdot K_i \cdot S \cdot C_s}{6}$$

$V$  est la vitesse spécifique (par unité de masse)

-Dans le domaine diffusionnel  $n_1$  tend vers  $3/1$  et on a pour

$$R_1 = II \cdot dp^2 \cdot De \cdot f_g \cdot K_i \cdot S \cdot C_s$$

et

$$V = \frac{R_1}{v \cdot f_g} = \frac{6}{dp} \cdot \frac{De \cdot K_i \cdot S \cdot C_s}{f_g}$$

$V$  vitesse spécifique rapportée a un gramme de catalyseur.

- La vitesse dépend de l'activité chimique (elle est à  $K_i * S$ ).
- Pour  $K_i$  et  $S$  donnés l'efficacité du catalyseur croît avec la diminution de  $D_p$  et  $g$  et l'accroissement de  $De$ .
- Les limitations diffusionnelles internes entraînent généralement des modifications de sélectivité.
- Pour des réactions d'ordre  $n$  un autre module de THIELE  $n$  intervient.

$$\varphi_n = (\text{facteur de forme}) * \frac{\text{Vitesse de réaction}}{\text{Vitesse de diffusion}}$$

Le facteur de forme tient compte de la morphologie du catalyseur.

### 1.1.2.2-Detection de l'etape limitative de l'acte catalytique:

#### 1.1.2.2.a-Transfert extra granulaire:

On réalise une série d'expériences en faisant varier simultanément le volume  $V_s$  du lit catalytique et le débit volumique de sorte que le temps de contact ne varie pas; si la conversion  $C_n$  du fluide réactionnel à la sortie du lit catalytique ne varie pas d'une expérience à l'autre on peut en conclure que la vitesse apparente n'est pas limitée par les transferts externes (cf Fig 1.5)

#### 1.1.2.2.b-Transfert intragranulaire:

On réalise une série d'expériences à temps de contact constant avec des grains de dimensions décroissantes d'un essai à l'autre.

Si la conversion ne varie pas d'une expérience à l'autre on peut déduire que la vitesse n'est pas contrôlée par les transferts intragranulaires (régime de cinétique chimique) mais si la conversion est proportionnelle aux dimensions du grain (cf fig 1.6) le régime est diffusionnel interne.

On peut optimiser l'influence de la diffusion interne et externe lors de l'élaboration d'un projet de réacteur de la manière suivante:

- En augmentant la vitesse d'écoulement du mélange réactionnel autour du grain catalyseur.

- En réduisant la température dans le réacteur à une limite pour ne pas affecter la capacité de production du réacteur.

-Le choix du diamètre du grain doit être le resultat d'un compromis.

Un grain de petite taille a un facteur d'efficacité élevé, la masse du catalyseur est bien exploitée mais son utilisation provoque une résistance hydraulique élevée ce qui entraîne un prix de pompage du mélange réactionnel élevé.

Si le grain a une densité élevée on peut remplir le même volume du réacteur avec une quantité plus élevée du catalyseur ce qui diminue le facteur d'efficacité.

-Le catalyseur industriel doit être résistant du point de vue mécanique, cependant une structure qui garantit une résistance élevée peut présenter des propriétés de diffusion défavorables, un compromis est donc nécessaire.

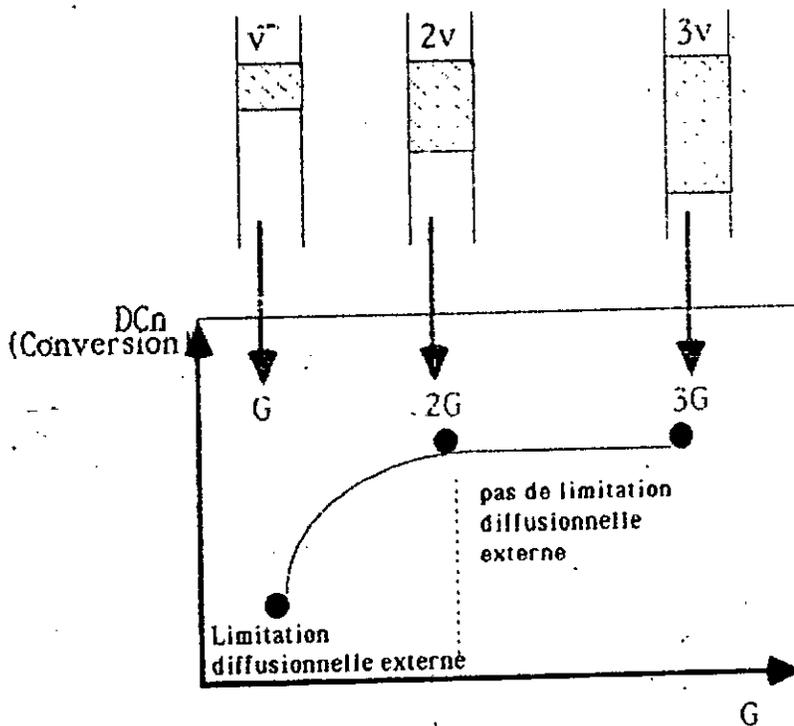


Fig 1.5-Detection des limitations diffusionnelles externes.

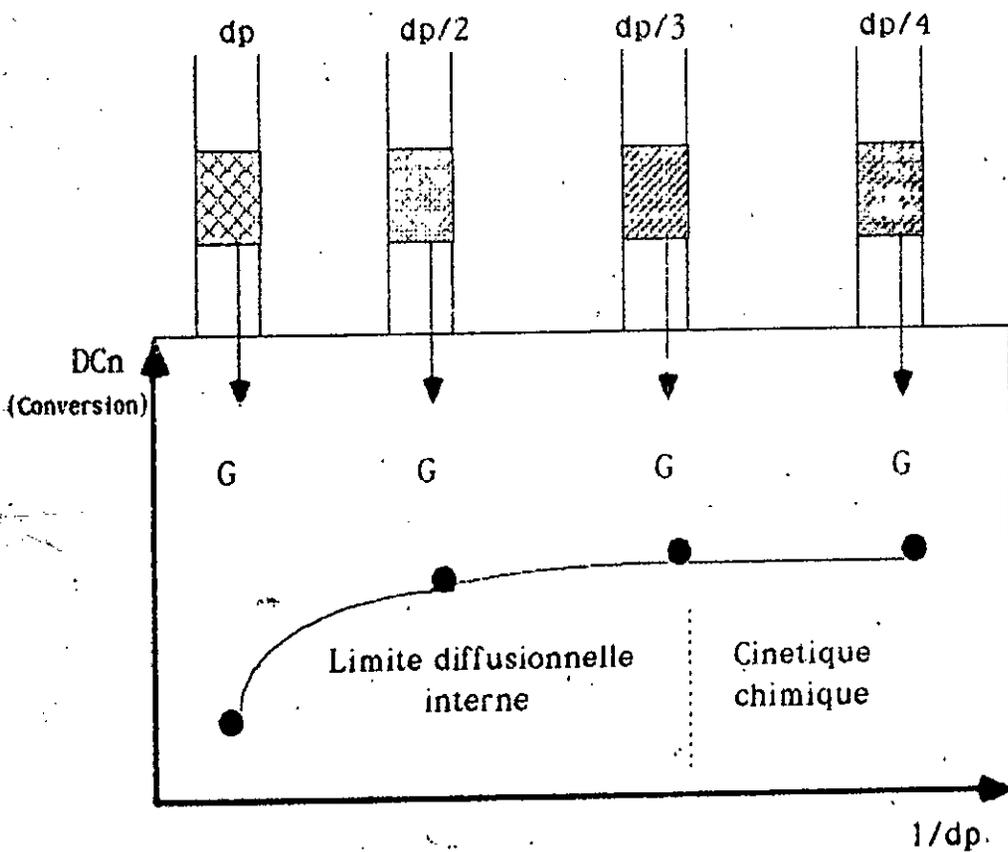


Fig I.6-Detection de limitations diffusionnelles internes.

### 1.1.1.3-Grandes classes de catalyseurs:

Les catalyseurs sont divisés en trois classes [2] présentant des caractères typiques:

- a- Les métaux.
- b- Les oxydes d'éléments à valences variables.
- c- Les oxydes d'éléments à valences fixes.

Chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées: hydrogénation, déshydrogénation, oxydation, hydratation, déshydratation, alkylation.

Les solides qui se rattachent par leurs propriétés à deux ou plusieurs de ces classes sont des catalyseurs bi ou polyfonctionnels.

### 1.1.3.a-Les métaux:

Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4<sup>ème</sup> 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> périodes de transition et quelques métaux IB limitrophes les plus utilisés sont les triades du groupe VIII.

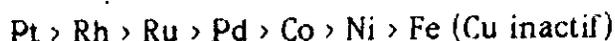
|                          | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | VIII | VIII | VIII | VB |
|--------------------------|------|-----|----|-----|------|------|------|------|------|----|
| 4 <sup>ème</sup> période | Sc   | Ti  | V  | Cr  | Mn   | Fe   | Co   | Ni   | Cu   |    |
| 5 <sup>ème</sup> période | Y    | Zr  | Nb | Mo  | Tc   | Ru   | Rh   | Pd   | Ag   |    |
| 6 <sup>ème</sup> période | La   | Hf  | Ta | W   | Re   | Os   | Ir   | Pt   | Au   |    |

Tableau I-1 Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments.

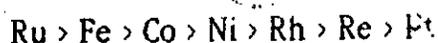
Ces métaux catalysent les réactions d'hydrogénation et d'oxydation pour lesquelles un classement présente un certain intérêt pratique:  
Hydrogénation de l'éthylène à 300 K



Hydrogénation du benzène vers 373 K

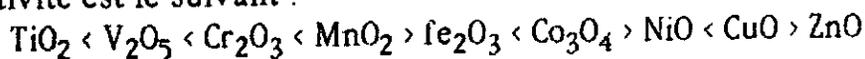


Décomposition de l'ammoniac à 673 K

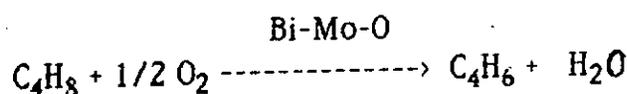
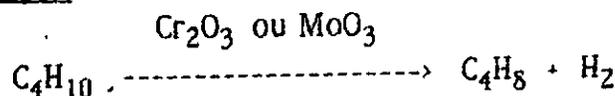


### 1.1.3.b-Oxydes d'éléments à valence variable:

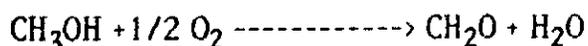
Ce sont les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds qui présentent plusieurs degrés d'oxydation dont le spectre d'activité est le suivant :



Exemple:



Fe-Mo-O



Les oxydes de métaux à valence variable présentent en catalyse la même spécificité que les métaux mais ils sont moins nettement actifs d'où l'emploi de hautes températures.

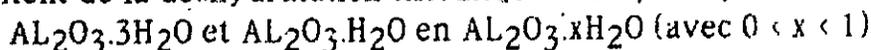
### 1.1.3.c-Oxydes d'éléments à valence fixe:

Ce sont les oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et metalloïdes IIB, IVB, VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds acides et ils catalysent les mêmes réactions que les acides et bases en solution.

Leurs centres actifs sont des centres acides de LEWIS et de BRONSTED (cation ou proton lié à l'anion) ou des centres actifs basiques (anion).

#### Oxydes acides:

Les oxydes acides ont comme type l'alumine. Les alumines actives résultent de la deshydratation thermique des hydroxydes:

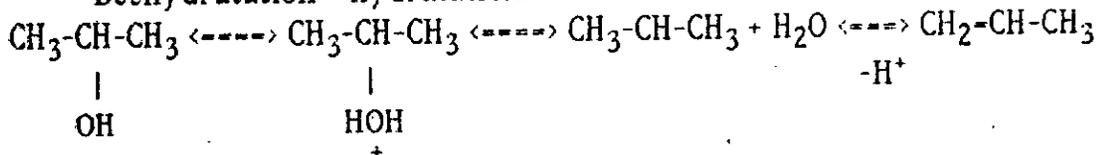


L'activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la deshydratation de cations  $\text{Al}^{3+}$  en position tétraédrique et d'hydroxyles  $\text{OH}^-$  résiduaire.

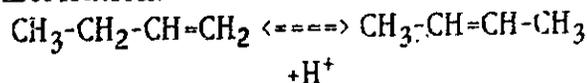
Parmi ces catalyseurs acides on cite des argiles naturelles et des zéolites naturelles ou synthétiques.

Exemple de réactions catalysées par des acides:

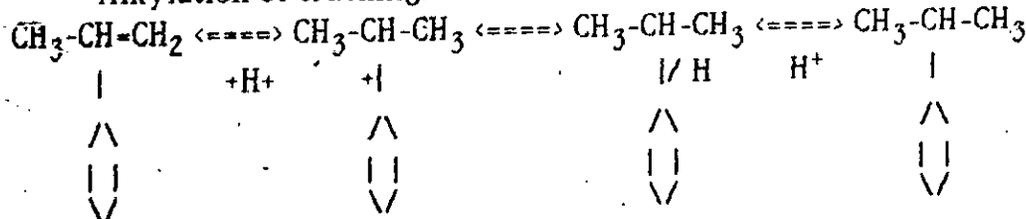
\*Deshydratation - hydratation:



\*Isomérisation:

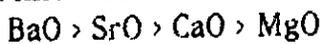


\*Alkylation et cracking:



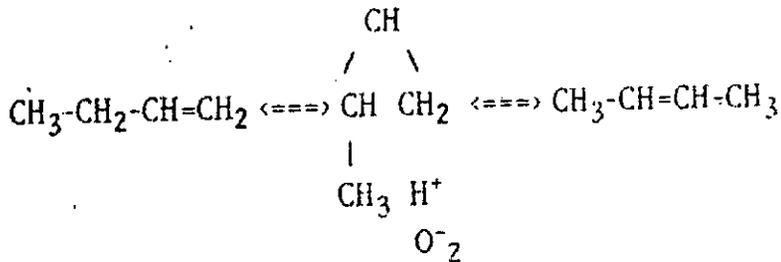
### Oxydes basiques:

Ce sont des oxydes dont l'activité catalytique des centres  $O^{2-}$  qui prédomine. La force basique est liée à la présence dans la combinaison de métal alcalino terreux fortement électropositif.



#### Exemple:

Isomérisation du butène 1



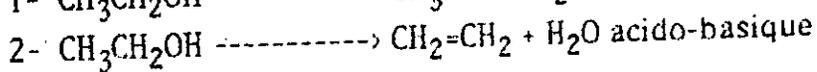
### I.1.3.d-Catalyseurs bifonctionnels:

Les oxydes métalliques anhydres possèdent généralement des centres acides et basiques de LEWIS et font apparaître d'autres centres acides qui sont protoniques.

Avec ces catalyseurs on peut réaliser des réactions d'oxydo-réduction (oxydation, deshydrogénation) et des réactions acido-basiques (deshydratation, isomérisation) faisant ainsi intervenir les 2 types de sites.

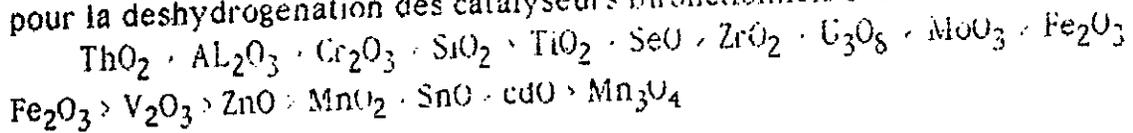
#### Exemple:

Dans la décomposition de l'éthanol : en acétaldéhyde ou en éthylène



Les deux réactions se déroulent en même temps et la proportion des produits formés dépend de la sélectivité du catalyseur.

On donne l'ordre décroissant de l'activité deshydratante et croissant pour la deshydrogenation des catalyseurs bifonctionnels suivant:



### I.1.4-Préparation des catalyseurs:

L'élaboration de toute masse catalytique de contact implique en général une suite d'opérations par voie humide ou sèche

La sélectivité et l'activité du catalyseur dépendent alors des conditions opératoires de réalisation (précipitation, lavage, séchage, imprégnation, mise en forme, traitements thermiques, activation,.....)

On distingue trois grands procédés d'élaborations:

#### 1.1.4.a-Précipitation:

En général on définira la précipitation comme l'obtention d'un solide à partir d'une solution liquide.

Un grand nombre d'hydroxydes, sulfures, carbonates, phosphates ...etc sont insolubles ou peu solubles dans l'eau et précipitables par double décomposition à partir de sels solubles.

Le sel métallique fournissant le cation est très souvent un nitrate à cause de la solubilité bien connue des nitrates autant que de l'élimination facile des ions nitrates du produit final.

La concentration des solutions, la vitesse de l'opération, la température sont autant de facteurs importants notamment pour la texture finale du précipité.

#### 1.1.4.b-Imprégnation:

La majorité des catalyseurs industriels du raffinage de la pétrochimie sont constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxyde ou de sulfure dispersés sur un support de grande surface.

Le but visé en déposant ces éléments métalliques sur un support par imprégnation est de les utiliser avec le maximum d'efficacité ou en d'autres termes d'atteindre la surface active la plus grande possible avec un poids de métal engagé aussi faible que possible vu qu'il s'agit le plus souvent de métaux précieux comme le platine en reforming catalytique.

Les éléments métalliques sont en général introduits dans les supports poreux sous forme d'un sel ou d'un complexe organique précurseur mis en solution le plus souvent dans l'eau.

Le précurseur doit être choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut ainsi éviter dans la mesure du possible:

-Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque de frittage du métal).

-Les précurseurs contenant certains ions qui risquent de se comporter comme des poisons du catalyseur final (chlorures, sulfates par exemple).

-Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du précurseur étant faite celui-ci peut être déposé sur le support selon deux grands types d'impregnation [3].

#### -L'impregnation sans interaction:

Le précurseur n'interagit pas avec le support mais reste à l'état précipité dans la porosité.

#### -L'impregnation avec interaction:

Le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus ou moins fortes avec ce dernier.

Un autre type d'impregnation est fort utilisé : l'échange d'ions.

#### 1.1.4.c-Mélange:

Les substances actives sont mélangées directement au support finement divisé. Il s'agit d'impregner une poudre de texture bien définie.

D'une façon générale ce sont les traitements thermiques en présence ou non d'un agent chimique qui sont les plus ardues.

La phase solide peut être reorganisée sous l'effet de la température surtout quand il s'agit des phases métalliques dispersées à la surface d'un support.

Le frittage dû à l'effet de température réduit l'activité catalytique donc il est important que la température soit inférieure à la température du réacteur catalytique.

#### 1.1.5-Propriétés des catalyseurs:

On compare souvent les performances de ces catalyseurs du point de vue de l'activité, la sélectivité et la stabilité. On ajoute à ces propriétés fondamentales d'autres telles que la régénéralité, la reproductibilité et les caractéristiques morphologiques mécaniques et thermiques.

Afin de rendre plus claire cette comparaison on rappellera un certain nombre de définitions:

##### 1.1.5.a-L'activité:

Pour une réaction donnée l'activité d'un catalyseur est exprimée par la vitesse de cette réaction; on parle d'activité spécifique [ $\text{mole h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ] si cette dernière est rapportée à l'unité de masse catalytique ou activité intrinsèque [ $\text{mole h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ] si elle est rapportée à l'unité de surface.

On peut dire qu'il est souhaitable que l'activité soit la plus grande possible car il en résulte une grande puissance de réacteur.

### 1.1.5.b-La sélectivité:

Il s'agit de la propriété de ne catalyser que la réaction recherchée et non les autres.

La sélectivité est plus importante que l'activité en effet dans la plupart des cas une activité faible peut être facilement compensée par l'addition d'une certaine quantité de catalyseur ou encore par une élévation de température mais il n'est pas aussi simple de compenser la sélectivité du catalyseur car elle est liée à sa structure, à sa texture et à sa composition, autrement dit aux propriétés intrinsèques du catalyseur qui conditionnent les mécanismes des réactions et leurs importances respectives.

### 1.1.5.c-La stabilité:

Au cours de son utilisation les propriétés du catalyseur se modifient progressivement, il s'agit en général d'une dégradation. La stabilité du catalyseur et sa résistance au coke, aux poisons et aux contraintes thermiques au cours du temps de fonctionnement. Cette question est de première importance en craquage catalytique (Cf paragraphe sur la désactivation)

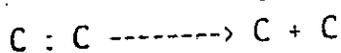
## 1.2-CRAQUAGE CATALYTIQUE:

### 1.2.1-Notion de chimie de craquage:

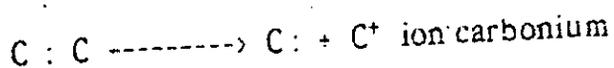
Le craquage catalytique est un procédé destiné à transformer des coupes lourdes en composés plus légers et plus valorisables notamment en essence et en gaz de pétrole liquifiés. [4]

La charge classique de craquage est un gasoil de distillation sous-vide et gasoil lourd.

Contrairement au craquage thermique où la scission des molécules s'effectue par l'intermédiaire de radicaux libres par séparation d'un doublet électronique [5]



Le craquage catalytique nécessite la présence de donneurs de protons  $H^+$  (centres actifs du catalyseur) pour obtenir un ion carbonium par transfert d'un doublet et formation d'un ion électropositif.



Certaines recherches [6] [7] [8] [9] confirment que ces ions carbonium existent en fait seulement sous forme de complexes adsorbés sur les centres actifs à caractère acide du catalyseur.

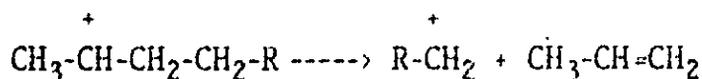
Ces sites acides de BRONSTED ou de LEWIS sont capables en raison de leur déficit électronique de stabiliser par exemple l'un des hydrogènes de la paraffine sous-forme d'hydrure H- suscitant ainsi l'apparition d'un carbocation.



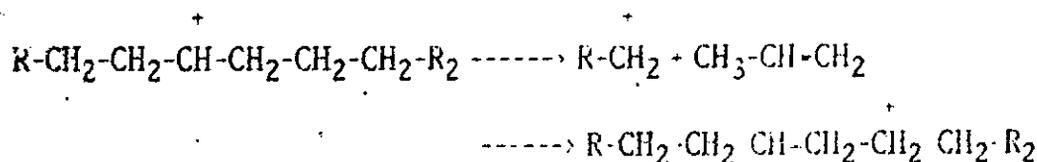
### 1.2.1.a-Propriétés de l'ion carbonium:

Les principales possibilités de transformation de l'ion sont:

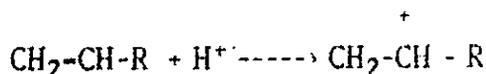
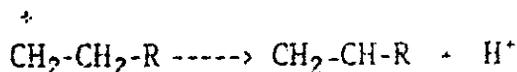
1- Le craquage en position  $\beta$  de l'ion par rapport à la place de la charge positive donnant une oléfine et un ion carbonium plus petit.



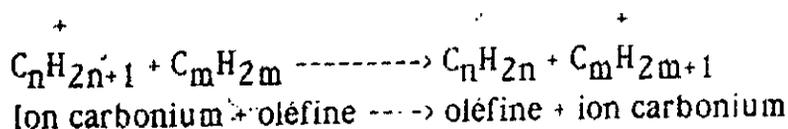
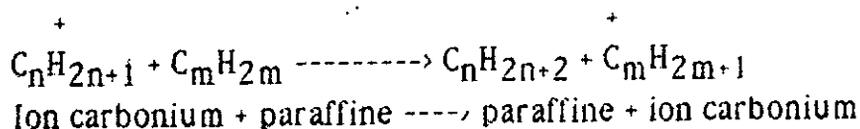
Sur des molécules plus longues la coupure en  $\beta$  peut se faire de deux façons différentes:



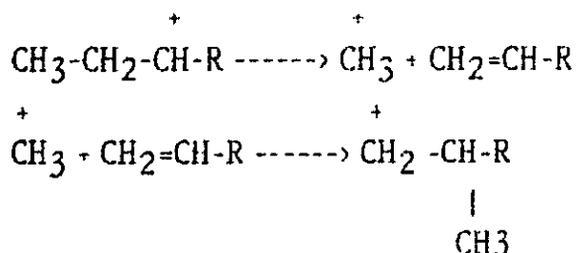
2-L'isomérisation du carbonium primaire sur le carbone secondaire



3-L'alkylation sur une paraffine ou une oléfine



Exemple:



Ce type de réaction explique la présence d'isoaliphatiques en grande quantité par rapport n aliphatiques dans les essences entraînant une élévation d'indice d'octane.

### 1.2.1.b-Craquage de principales classes d'hydrocarbures:

Les réactions sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire est élevé.

Deux groupes de réactions existent:

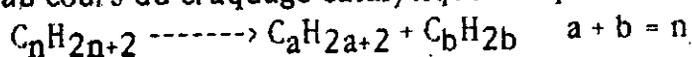
- Réactions principales de scission.
- Réactions secondaires avec consommation du produit de la réaction primaire.

### 1/Craquage des paraffines et des naphènes:

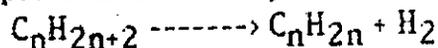
Par craquage primaire et secondaire les paraffines lourdes conduisent à un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés par rupture des liaisons C-C internes de la molécule paraffinique.

Mais ce qui différencie ces décompositions de celles qui ont lieu dans le cas des radicaux c'est la chaleur beaucoup plus grande de formation des ions méthyl et éthyl que celle correspondante aux ions supérieurs.

C'est pourquoi les ruptures qui conduisent à la formation des ions méthyl et éthyl ont lieu à une très petite vitesse. Ce fait conduit à la formation plus réduite de méthane, éthane et éthylène dans les gaz produits au cours du craquage catalytique comparé au craquage thermique.

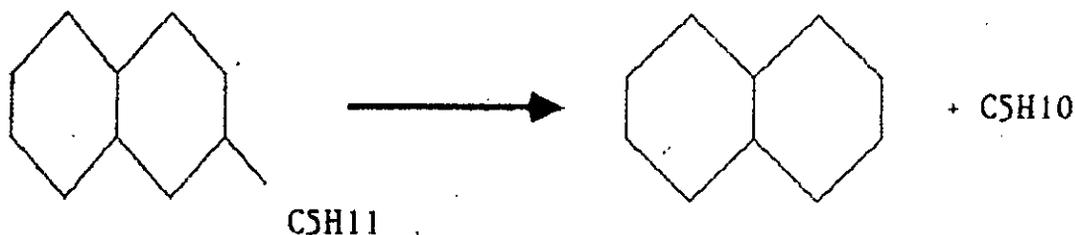


Les paraffines se deshydrogènent dans les premières séries.



Elles peuvent s'isomériser en produisant des chaînes ramifiées, cette ramification améliore notablement l'indice d'octane NO.

Les naphtés en craquant commencent par se desalkyler



Ils se deshydrogènent aussi facilement avec formation d'hydrocarbures aromatiques, ce qui contribue aussi à l'élévation du NO.

### 2-Craquage des oléfines:

Elles sont formées essentiellement par le cracking de paraffines.

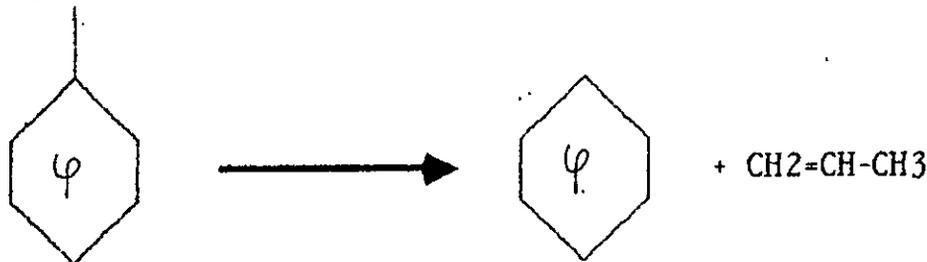
Les oléfines peuvent se polymeriser ou se deshydrogenner selon les conditions opératoires pour donner respectivement soit des polymères ou des dioléfines.

A de très hautes températures il est possible également d'obtenir une cyclisation des oléfines en aromatiques.

### 3-Craquage des aromatiques:

Dans le cas des hydrocarbures alkyl-aromatiques la réaction prépondérante (plus facile) est celle de rupture du groupement alkyl au niveau du cycle avec formation d'une oléfine et d'un aromatique dépourvu de chaîne latérale alkylique. Ces réactions conduisent à des produits de craquage catalytique contenant une quantité appréciable d'hydrocarbures aromatiques dépourvus de chaînes alkylées et de chaînes courtes formées essentiellement de groupements méthyles et ethyles.

Exemple: Le craquage du cumène conduit au benzène et au propylène  
CH3-CH-CH3



Le craquage des différentes familles d'hydrocarbures est illustré dans le tableau I.2.

## I.2.2-Facteurs determinant le processus de craquage catalytique:

### I.2.2.a-Température:

Compte tenu de l'expression de l'enthalpie libre de craquage des paraffines lineaires on remarque que cette réaction est endothermique  $H_T > 0$  et  $S_T < 0$  il en est de même pour les autres familles d'hydrocarbures.

De l'ordre de 425 - 540 °C la température a un effet positif sur la vitesse de réaction et la constante d'équilibre K.

Mais son influence est moins marquée que dans le craquage thermique, une augmentation de température est donc favorable à la conversion.

L'effet de la température sur le craquage catalytique d'un gasoil d'après MURPHEE est montré sur le tableau I.3.

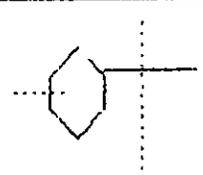
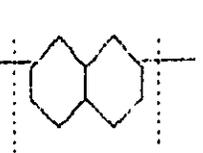
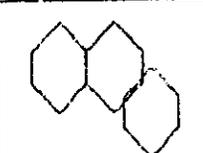
| Hydrocarbures                      | Structure chimique schematique  | Nature des réactions prédominantes   | Principaux produits obtenus   |
|------------------------------------|---|--|---|
| Paraffines(normalles et iso)       |   | Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points les ruptures au bout de chaîne sont défavorisées | Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone peu de méthane |
| Naptènes                           |  | Rupture des cycles et des chaînes laterales  | Paraffines et oléfines un peu d'aromatiques   |
| Aromatiques avec chaînes laterales |  | Rupture des chaînes laterales au niveau des cycles aromatiques                                       | Oléfines et aromatiques   |
| Aromatiques sans chaîne laterale   |  | Craquage négligeable   | Coke  |
| Oléfines                           |  | Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points  | Oléfines ramifiées un peu de paraffines   |

Tableau I-2 Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures.

| Resultats du craquage                  | 1    | 2    | 3    | 4     |
|--|------|------|------|-------|
| Temperature                            | 455  | 482  | 510  | 538   |
| Conversion [%V]                        | 55   | 55   | 55   | 55    |
| C <sub>3</sub> et plus legers [%Poids] | 4.4  | 5.5  | 6.5  | 8.5   |
| Butane [%V]                            | 6.6  | 6.0  | 5.4  | 4.5   |
| Essence PF 204 °C [%V]                 | 43.1 | 42.1 | 40.6 | 35.0  |
| Octane FI clair                        | 98.1 | 98.5 | 99.5 | 100.5 |
| Octane FI + 0.53 cm <sup>3</sup> pb/l  | 93.8 | 95.2 | 96.5 | 97.5  |
| Gasoil [%V]                            | 45.0 | 45.0 | 45.0 | 45.0  |
| Carbone [%Poids]                       | 5.8  | 4.7  | 3.8  | 3.9   |

Tableau I-3 Effet de la température sur le craquage catalytique d'un gasoil.

L'augmentation de la temperature de craquage de gasoil favorise la conversion de la charge.

A une conversion constante on remarque que plus la température augmente plus la proportion des gaz C<sub>3</sub> et plus legers augmente mais celle du butane diminue.

Le rendement en essence diminue mais son indice d'octane augmente.

### 1.2.2.b- Pression:

Les recherches experimentales en ce qui concerne l'influence de la pression sur le cracking catalytique sont assez peu nombreuses, ce fait s'explique par l'interet pratique moindre que presente ce problème, les processus de craquage catalytique etant réalisé industriellement à des pressions relativement petites peu superieures à la pression atmosphérique.

Une augmentation de pression est favorable a la conversion mais le caractere olefinique des produits legers C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, fraction legere de l'essence diminue et le nombre d'octane de l'essence baisse legerement, la production de coke augmente.

### 1.2.2.c-Temps de contact:

C'est le temps de contact de la charge avec le catalyseur à la temperature de réaction. Il s'exprime par la vitesse spatiale qui est le rapport du volume liquide des hydrocarbures exprimé dans les conditions normales passant dans la zone de reaction pendant l'unité de temps au volume du reacteur.

VVH =  $\frac{\text{Volume d'hydrocarbure/heure}}{\text{Volume de catalyseur dans le réacteur}}$

Volume de catalyseur dans le réacteur

L'abaissement de la vitesse spatiale signifie une augmentation de la durée du cracking et par conséquent une élévation du taux de conversion.

#### 1.2.2.d-Nature de la charge:

La capacité de produire beaucoup d'essence et peu de gaz définit la qualité d'une alimentation. Aussi dira-t-on que selon la matière première le rendement en essence varie. Ce rendement en essence augmente au fur et à mesure que la charge est plus lourde.

Le craquage catalytique des fractions lourdes est beaucoup plus aisé et on obtient effectivement de meilleurs rendements en essence (Cf. tableau I.4).

| Brut du west texas                                     | Gasol léger | Gasol lourd | Gasol sous-vide |
|--|-------------|-------------|-----------------|
| <b>Alimentation</b>                                    |             |             |                 |
| Masse volumique  | 0.861       | 0.908       | 0.930           |
| 20% TBP [°C]   | 256         | 365         | 387             |
| 50% TBP [°C]   | 279         | 410         | 482             |
| 80% TBP [°C]   | 308         | 491         | 642             |
| Carbone conradson [%Poids]                             | 0.06        | 0.28        | 2.6             |
| <b>Conditions opératoires</b>                          |             |             |                 |
| Température  | 524         | 524         | 524             |
| %V converti  | 60.5        | 63.2        | 60.0            |
| <b>Repartitions des produits</b>                       |             |             |                 |
| <b>C3 et hydrocarbures</b>                             |             |             |                 |
| légers [%Poids]  | 13.4        | 10.3        | 8.8             |
| Butane [%V]  | 9.3         | 4.6         | 2.8             |
| Butylène [%V]  | 7.5         | 11.3        | 8.2             |
| Essence 10 R.V.P [%V]                                  | 37.2        | 47.2        | 49.8            |
| Gasol PF 327 °C [%V]                                   | 37.5        | 18.0        | 17.5            |
| Gasol lourd [%V]                                       | 2.0         | 16.8        | 22.5            |
| Carbone [%Poids]                                       | 3.5         | 3.9         | 5.2             |
| <b>Essence 10 RVP.</b>                                 |             |             |                 |
| Octane F1  | 99.8        | 97.3        | 94.6            |
| Octane F1 + 0.4 cm <sup>3</sup> /l pb(ct) <sub>4</sub> | 100         | 99.1        | 96.5            |

Tableau I.4 - Influence de la nature de la charge sur le procédé de craquage.

### 1.2.3-Catalyseurs de craquage:

L'étude du mécanisme de craquage catalytique a mis en évidence le rôle du caractère acide du catalyseur.

L'activité craquante des catalyseurs du type silice-alumine est due à l'activité importante de ses sites actifs [10].

C'est ainsi que certains indicateurs appropriés solubles en phase hydrocarbonée donnent lieu lorsqu'ils sont adsorbés sur de aluminés-silicates naturels ou synthétiques en suspension à un virage de leur coloration. Ce phénomène a été utilisé pour déterminer l'acidité des catalyseurs de craquage par dosage acido-basique utilisant comme bases des dérivés azotés tels que la pyridine, la butyl-amine .etc.

Les aluminés-silicates actifs dans les réactions de craquage renferment notamment des protons qui compensent les charges négatives conférées au réseau tridimensionnel par l'aluminium tétravalents (Fig 1.7.a) ou l'aluminium et le silicium (Fig 1.7.b) ou le silicium seul (Fig 1.7.c) apparaissent liés à des groupements hydroxyles (acide de BRONSTED).

Dans ce dernier cas l'aluminium trivalent présente alors un défaut électronique qui est caractéristique des acides de LEWIS.

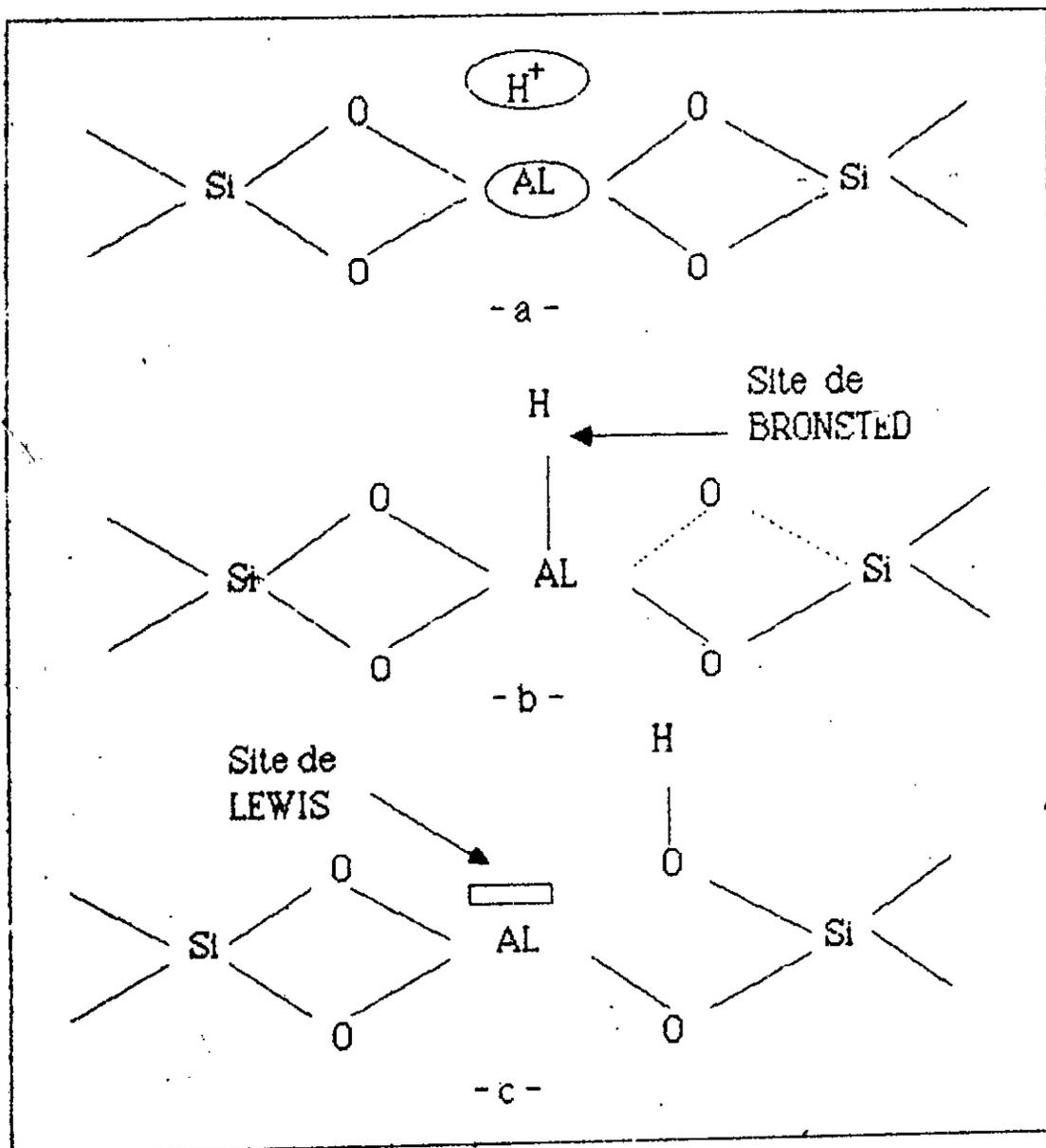


Fig 1.7 Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage.

En plus de leur acidité; ils possèdent une grande porosité traduite par un volume de pores de 0.6 - 0.8 cm<sup>3</sup>/g et une grande surface spécifique entre 200 et 600 m<sup>2</sup>/g.

On distingue plusieurs types de catalyseurs utilisés pour le cracking catalytique:

### 1.2.3.a-Catalyseurs naturels:

Les premières unités de craquage catalytique [11] utilisaient les catalyseurs naturels. Ils sont à base d'argile de type bentonite.

Cette dernière est l'une des dénominations techniques de la montmorillonite de formule générale  $Si_4[Al_{2-x}R^{2+}_x]O_{10}(OH)_2(CE)_x nH_2O$

CE : cations échangeables.

$R^{2+}$  :  $Mg^{2+}$ .

Donc la structure est dioctaédrique.

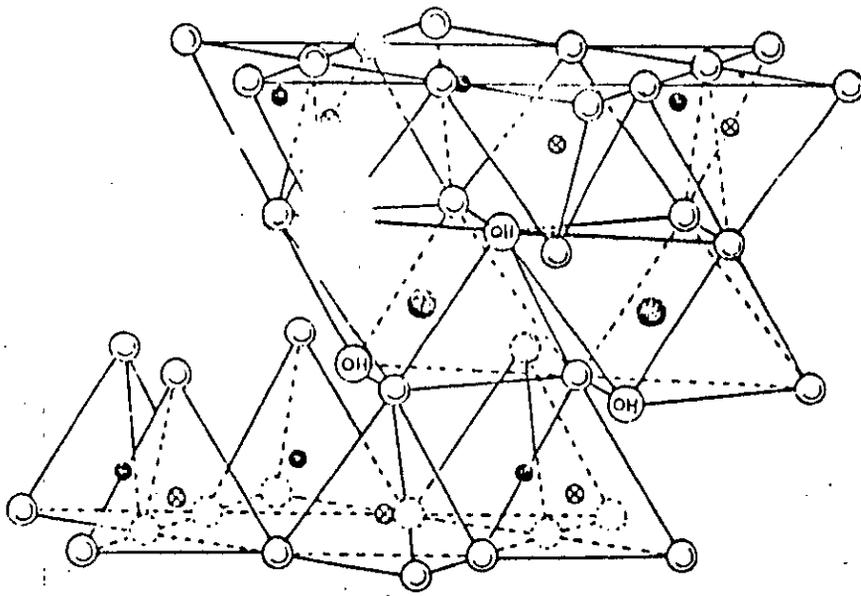
La montmorillonite se compose d'unités structurales qui sont faites de deux couches de silicium entre lesquelles est disposée une couche centrale d'octaédres d'aluminium. Les sommets des tétraèdres de silicium sont orientés vers la couche d'octaèdre.

Les couches de tétraèdres et d'octaèdres sont combinées de façon que les sommets des tétraèdres forment une des surfaces de base des couches d'octaèdres dans lesquelles se trouvent des groupes d'hydroxyles (OH).

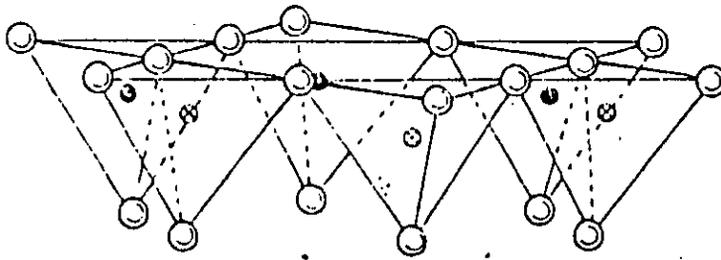
Il existe des atomes liés d'oxygènes communs aux deux couches. Ces atomes peuvent occuper une partie des places des groupes OH.

Il peut y avoir également des couches composées uniquement d'atomes d'oxygènes. Ce qui explique la présence de liaisons fortes dans le plan et de liaisons faibles dans un autre.

Plusieurs schémas de structures de la montmorillonite ont été proposés dont ils sont illustrés par les schémas: figures 1.8.a et 1.8.b [12] [13].



cations échangeables  
x H<sub>2</sub>O



○ Oxygène    ○H Hydroxyle    ⊗ Aluminium, Fer, Magnésium.  
● et ⊗ Silicium, occasionnellement Aluminium

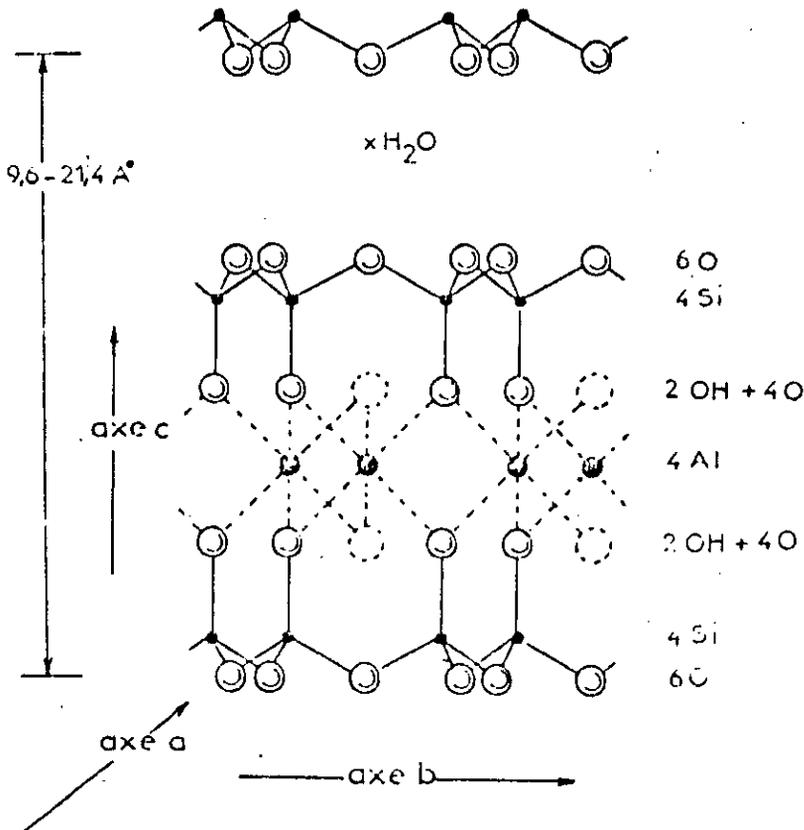
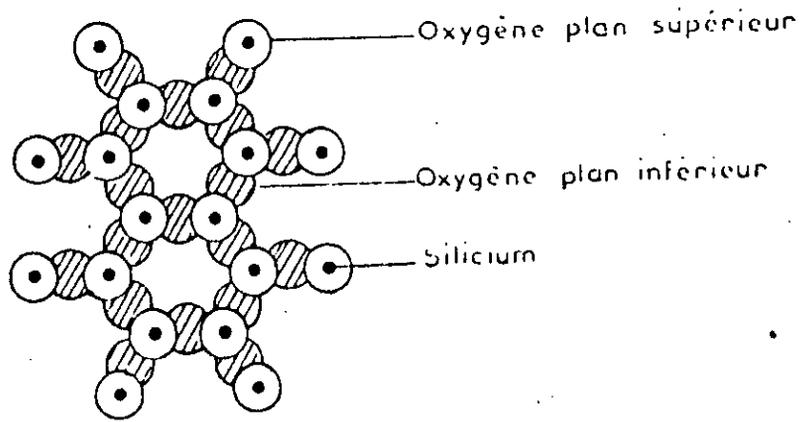
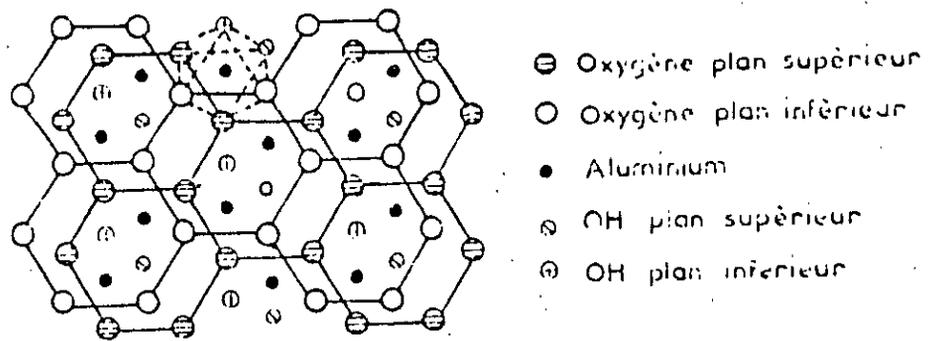


Figure I.84: Structure de la montmorillonite d'après [12]



PROJECTION DE LA COUCHE EXTERNE  
DE LA MONTMORILLONITE



PROJECTION DES PLANS  
 $2\text{OH} + 4\text{O}$ ,  $4\text{Al}$ ,  $2\text{OH} + 4\text{O}$ .

Figure 1.8b: Structure de la montmorillonite d'après [13]

La bentonite présente les propriétés chimiques suivantes:

- Capacité d'échanger des cations.
- Pouvoir adsorbant au liquide.
- Pouvoir gonflant vis à vis des liquides.

Les bentonites présentent une faible capacité adsorptionnelle, on doit l'améliorer par une activation thermique ou chimique ou par échange cationique.

#### -Activation thermique:

L'activation thermique entraîne un changement de pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption [13]

Le chauffage à 105 °C permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets de la montmorillonite.

L'élévation de température jusqu'à 500 °C provoque le départ de l'eau de constitution, de carbonate de calcium et d'autres constituants.

La porosité et la surface spécifique seront de ce fait modifiées.

#### -Activation chimique:

L'activation des argiles par attaque acide a fait l'objet de nombreuses études [14] traitant d'une part le mécanisme d'attaque d'autre part de l'effet sur les caractéristiques physiques et chimiques.

On a démontré qu'au début de la réaction il y a dissolution uniforme du réseau c'est à dire que l'aluminium disparaît du réseau.

Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre donne à l'ensemble de la structure une charge négative qui sera compensée par un ion  $H^+$  provenant de l'acide de traitement.

L'activation acide conduirait à la formation de la "bentonite- $H^+$ " qui est plus active.

#### -Activation par échange de cations:

La plupart des cations peuvent se fixer sur la bentonite par échange d'ions et seront retenus.

Cette capacité d'adsorption est généralement exprimée en milliequivalent -grammes pour 100 g d'argile [12]. Pour la montmorillonite elle varie entre 80 à 150.

L'échange cationique est favorisé grâce à trois facteurs:

-Les liaisons entre les différentes molécules aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates sont rompues ce qui provoque une augmentation de charges libres.

-Le pouvoir d'échanger des cations de haute valence par des cations de plus faible valence en laissant des charges libres. Ces remplacements mènent à une structure non équilibrée et donnent lieu aux échanges.

-L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets peuvent être substitués par d'autres cations.

Les cations de trop grande taille ne pénètrent pas entre les feuillets cela est dû à la petite distance qui les sépare.

### 1.2.3.b-Catalyseurs synthétiques:

Ce sont des aluminosilicates amorphes ils contiennent environ 12.5% à 25% en poids d' $Al_2O_3$ .

Une synthèse demande un prix élevé que les précédents. Ils permettent de travailler à très haute conversion à cause de leur très grande activité et meilleure stabilité thermique.

Parmi ces catalyseurs les plus utilisés sont les zeolithes. Au total on estime plus de 90% des installations de craquage dans le monde fonctionnant avec les catalyseurs zeolitiques [15].

Ces derniers sont constitués de 3 à 20% en poids environ de zeolithes dispersée dans une matrice de silice-alumine ou d'un autre oxyde (argile, mélange d'argile et de silice-alumine, silice-magnésie).

Zeolithes et matrice doivent satisfaire à un certain nombre d'exigences [15].

Pour les zeolithes:

1-Avoir une bonne accessibilité : les pores doivent être suffisamment ouverts pour que la plupart des grosses molécules des gazols puissent accéder aux sites actifs et que les produits craqués sortent rapidement.

Cette exigence limite déjà le choix aux tamis X et Y.

2-Posséder une surface uniforme avec un grand nombre de sites potentiels régulièrement espacés.

Cette condition est aisément réalisable dans les zeolithes grâce à diverses opérations d'échange ionique et de traitements thermiques divers.

3-Avoir une structure et une surface catalytique stable, elle doit posséder également une grande résistance à la désactivation par traitement thermique.

Pour La matrice:

1-Avoir une structure poreuse optimale qui permette l'accès aisé de la charge et doit être aisément régénérable.

2-Elle doit garder le maximum de sa surface initiale et de son volume poreux au cours des opérations.

-Posséder une activité catalytique propre.

#### 1.2.4-Desactivation du catalyseur par dépôt de coke:

La desactivation du catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide [16] et très important.

Les expériences montrent que la durée pendant laquelle le catalyseur travaille de manière efficace dans le réacteur est de l'ordre de la minute, il est ensuite nécessaire de procéder à la régénération.

Les fourchettes de teneur en coke avant et après régénération sont en général respectivement de 2 à 6% et 0.05 à 0.5% poids.

On reconnaît généralement quatre origines distinctes pour le coke présent sur le catalyseur à l'entrée du régénérateur [17] [18]

1-Le coke catalytique qui résulte directement de l'activité de catalyser.

2-Le coke C/O (C/O : rapport pondéral des débits de catalyseurs et de charge) qui résulte de strippage incomplet des hydrocarbures du catalyseur à sa sortie du réacteur.

3-Le coke add (coke additive) directement relié à l'azote basique, au poids moléculaire et au carbone CONRADSON de la charge et qui peut être d'origine thermique.

4-Le coke de contamination qui est dû aux poisons métalliques déposés irréversiblement sur le catalyseur Ni, V, Cu et Fe qui proviennent en grande partie de la charge.

Il semblerait cependant que la part la plus importante soit due au coke catalytique.

Tous les auteurs s'accordent à reconnaître [18] [19] que le coke se forme plus rapidement à partir des paraffines ou des des naphthènes.

NACE, VOLTZ et WEEKMAN [20] ont montré que la desactivation du catalyseur est d'autant plus importante que la concentration en aromatique est plus élevée et que la formation du coke est surtout reliée aux aromatiques de hauts poids moléculaires.

Les divers coke déposés sur les catalyseurs amorphes après craquage d'hydrocarbures paraffiniques, de naphthènes, d'aromatiques auraient des structures physiques et composition chimiques comparables ce qui est l'indice que les voies qui conduisent au coke sont les mêmes.

Il est possible que les principales réactions responsables de la formation de coke sur les acides sont : la condensation des cycles aromatiques

-les transferts hydrogène qui ont lieu sur les oléfines, les naphènes ou les chaînes alkyles des aromatiques et conduisent à des composés insaturés fortement réactifs qui pourront se polymériser, se cycliser et ou s'aromatiser

-Alkylation des oléfines sur les cycles aromatiques avec fermeture et formation de nouveaux cycles.

#### 1.2.4-Réalisation industrielle du procédé de craquage:

La technologie du craquage catalytique a évolué au cours des années au même titre que les catalyseurs utilisés.

##### 1-Réacteur à lit fixe:

La première "unité" industrielle de craquage catalytique a été construite en 1937 à la raffinerie Sun-Oil de MARCUS HOOK (NEW JERSEY) fonctionnant en lit fixe, le procédé comprenait 3 réacteurs travaillant alternativement en réaction puis en régénération.

Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 minutes à raison d'un tiers pour la phase de craquage proprement dite, d'un tiers pour la régénération du catalyseur et d'un tiers pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaires destinées à éviter tout contact entre hydrocarbures gazeux et air de combustion.

Le lit fixe est constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseur à l'intérieur d'une enceinte généralement verticale. Les grains de catalyseur ont un diamètre équivalent  $d_p$  généralement compris entre 1 et 5 mm.

L'élimination de la chaleur dégagée lors de la régénération du catalyseur est assurée par des faisceaux réfrigérants insérés à l'intérieur du lit catalytique.

La succession au sein d'une même enceinte des différentes phases de fonctionnement (réaction, purge, régénération) demande une rapidité absolue; le phénomène de corrosion provoqué par le soufre se trouvant dans la charge, tous ces divers inconvénients ont obligé les chercheurs à améliorer le procédé et finalement ce dernier a été remplacé par deux autres procédés : à lit mobile et à lit fluidisé.

##### 2-Réacteur à lit mobile:

Le lit mobile est encore constitué d'un empilement de grains de catalyseurs à l'intérieur d'un tube.

Le catalyseur descend d'une tremie placée à la partie supérieure de l'unité et traverse par gravité le réacteur et régénérateur.

A cause des problèmes technologiques le procédé est rapidement modifié il a été remplacé progressivement par le transport pneumatique.

Dans le procédé TCC Air lift c'est un courant d'air qui élève le catalyseur à partir de la base d'un régénérateur jusqu'au sommet de la superstructure de l'unité.

### 3-Réacteur à lit fluidisé:

Les particules de catalyseurs sont dans ces cas placées dans un tube constituant l'enveloppe du réacteur.

Une grille placée à la partie basse interdit aux particules de s'écrouler vers le bas.

Par suite de l'écoulement des fluides vers le haut les particules de catalyseurs sont amenées dans un état de fluidisation caractérisé par des mouvements aléatoires de toutes les particules grâce à l'envoi d'un gaz par le bas du réacteur.

La technique du lit fluidisé de mise en oeuvre beaucoup plus délicate que celle en lit fixe ou même en lit mobile présentant cependant des avantages suivants:

- L'élimination ou l'apport de calories se fait facilement.

- Lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur la technique du lit fluidisé de même que celle du lit mobile se prête particulièrement bien aux sous tirages de catalyseurs usés et aux injections de catalyseur frais ou régénéré.

La température de la réaction est facilement contrôlable.

## Chapitre II:

Préparation des catalyseurs  
à base de bentonite

## II-PREPARATION DES CATALYSEURS DE CRAQUAGE A BASE DE BENTONITE:

Les différents échantillons de catalyseurs que nous avons préparés sont à base de bentonite algérienne extraite du gisement de M'ZILA près de MOSTAGANEM à une profondeur de 10 m.

La bentonite brute préalablement séchée à l'étuve à 105° c pendant douze heures est broyée ensuite tamisée de manière à recueillir les fractions dont le diamètre ne dépasse pas 50  $\mu$  afin de lui donner une grande surface d'échange.

### II.1-ACTIVATION THERMIQUE:

Nous ajoutons de l'eau à 100g de bentonite naturelle de façon à obtenir une pâte très homogène.

Après extrusion des catalyseurs, les grains obtenus sont séchés puis calcinés à 550° c le catalyseur obtenu est nommé  $K_0$ .

### II.2-ACTIVATION ACIDE:

L'activation a été effectuée par l'acide chlorhydrique à différentes concentrations: 10%, 20%, 30%.

On verse dans un ballon un certain volume d'acide sur 100g de bentonite afin d'obtenir une suspension "bentonite-HCl" de rapport massique 1 le mélange est homogénéisé à l'aide d'une agitation continue pendant 24 heures à la température ambiante.

Une fois l'activation achevée, on filtre le mélange puis lave la boue de bentonite à l'aide de l'eau distillée.

Les opérations se poursuivent de la même manière que pour l'activation thermique.

Les catalyseurs sont respectivement  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  correspondant respectivement aux concentrations suivantes d'acide: 10%, 20%, et 30%.

La préparation du catalyseur est schématisée sur la figure Fig II-1.

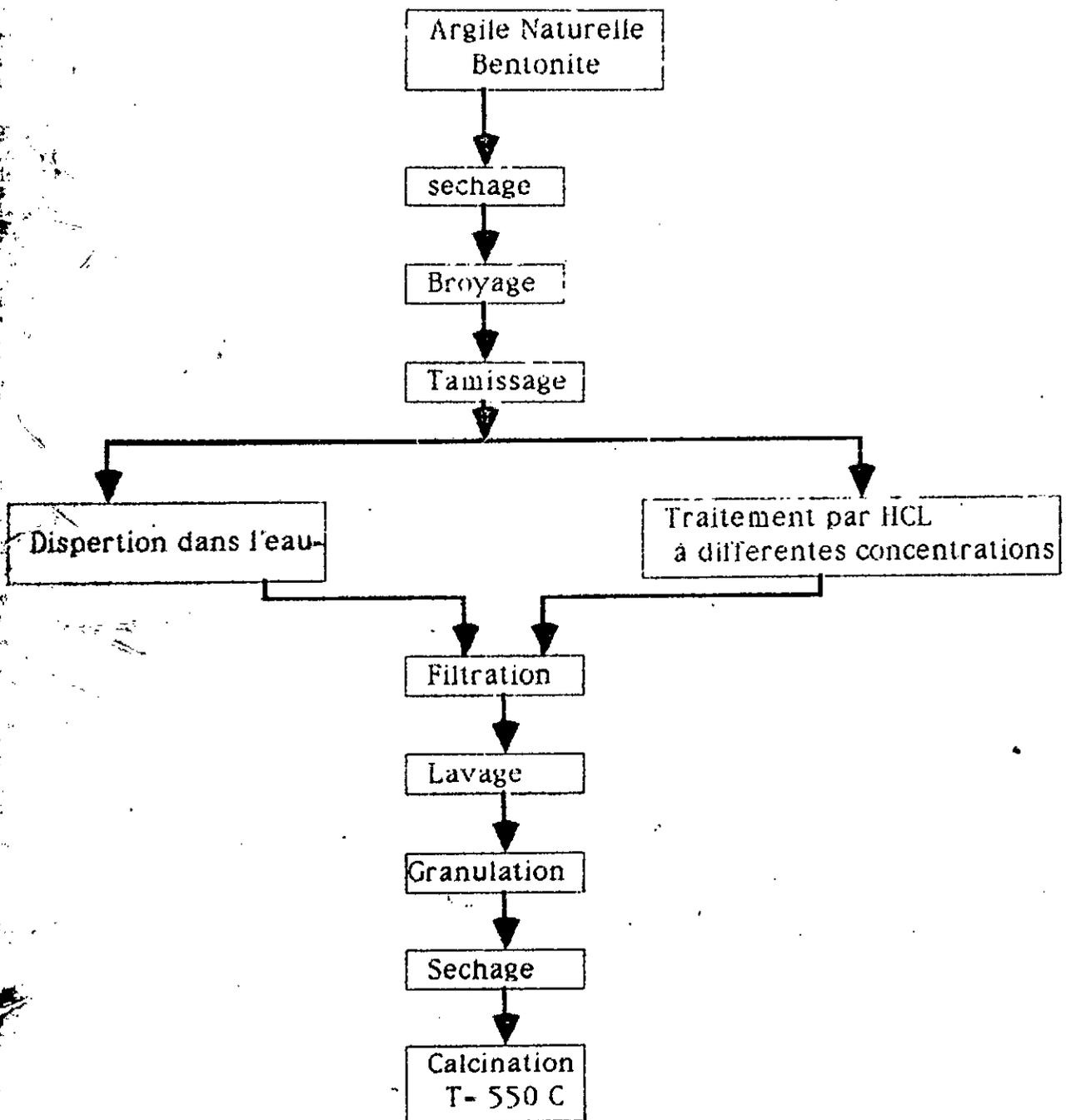


Fig. II.1 - Processus de préparation de catalyseur

# Chapitre III:

Caracterisation des catalyseurs  
préparés

### III-CARACTERISATION DES CATALYSEURS PREPARES:

#### INTRODUCTION:

L'interpretation des performances d'un catalyseur, l'approche du mecanisme de l'acte catalytique necessitent l'etude des caracteres physico-chimiques intrinseques du solide et l'etablissement de correlations entre certaines de ces proprietes et les performances catalytiques.

Dans ce chapitre nous nous sommes interesses a la caracterisation des catalyseurs par differentes methodes physiques et chimiques telles que:

-La composition chimique par differentes methodes de dosage telles que la volumetrie, la colorimetrie et l'absorption atomique de la bentonite utilisee comme catalyseur en vue de voir son evolution au cours du traitement acide.

-Les mesures de texture par sorptiometrie et porosite de mercure qui permettent de preciser la morphologie interne des particules qui forment le catalyseur.

L'etude structurale par des analyses radiocristallographiques, thermiques differentielles et thermogravimetriques qui a pour objectif d'identifier la nature et la famille des argiles examinees.

#### III.1-COMPOSITION CHIMIQUE:

L'analyse chimique des roches argileuses necessite une mise en solution prealable. Cette operation se fait par voie seche en utilisant le fondant approprie. L'attaque de la matiere siuvie d'une reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adequat conduit a une solution limpide. Le nombre d'elements essentiels a determiner se limite au silicium, aluminium, fer, calcium, magnesium, sodium et potassium exprimes en oxydes a ces derniers s'ajoutent ceux du phosphore du titane du soufre et du manganese.

Le schema de la figure Fig III.1 donne les differentes phases de l'analyse chimique pour ces analyses plusieurs instruments analytiques ont ete utilises : un spectro photometre UV- visible BECKMAN serie 60, un spectrophotometre d'absorption atomique de type PYE-UNICAM SP9A et un photometre de flamme JENWAY ITD modele P.F.P7.

Dans le tableau III.1 les resultatsexprimant les compositions chimiques sont exposes.

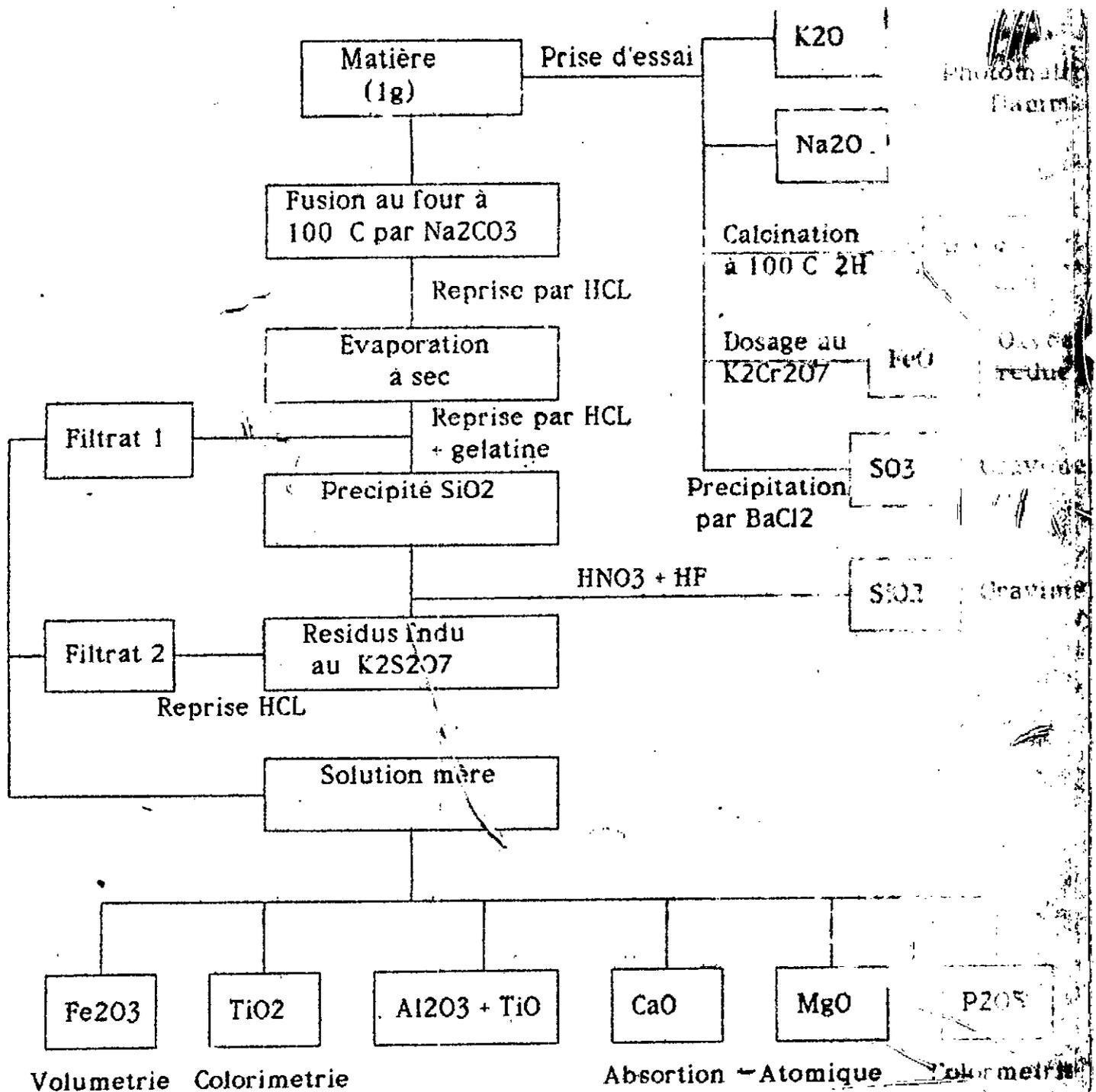


Fig III.1 -Schéma de l'analyse chimique de la bentonite

| Composition chimique<br>Ponderales [%] | Catalyseurs    |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
|  | K <sub>0</sub> | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> |
| SiO <sub>2</sub>                       | 59.95          | 65.21          | 65.50          | 64.90          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 16.16          | 16.49          | 17.47          | 17.14          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 3.57           | 4.59           | 3.57           | 4.08           |
| CaO                                    | 4.02           | 0.14           | 0.14           | 0.14           |
| MgO                                    | 3.71           | 4.12           | 3.71           | 3.81           |
| Na <sub>2</sub> O                      | 2.40           | 0.46           | 0.36           | 0.46           |
| K <sub>2</sub> O                       | 0.94           | 0.66           | 0.52           | 0.64           |
| FeO                                    | 0.28           | 0.11           | < 0.05         | 0.11           |
| SO <sub>3</sub>                        | < 0.05         | < 0.05         | < 0.05         | < 0.05         |
| TiO <sub>2</sub>                       | 0.37           | 0.40           | 0.39           | 0.41           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>          | 0.13           | 0.10           | 0.09           | 0.11           |
| PAF                                    | 8.09           | 8.34           | 8.84           | 8.65           |

Tableau III.1 -Composition chimique des catalyseurs K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>,K<sub>3</sub>.

A travers les valeurs exposées au tableau III.1 on peut faire les remarques suivantes:

-Un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égal à 3,71 pour bentonite sans traitement K<sub>0</sub> est une caractéristique montmorillonite.

-Une moyenne en silicium (59,95%), une teneur en magnésium (3,71%) et en fer (3,57%), une teneur global en alcalin relativement faible (inférieure à 3%).

Toutes ces valeurs indiquent que nos échantillons sont composés essentiellement de montmorillonite associé à l'illite et la kaolinite en plus faible quantité.

-L'activation acide fait décomposer les aluminosilicates qui provoque:

-Un enrichissement de la bentonite en silice exemple cas du catalyseur K<sub>2</sub>.

-Un appauvrissement de la bentonite en cations Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Fe<sup>2+</sup> qui sont remplacés par les ions H<sup>+</sup> on obtient ainsi la bentonite-H<sup>+</sup>.

## III.2-TEXTURE:

La texture d'un solide définit la morphologie interne des particules qui le composent c'est à dire de pores ou cavités.

Les caractéristiques morphologiques internes d'un catalyseur sont:

- La surface spécifique.
- Le volume poreux.
- La répartition poreuse.

### III.2.1-La détermination de la surface spécifique:

C'est la surface d'un solide rapportée à une unité de sa masse.

L'adsorption physique d'un gaz inerte (l'azote) à sa température d'ébullition par un échantillon solide constitue une méthode classique de mesure de surface spécifique. A la desorption l'azote ressort avec le gaz vecteur et on mesure sa concentration par catharométrie. Pour un gaz donné le volume adsorbé  $V_{ads}$  ne dépend que de la pression d'équilibre, on peut écrire alors:

$$V_{ads} = f(P/P_0) \quad (\text{où } P_0 \text{ est la pression de vapeur saturante)}$$

Cette fonction s'appelle isotherme d'adsorption pour des valeurs croissantes de  $P/P_0$  et l'isotherme de desorption pour des valeurs décroissantes de  $P/P_0$ .

D'après la classification de BRUNAUER, EMMETT et TELLER.

On distingue six types d'isothermes qui sont représentées sur la figure Fig.III.2.

La mesure de la surface spécifique s'effectue dans le domaine d'isotherme correspondant à formation d'une couche monomoléculaire où l'adsorption varie linéairement avec la pression et est proportionnelle à la surface.

Son calcul repose d'après la théorie "B.E.T" sur l'équation suivante:

$$\frac{P}{V_{ads} * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0}$$

Où

$V_m$  : est le volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche [exprimé en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à T.P.N].

$C$  : est une constante caractéristique du couple adsorbat-adsorbant liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat.

$V_{ads}$  : est le volume adsorbé à une pression  $P$  [exprimée en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à T.P.N].

$P_0$  est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.

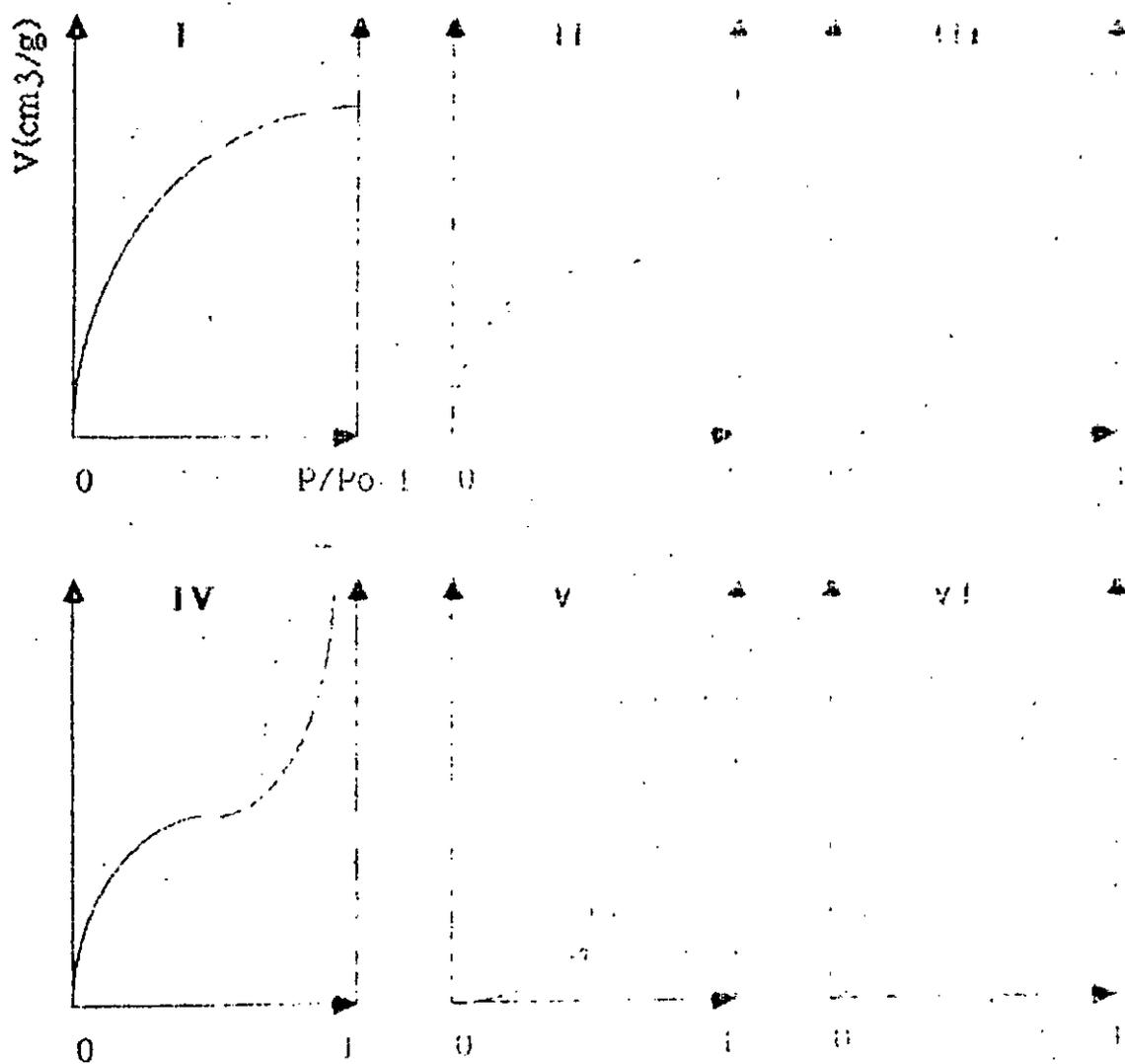


Fig III.2 - isothermes d'adsorption selon "B.E.T"

Le trace de  $P/V_{ads}(P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  est une droite de pente  $C - 1/V_m \cdot C$  est d'ordonnée à l'origine  $1/V_m \cdot C$  lesquelles conduisent à la détermination de  $V_m$  et  $C$ .

La surface spécifique du solide étudié est calculée à partir de  $\bar{v}_m$  selon l'équation suivante:

$$S[m^2 \cdot g^{-1}] = \frac{N \cdot \bar{v}_m}{V_M}$$

où

$\bar{v}_m$  est l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée exprimée en  $[Å^2]$ .

$N$ : le nombre d'Avogadro

$V_M$ : le volume molaire [ $V_M = 22400 \text{ cm}^3$  à T.P.N.].

On utilise généralement comme adsorbat l'azote.

$N_2 - 16.2 \text{ Å}^2$  à 77K (77K: température d'ébullition d'azote)

### RESULTATS EXPERIMENTAUX:

A partir des valeurs exposées dans le tableau III.2 on a pu construire la droite  $P/V_{ads}(P_0 - P) = f(P/P_0)$  schématisée par la figure Fig III-3.a et déterminer la surface spécifique du catalyseur  $K_2$ . De la même façon on a déterminé l'isotherme d'adsorption et desorption pour les quatre catalyseurs préparés, mesure la pente de la transformée et calcule la surface spécifique correspondante.

| Catalyseurs    | $P/P_0$ | $\frac{P \cdot 10^{-3}}{(P_0 - P) \cdot V_a/g}$ | Surface spécifique<br>[m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Volume du pore<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] |
|----------------|---------|---|--|---|
| K <sub>0</sub> | 0.008   | 1.527   | 41.5428  | 0.08  |
|                | 0.027   | 3.243   |  |   |
|                | 0.068   | 7.319   |  |   |
|                | 0.111   | 11.545  |  |   |
|                | 0.157   | 16.215  |  |   |
|                | 0.204   | 21.259  |  |   |
| K <sub>1</sub> | 0.002   | 0.246   | 79.9089  | 0.1   |
|                | 0.027   | 1.609   |  |   |
|                | 0.101   | 5.569   |  |   |
|                | 0.178   | 9.616   |  |   |
|                | 0.261   | 14.347  |  |   |
|                | 0.345   | 19.885  |  |   |
| K <sub>2</sub> | 0.002   | 0.269   | 83.6747  | 0.09  |
|                | 0.016   | 0.943   |  |   |
|                | 0.072   | 3.743   |  |   |
|                | 0.149   | 7.535   |  |   |
|                | 0.226   | 11.455  |  |   |
|                | 0.306   | 16.042  |  |   |
| K <sub>3</sub> | 0.006   | 0.515   | 62.1038  | 0.08  |
|                | 0.064   | 4.079   |  |   |
|                | 0.150   | 9.554   |  |   |
|                | 0.240   | 15.885  |  |   |
|                | 0.329   | 22.989  |  |   |
|                | 0.423   | ---   |  |   |

Tableau III.2 -Surfaces spécifiques des catalyseurs préparés.

D'après les valeurs exposées dans le tableau III.2 et la figure III.3.b on peut déduire que les quatre catalyseurs possèdent des surfaces spécifiques différentes. Le premier K<sub>0</sub> (bentonite vierge) a une surface spécifique la plus faible. L'activation acide de la bentonite provoque l'élimination de certaines impuretés telle que le gypse et la calcite ce qui fait augmenter la surface spécifique jusqu'à un maximum observé pour le catalyseur K<sub>2</sub>. Puis si l'acide est plus concentré (30%) on assiste à la destruction de la structure de la bentonite se traduisant par la diminution de surface spécifique observée pour le catalyseur K<sub>3</sub>; le volume monomoléculaire croît aussi avec la concentration d'acide jusqu'à un maximum (K<sub>1</sub>) puis il diminue.

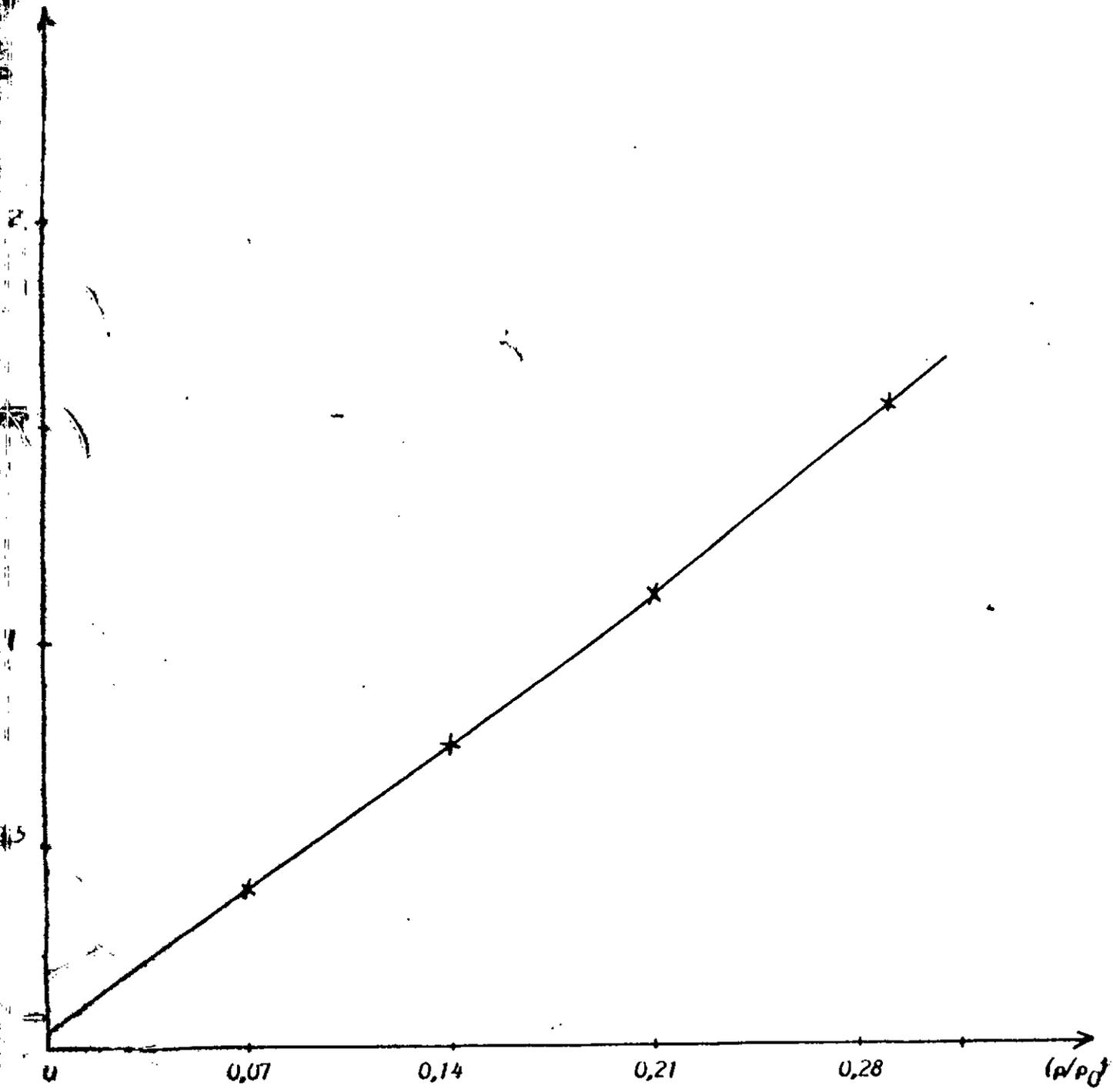


Fig III.5.a La transformée B.E.T pour catalyseur K<sub>2</sub>

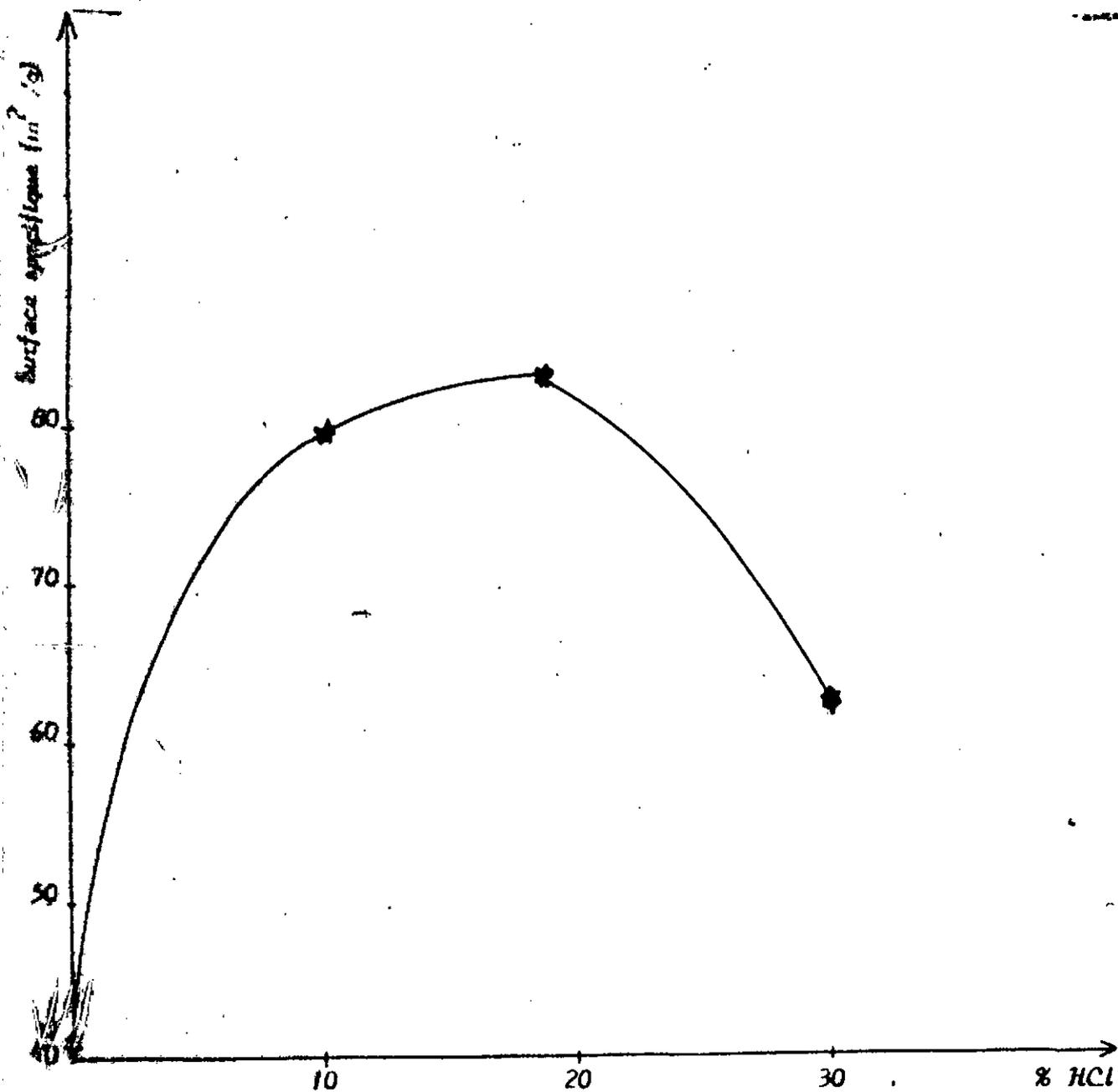


Fig III.3.b. Evolution de la surface spécifique de la bentonite en fonction de la concentration de HCl

### III.2.2-Répartition poreuse:

Le principe de la methode utilisee pour la determination de la répartition poreuse consiste a faire penetrer sous forte pression un liquide non mouillant tel que le mercure a l'interieur des pores d'un solide il existe une relation entre le rayon des pores (r) et la pression (P) de mercure appliquée sur le solide donnee par la loi:

$$P = 2d \cos O/r.$$

d : tension superficielle

O : angle de contact entre le mercure et la paroi du pore.

r : rayon du pore.

### Resultats et discussion:

Pour interpreter le processus d'activation a l'echelle structurale on represente la repartition des pores entre 10 et 10000 Å comme etant egale a cent pour cent (100%)

On a pu ainsi determiner le pourcentage en trois categories de pores

- Diametre de 10 a 50 Å (micropores)
- Diametre de 50 a 100 Å (pores de transition)
- Diametre de 100 a 10000 Å (macropores)

D'apres les resultats obtenus au tableau III.3 et representes sur la figure III.4 pour les differents catalyseurs prepares on peut faire les remarques suivantes:

- La bentonite vierge ne possede pas des micropores
- L'activation acide de la bentonite fait naître des pores de transition (de 39% a 64%)
- Plus la concentration est elevee plus ces pores de transition se detruisent ou grandissent pour donner lieu a des macropores

| Catatalyseur                                   | k <sub>0</sub> | k <sub>1</sub> | k <sub>2</sub> | k <sub>3</sub> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| % pores dont les rayons sont egaux a 50-100 Å  | 39             | 64             | 54             | 22             |
| % pores dont les rayons sont superieur a 100 Å | 61             | 36             | 46             | 78             |

Tableau III.3 -Repartition poreuse de la bentonite en fonction de la concentration de HCl.

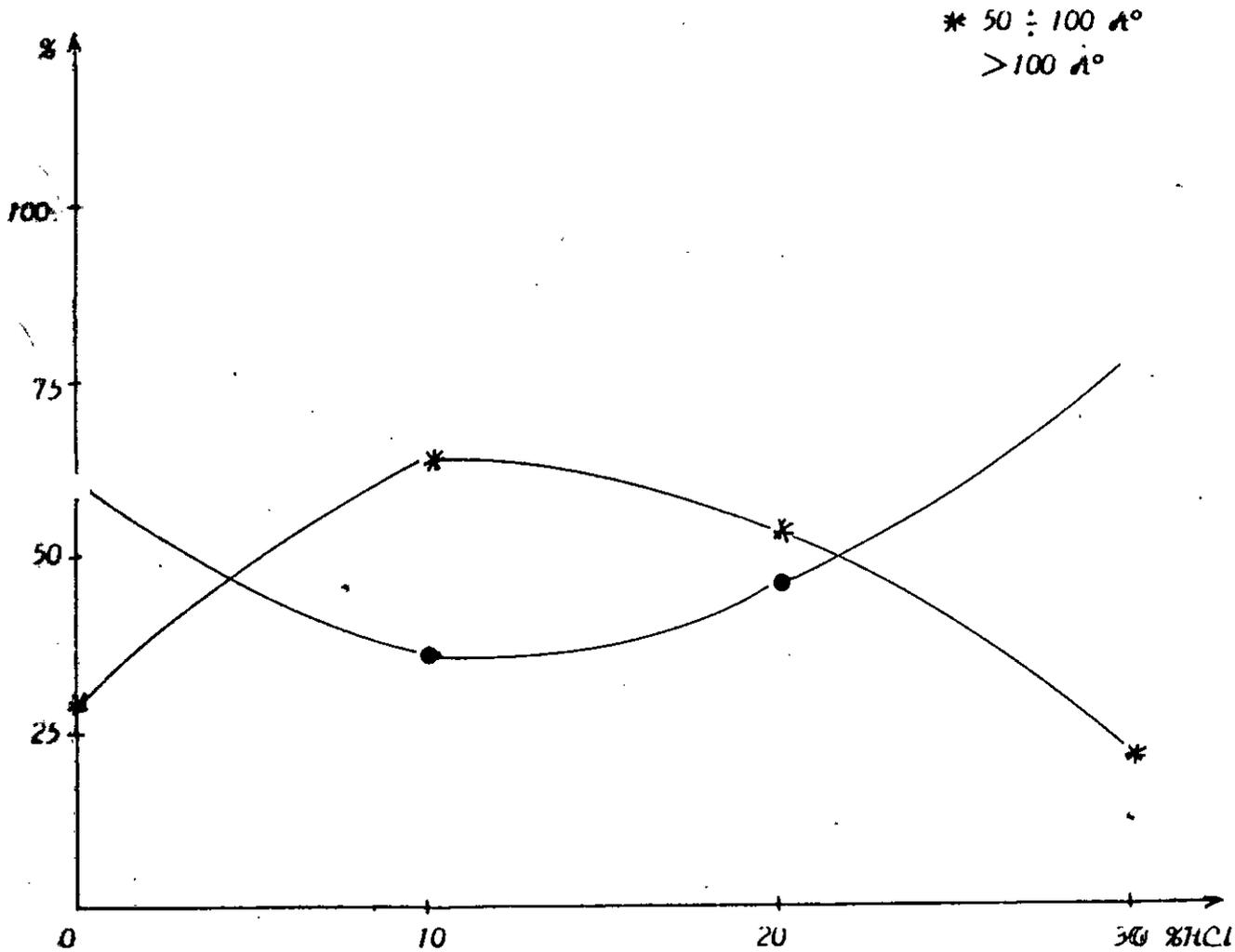


Fig III.4 Evolution de la répartition poreuse de la bentonite en fonction de la concentration de HCl

### III.3-ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE:

#### III.3.1-Principe:

C'est une methode qui permet de mesurer les distances entre les plans reticulaires des cristaux et par la d'identifier leur nature.

Si l'on fait tomber un faisceau de rayons X sur un cristal, celui-ci est reflechi dans plusieurs directions.

La diffraction se fait sur les plans reticulaires avec un angle  $\theta$  la distances entre deux plans reticulaires  $d$  est donnee par la loi de BRAGG

$$n \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta.$$

A cet effet nous avons travaille sur des poudres a grains fins parfaitement desorientees.

#### III.3.2-Préparation des poudres:

L'échantillon est broye au mortier d'agate jusqu'a obtention d'une poudre adherente a la paroi du mortier. L'échantillon est agglomere par passage pour obtenir une surface bien plane

La pression de la poudre sur une surface rugueuse et sa rotation suivant un axe perpendiculaire a la surface analysee favorisent la désorientation.

#### III.3.3-Dépouillement des diagrammes:

La determination du spectre se fait a l'aide des donnees du fichier ASTM.

L'examen des diffractogrammes des catalyseurs prepares (cf Fig.III.5.a et Fig.III.5.b) conduit aux resultats de l'analyse radiocristallographique des poudres donnees au tableau III.4.

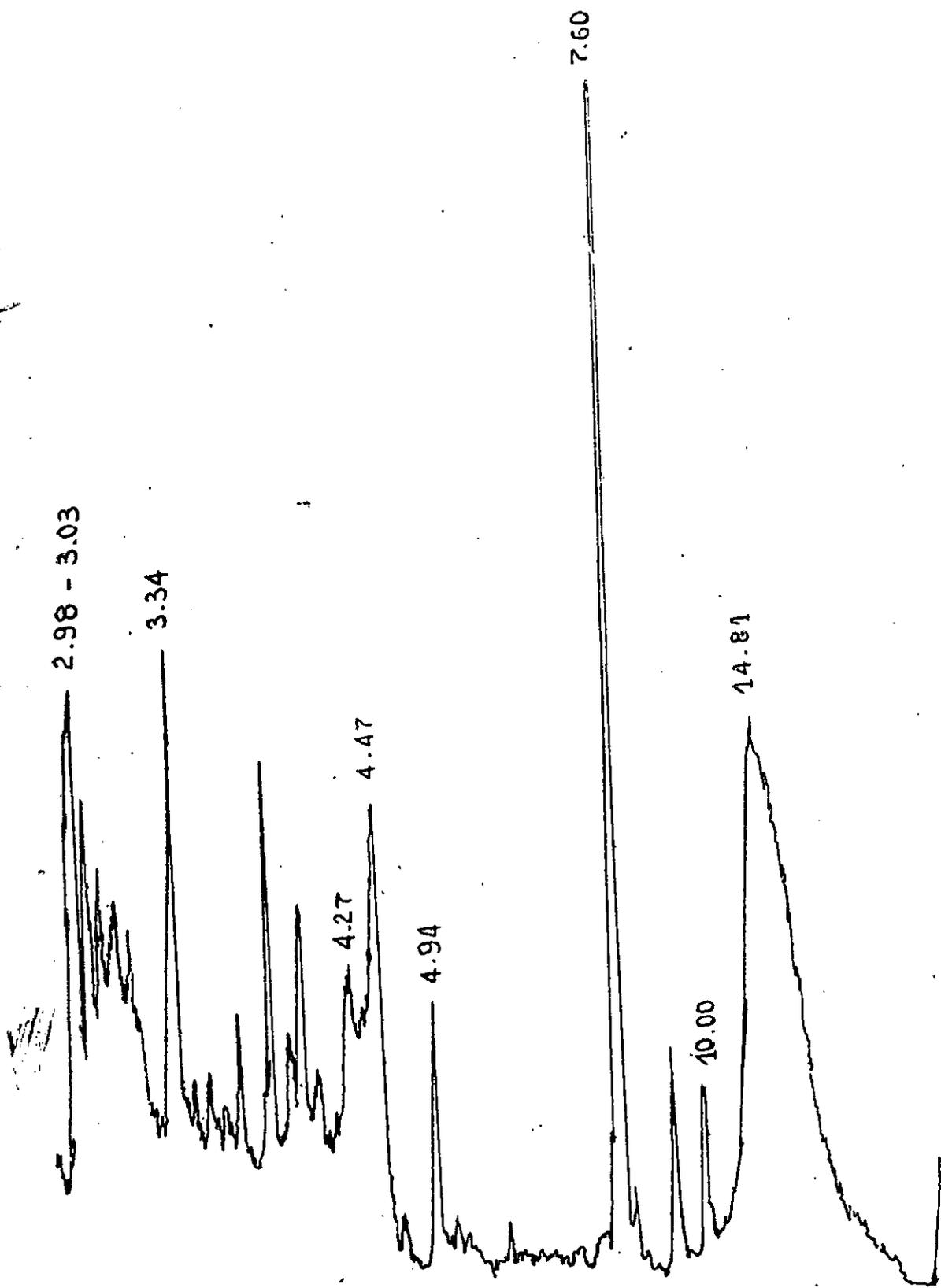


Fig III.5.a. Diffractogramme du calyseur  $K_0$

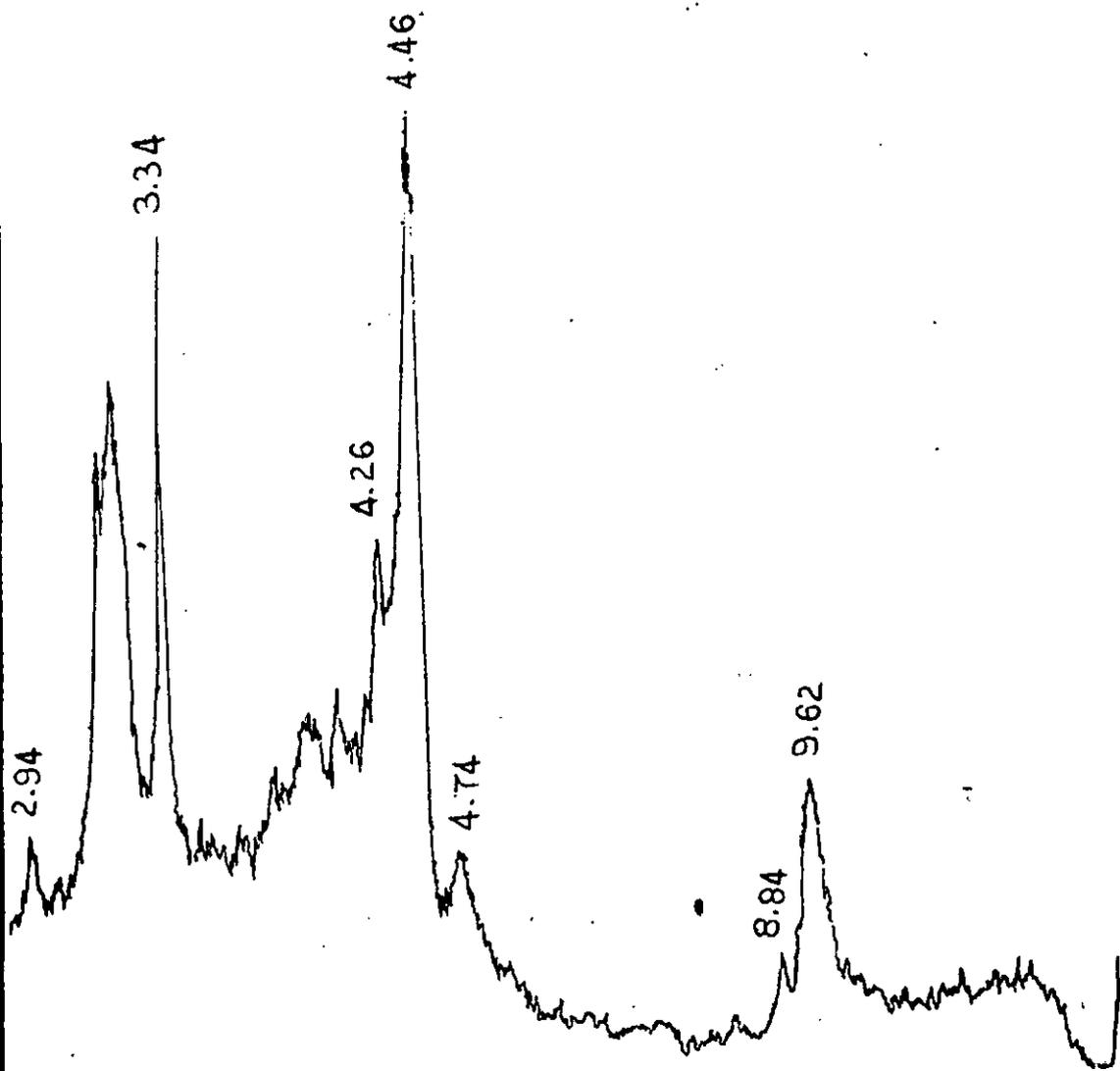


Fig III.5.6. Diffractogramme du calyseur K<sub>3</sub>

| Catalyseurs    | Minéraux argileux        |                 | Minéraux non argileux |                |                  |
|----------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|----------------|------------------|
|                | Montmorillonite<br>d[Å°] | Illite<br>d[Å°] | Quartz<br>d[Å°]       | Gypse<br>d[Å°] | Calcite<br>d[Å°] |
| K <sub>0</sub> | 14.81                    | 10.00           | 4.27                  | 7.60           | 3.03             |
|                | 4.47                     | 4.94            | 3.34                  | ---            | ---              |
|                | 2.98                     | ---             | ---                   | ---            | ---              |
| K <sub>1</sub> | 9.64                     | 8.87            | 4.27                  | ---            | ---              |
|                | 4.48                     | 4.79            | 3.35                  | ---            | ---              |
|                | 2.94                     | ---             | ---                   | ---            | ---              |
| K <sub>2</sub> | 9.52                     | 8.85            | 4.26                  | ---            | ---              |
|                | 4.46                     | 4.77            | 3.34                  | ---            | ---              |
|                | 2.94                     | ---             | ---                   | ---            | ---              |
| K <sub>3</sub> | 9.62                     | 8.84            | 4.26                  | ---            | ---              |
|                | 4.46                     | 4.74            | 3.34                  | ---            | ---              |
|                | 2.94                     | ---             | ---                   | ---            | ---              |

Tableau III.4 - Analyse radiocristallographique des catalyseurs préparés.

Il indique pour le catalyseur K<sub>0</sub> (bentonite sans traitement) qu'il y'a une prédominance de la montmorillonite avec de faible quantité d'illite. Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz (SiO<sub>2</sub>), de gypse et calcite.

Lors du traitement acide on remarque:

-Les pics de gypse et calcite disparaissent : les catalyseurs K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> ne contiennent plus ces minéraux argileux; ce qui confirme les mesure de porosité.

-Le pic du quartz est présent dans les quatre diffractogrammes le SiO<sub>2</sub> n'est donc pas détruit par l'acide chlorhydrique.

-L'intensité de montmorillonite diminue (Cf. Fig III.5) car une quantité de cette dernière a perdu sa cristallinité au cours du traitement acide.

-De plus sur un autre diffractogramme en utilisant comme solvant le polyéthylène glycol on a remarqué que la bentonite présente une bonne cristallinité qui devient mauvaise à des très hautes températures de traitement.

## III.4-ANALYSE THERMIQUE:

### III.4.1-Principe:

Généralement, les changements d'états physico-chimiques des substances, soumises à des traitements thermiques croissants s'accompagnent d'effets exo ou endothermiques qui sont mis en évidence qualitativement dans la méthode d'analyse thermique différentielle (A.T.D.).

Le principe de la méthode consiste à chauffer dans une enceinte (température programmée) l'échantillon à étudier et un corps de référence inerte ne subissant aucune transformation au cours du chauffage, un dispositif de thermocouple mesure la différence de température entre les deux échantillons.

En absence de réaction ou de transformation l'écart de température est faible et régulier c'est la ligne de base.

Lorsqu'une transformation de l'échantillon intervient elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte de celle du témoin, la température différentielle est enregistrée sous forme de pics en fonction du temps.

L'aire du pic est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en oeuvre.

Dans le cas où l'échantillon est relié à une balance, une pesée précise et continue permet de suivre l'évolution des variations de sa masse associée aux effets thermiques correspondants. On définit ainsi l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.).

L'étude thermique est réalisée sur un derivatographe de marque MOM équipé d'un four permettant d'atteindre une température de 1200°C avec un gradient de 10°C/mn.

Cet analyseur permet l'enregistrement simultané sur papier photo-sensible des courbes de l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique en fonction du temps.

### III.4.2-Resultats expérimentaux:

Les derivatogrammes obtenus par l'analyse thermogravimétrique thermique différentielle sont représentés sur les figures III.6 et III.7

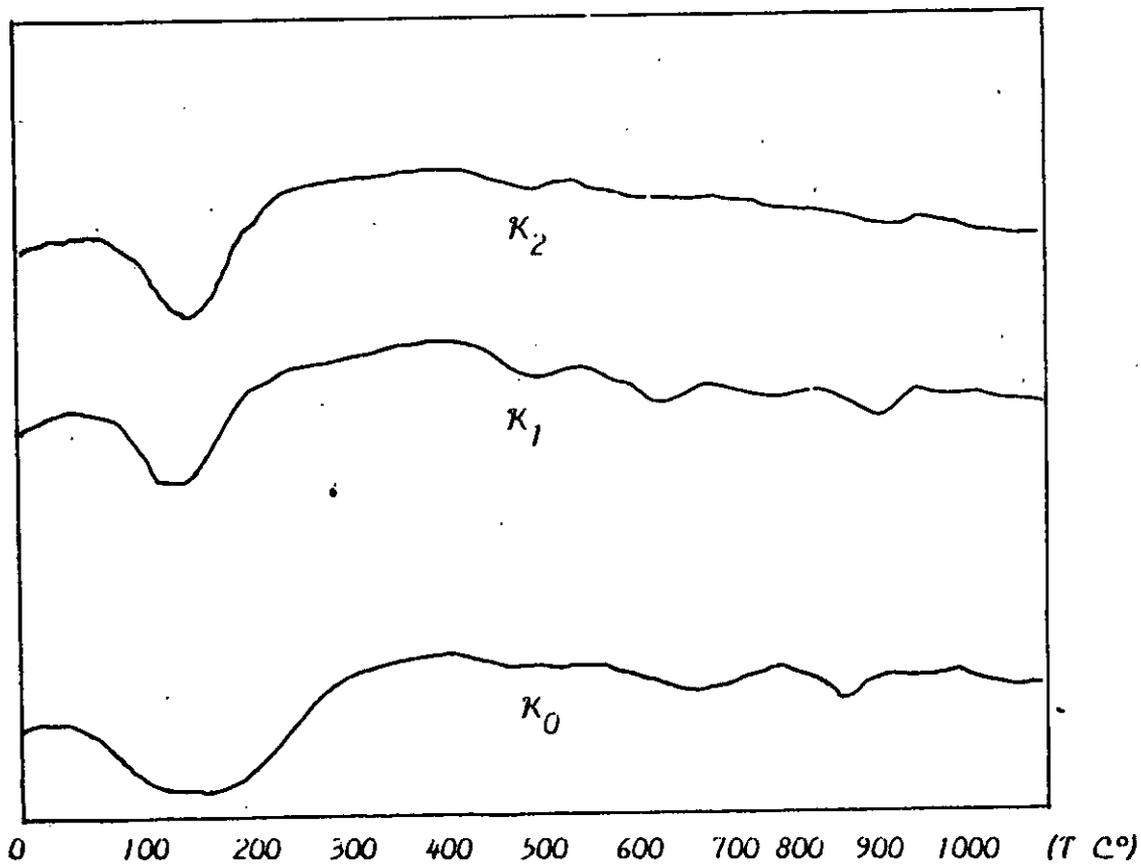


Fig IV.6. Analyse différentielle des catalyseurs préparés

8

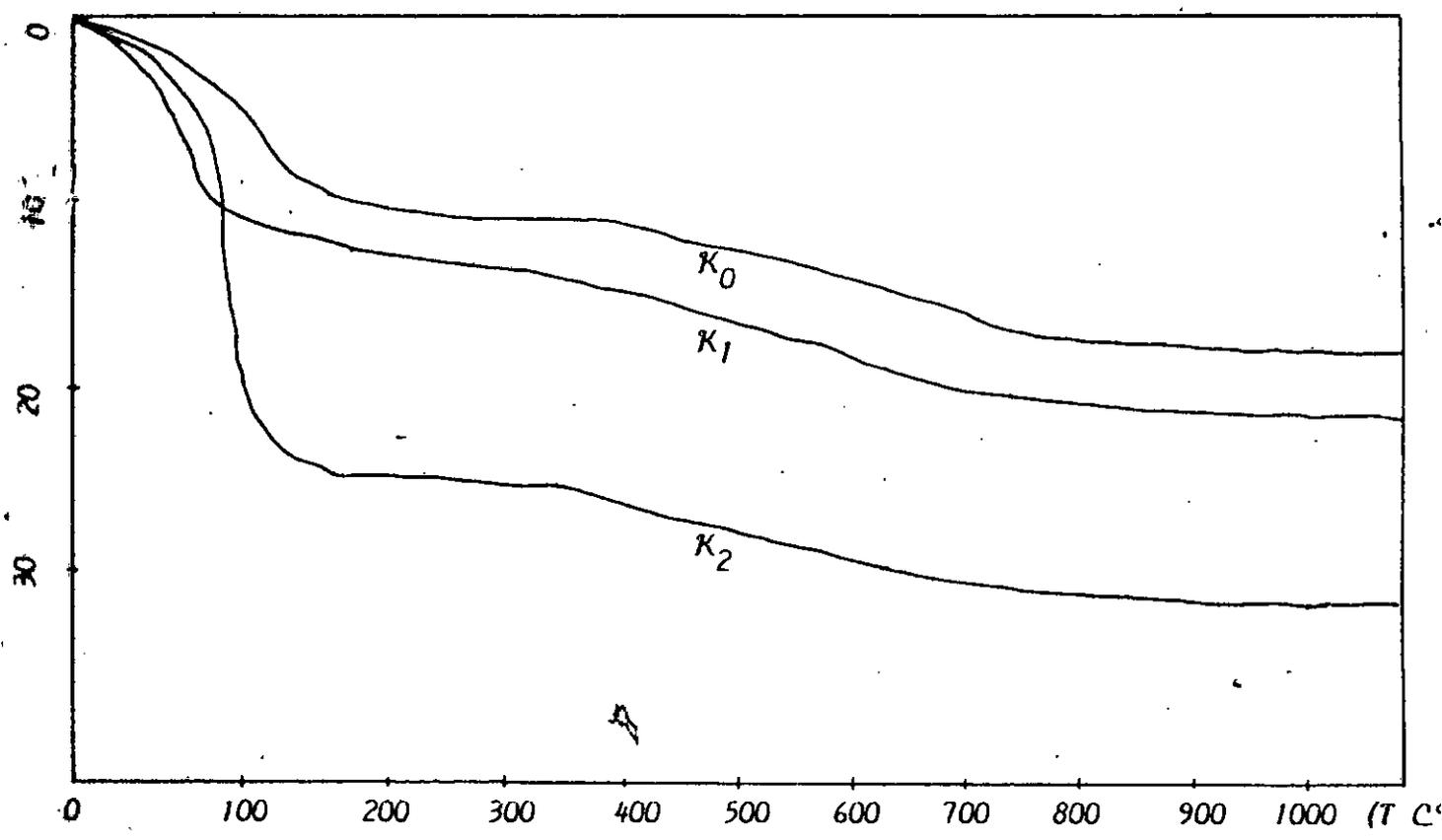


Fig III.7. Analyse thermogravimétrique des catalyseurs préparés

Nous avons constaté pour tous les catalyseurs préparés l'existence d'un crochet endothermique à basse température entre 100 et 200 °C du départ de l'eau hygroscopique, cette eau représente la fraction fixée à la surface des particules ou servant à l'hydratation des ions. Ce pic est dédoublé d'un signal représentant un maximum vers 210 °C, ce dernier met en évidence la présence de cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  perdant leur eau d'hydratation:

-Le deuxième pic s'observe à 500 °C il correspond à la présence de traces d'illites et kaolinite.

-Le troisième accident endothermique est représenté entre 600 et 700 °C avec un maximum vers 670 °C on l'attribue à la déshydratation du minéral au sein des feuillets.

La déshydroxylation complète a lieu vers 880 °C à 900 °C.

L'accident exothermique s'étalant entre 910 et 950 °C est peu marqué c'est une caractéristique de la montmorillonite

Les thermogrammes des catalyseurs  $K_1$  et  $K_2$  sont semblables à celui du catalyseur  $K_0$  mais ils présentent certaines différences à savoir:

-L'atténuation du dédoublement observé à 230 °C est due au départ des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

-La présence de cations  $\text{H}^+$  fixés au cours d'échange avec les cations monovalents lors du traitement acide est mise en évidence par le pic exothermique vers 930 °C.

## Chapitre IV:

Etude experimentale du craquage

## IV.1-CONCEPTION ET UTILISATION DE L'APPAREIL:

Le système que nous avons utilisé au laboratoire (Cf Fig IV.1) comporte trois sections:

-Une section d'alimentation en liquide reactif lequel est stocke dans un reservoir relie à une burette graduee permettant le controle de debit de charge. Le liquide est soutiré a l'aide d'une pompe doseuse.

-Une section reactionnelle comportant un reacteur tubulaire en acier inoxydable de type isotherme, son volume interne est de  $250 \text{ cm}^3$  et son diamètre interieur de 2.5 cm. Il est chauffe par deux resistances de puissance 1000 Watt chacune.

La temperature est regulee grace a un regulateur de puissance, sa mesure est etablie a l'aide d'un thermocouple introduit au centre du lit catalytique.

-Une section recuperation et separation des effluents liquides et gazeux.

A la sortie du reacteur les produits de reaction sont condenses a travers un condensateur tubulaire a eau puis recuperes dans des flacons. Les gaz sont pieges dans des flacons de MARIOTTE.

### IV.1.1-Remplissage de reacteur:

Le catalyseur melangé avec un support inerte occupe un volume de  $42 \text{ cm}^3$ , le lit catalytique place au centre de reacteurs entre deux phases de support inerte (Cf. Fig IV 2).

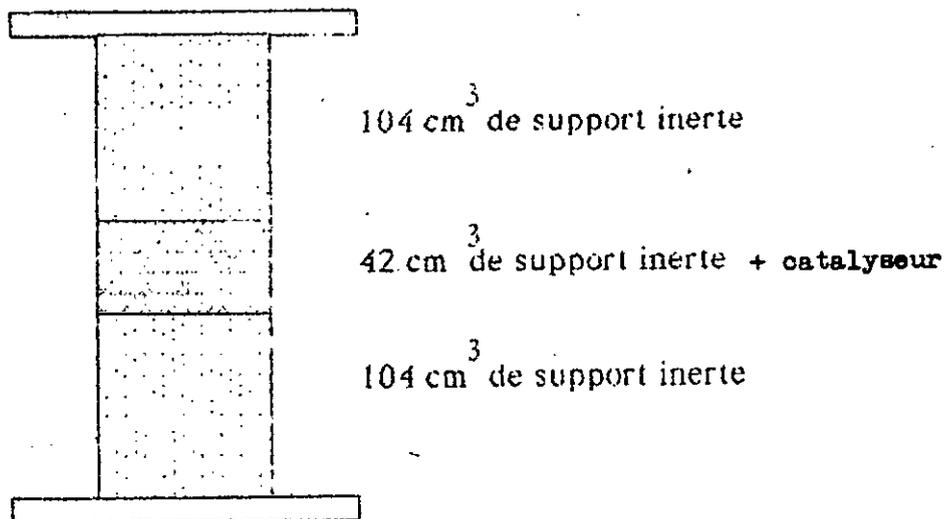


Fig IV.2 -Schema de remplissage du reacteur

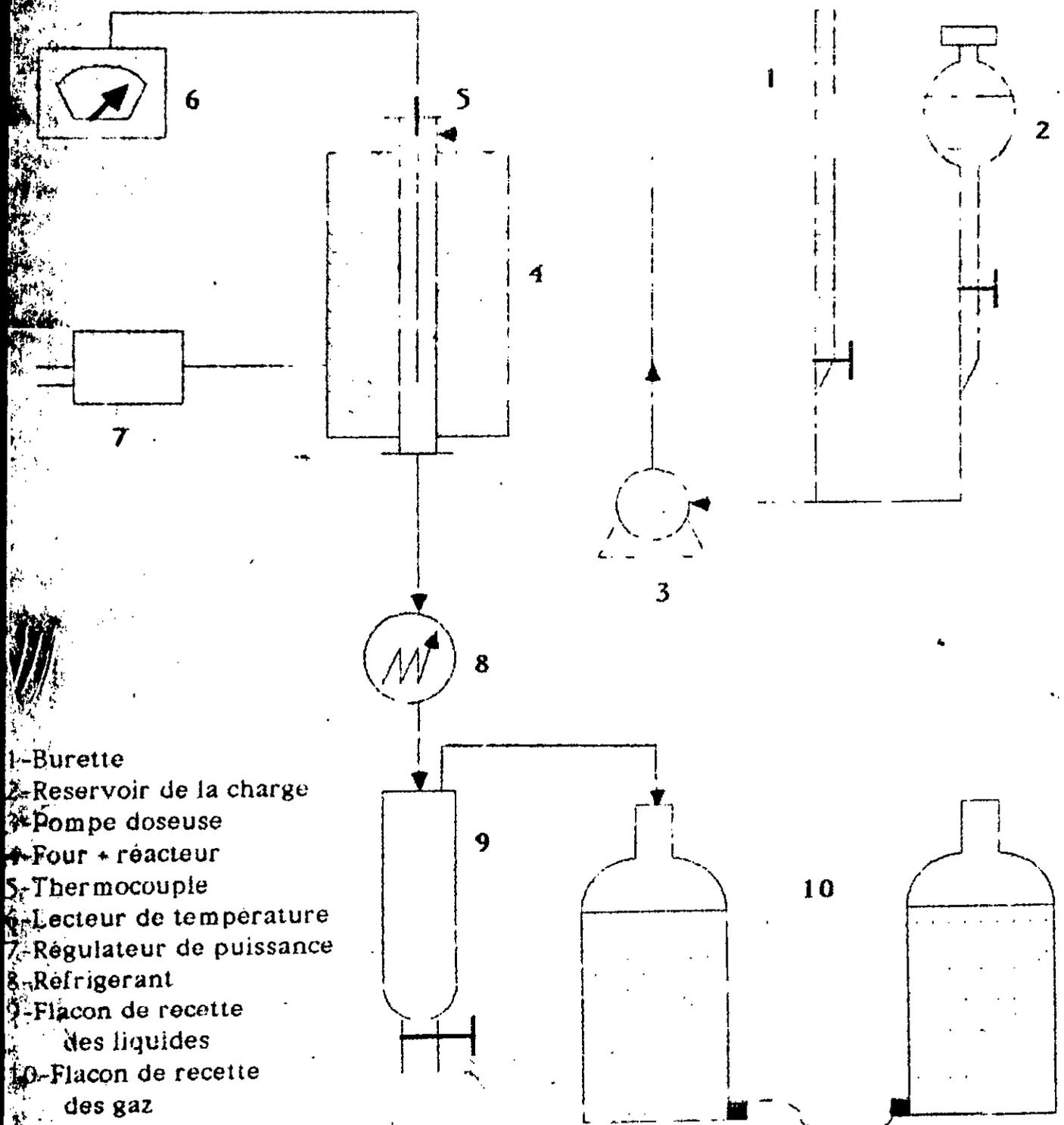


Fig IV.1 -Schéma du dispositif expérimental

## IV.2-CRAQUAGE DES MOLECULES SONDES:

### IV.2.1-Instrumentation analytique:

#### IV.2.1-Produits utilisés et leurs caracteristiques:

La coupe petrolière contient les trois familles d'hydrocarbures : les paraffines, les naphènes et les aromatiques. En vue d'avoir une idee sur les types de reactions mises en jeu et les activites des catalyseurs prepares nous avons pensé à choisir trois molécules modeles representant les trois familles et dont les températures d'ebulition sont proches et d'en faire une étude.

Les caractéristiques physiques des hydrocarbures utilisés sont exposes dans le tableau IV.1.

| Hydrocarbures utilisés | M [g] | Te [°C] | d     |
|------------------------|-------|---------|-------|
| Cumène                 | 120.2 | 150     | 0.862 |
| Decaline               | 138   | 186     | 0.870 |
| Decane                 | 142.3 | 173     | 0.730 |

Tableau IV.1 -Caracteristiques physiques des hydrocarbures utilisés.

#### IV.2.1.2-Analyse des hydrocarbures utilisés et des produits de réaction:

La pureté de la charge et sa composition ainsi que celle des produits de la réaction liquides et gazeux sont determines par analyse chromatographique en phase gazeuse dans les conditions operatoires mentionnées au tableau IV.2.

| Indications                                  | Produits gazeux                    | Produits liquides              |
|--|------------------------------------|--------------------------------|
| Chromatographe de type                       | PERKIN ELMER F <sub>17</sub>       | UNICAM 303                     |
| Detecteur                                    | Catharometre                       | ionisation a flamme            |
| Colonne                                      | DC <sub>200</sub> (de remplissage) | OV <sub>101</sub> (capillaire) |
| Debit de gaz vecteur [ml.min <sup>-1</sup> ] | 42.8                               | 30                             |
| Gaz vecteur                                  | Helium                             | Azote                          |
| Température de la colonne [°C]               | 50                                 | 40-80 [2°C.min]                |
| Température de l'injecteur [°C]              | 125                                | 250                            |
| Température de detecteur [°C]                | 225                                | 300                            |

Tableau IV.2 -Instrumentation analytique et conditions operatoires

## IV.2.2-Mise en oeuvre du catalyseur:

### IV.2.2.1-Choix des conditions de travail:

Les conditions choisies : vitesse spatiale (ou temps de contact) et température sont conformes à la bibliographie.

#### a-Vitesse spatiale:

La vitesse spatiale (VVH) est le rapport de débit volumique horaire de la charge par le volume du catalyseur:

$$VVH [h^{-1}] = \frac{\text{débit du liquide } [cm^3 \cdot h^{-1}]}{\text{volume du catalyseur } [cm^3]}$$

Le temps de contact est l'inverse de la VVH; dans notre étude nous avons fixé la VVH à deux valeurs 1 et 2.

#### b-Température:

Afin de voir l'effet de la température sur la conversion, rendement en essence, pourcentage en coke et taux de gaz nous avons choisi deux températures 475 °C et 550 °C qui sont classiques pour un craquage catalytique.

### IV.2.2.2-Expression de l'activité catalytique:

On peut évaluer l'activité catalytique en craquage par différentes grandeurs:

#### -Taux de conversion:

Le taux de conversion d'un hydrocarbure est le rapport entre la quantité transformée et la quantité introduite. Elle est exprimée en %.

$$TC = \frac{\text{quantité transformée}}{\text{quantité introduite}} \cdot 100$$

Par l'analyse chromatographique et le calcul de bilan matière on peut atteindre le % de la charge non convertie ainsi on déduit la conversion à partir de l'expression suivante:

$$TC = 100 - \% \text{ charge non convertie}$$

### -Selectivité en produit i:

On définit la selectivité vis à vis d'un produit i par le rapport de la quantité i formé et la quantité transformée. Elle est exprimée en %.

$$S_i = \frac{\text{quantité de produit i formé}}{\text{quantité transformée}} \cdot 100 \quad (1)$$

### -Rendement en produit i:

Le rendement en produit i est défini comme étant le rapport entre la quantité de produit i formé et la quantité introduite.

$$R_i = \frac{\text{quantité de produit i formé}}{\text{quantité introduite}} \cdot 100$$

## IV.2.3-Mesure des activités catalytiques:

Pour chaque réactif (cumène, décaline, décane) on fait varier la température, la vitesse spatiale et l'acidité du catalyseur.

Les résultats représentés sur les tableaux qui suivent expriment les taux de conversion, les rendements et les selectivités en fonction des conditions opératoires.

### IV.2.3.1-Influence des différents paramètres:

Plusieurs paramètres seront étudiés comme suit:

#### a-Température:

Les conditions de travail sont fixées comme suit:

1-Charge : cumène.

VVH = 1 h<sup>-1</sup>.

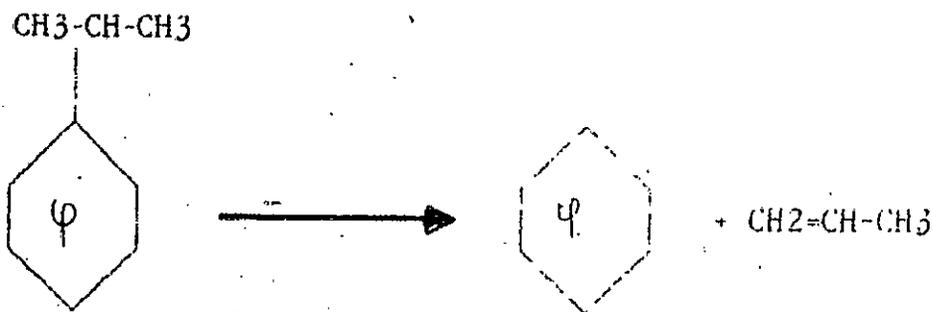
| Catalyseurs              | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|--------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| Température [°C]         | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   |
| Taux de conversion [%]   | 2.46           | 3.57  | 16.70          | 20.22 | 21.12          | 24.59 | 10.80          | 13.94 |
| Rendement [%]            |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Gaz : Propène            | 0.82           | 1.33  | 4.60           | 6.41  | 5.42           | 7.30  | 3.09           | 4.28  |
| Liquide : Benzène        | 1.56           | 2.15  | 11.95          | 13.81 | 15.70          | 17.09 | 7.59           | 9.52  |
| Solide : Coke            | 0.08           | 0.09  | 0.12           | 0.18  | 0.18           | 0.21  | 0.12           | 0.14  |
| Non transformé : Cumène  | 95.02          | 94.95 | 81.80          | 78.25 | 77.45          | 73.50 | 88.10          | 84.76 |
| Non identifié (impureté) | 1.52           | 1.48  | 1.50           | 0.18  | 1.40           | 1.60  | 1.10           | 1.30  |

Tableau IV.3 -Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du Cumène et rendement en produits à deux températures égales à 475 et 550 °C.

Nous remarquons que les catalyseurs prepares ( $K_0, K_1, K_2, K_3$ ) présentent des activités appreciables par rapport a la bentonite non acidifiée ( $K_0$ ).

Pour tous les catalyseurs la température fait augmenter la conversion mais a des degrés différents vu que le craquage est un phénomène endothermique. Le taux de coke augmente avec la conversion mais il diminue en augmentant la température a conversion constante.

Le constituant gazeux majeur est le propene car la rupture se fait au niveau de la chaîne latérale selon l'équation chimique :



La réaction principale est donc une desalkylation.

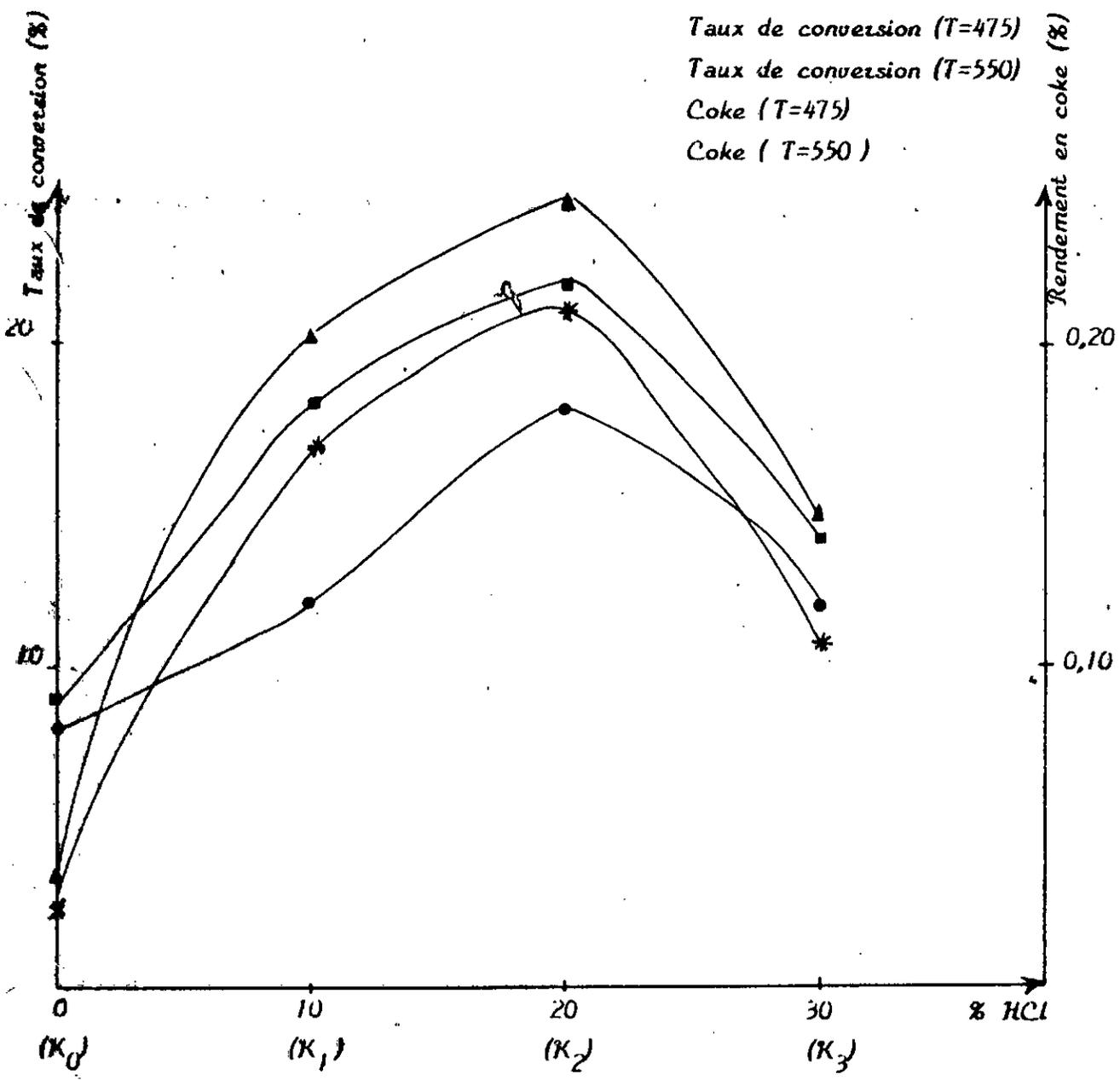


Fig IV.3.a. Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du cumène et rendement en coke à deux températures: 475 et 550°C

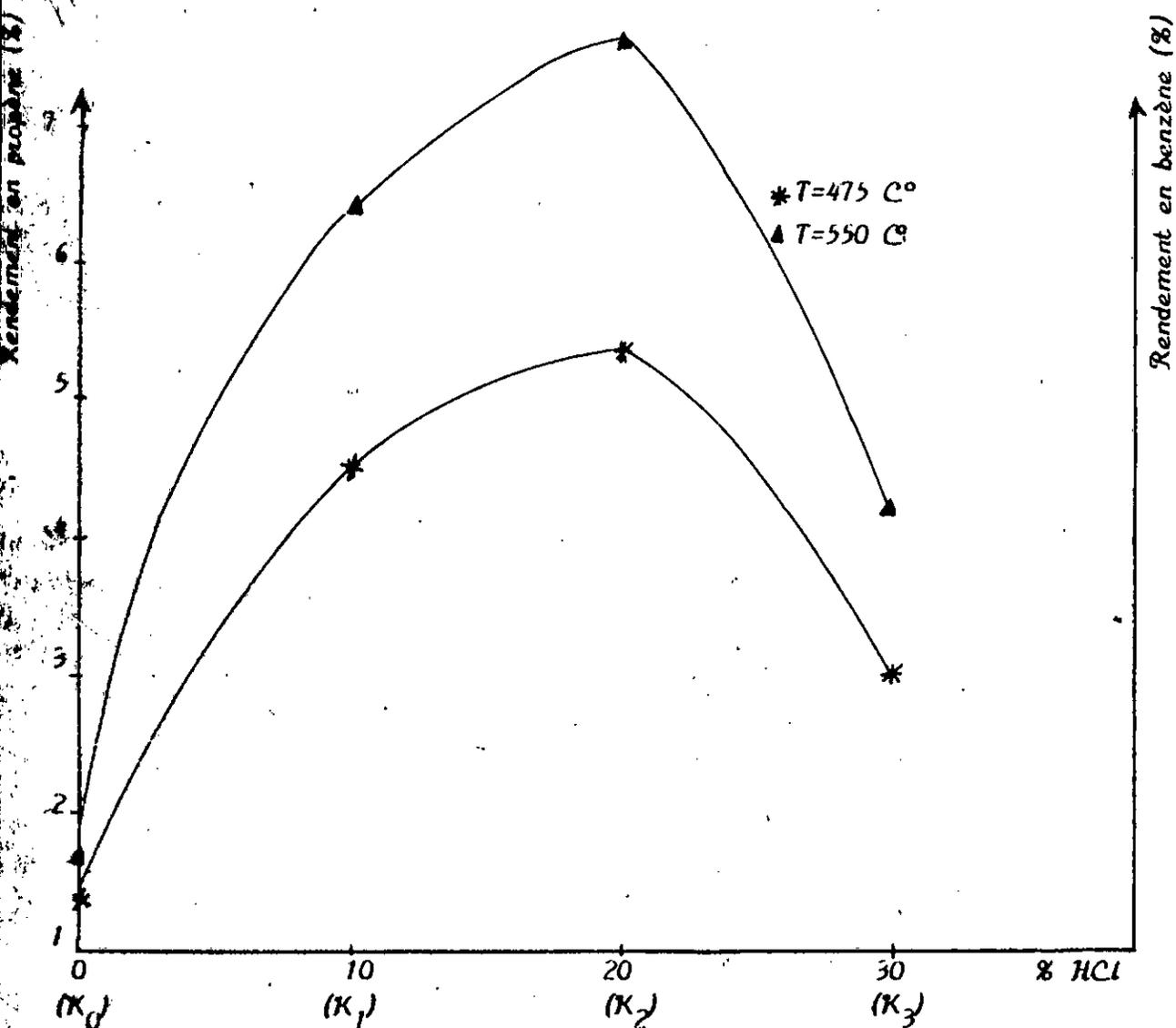


Fig IV.3.b Influence de l'acidité du catalyseur sur les rendements en propène et en benzène à deux températures 475 et 550°C

## 2-Charge : decaline

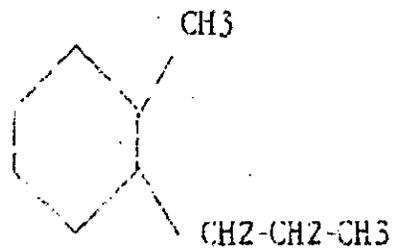
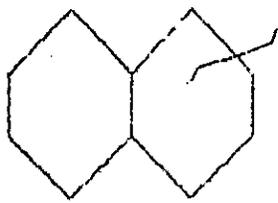
Le deuxième hydrocarbure utilisé comme charge est la decaline. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.4.a à une vitesse spatiale égale à 1 et deux températures égales à 475 et 550° C.

| Catalyseurs                   | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|-------------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| Température (°C)              | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   |
| Taux de conversion (%)        | 1.52           | 2.90  | 10.09          | 12.97 | 10.48          | 13.36 | 8.99           | 12    |
| Rendement (%)                 |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Hydrogène                     | 0.02           | 0.03  | 0.05           | 0.13  | 0.04           | 0.10  | 0.04           | 0.15  |
| Méthane                       | 0.05           | 0.10  | 0.19           | 0.35  | 0.19           | 0.37  | 0.16           | 0.38  |
| Ethylène + Ethane             | 0.06           | 0.16  | 0.21           | 0.47  | 0.22           | 0.46  | 0.18           | 0.47  |
| Propène + Propane             | 0.1            | 0.11  | 0.35           | 0.32  | 0.46           | 0.37  | 0.28           | 0.23  |
| Butane                        | 0.12           | 0.11  | 0.45           | 0.35  | 0.57           | 0.52  | 0.35           | 0.31  |
| Gaz total                     | 0.35           | 0.51  | 1.15           | 1.60  | 1.48           | 1.52  | 1.01           | 1.54  |
| Méthylcyclopentane            | 0.03           | 0.06  | 0.35           | 0.37  | 0.38           | 0.39  | 0.09           | 0.10  |
| Méthylbenzène                 | 0.05           | 0.12  | 0.18           | 0.64  | 0.21           | 0.65  | 0.12           | 0.83  |
| 1,4 Diméthylbenzène           | 0.03           | 0.11  | 0.13           | 0.67  | 0.14           | 0.73  | 0.12           | 1.28  |
| 1 ethyl 2 méthylbenzène       | 0.06           | 0.13  | 0.42           | 1.32  | 0.44           | 1.47  | 0.15           | 0.25  |
| 1H indène 2,3dihydro 2 méthyl | 0.09           | 0.16  | 0.24           | 0.26  | 0.24           | 0.29  | 0.24           | 0.23  |
| 1 ethyl propenyl benzène      | 0.35           | 0.69  | 3.99           | 3.76  | 3.95           | 3.63  | 3.93           | 3.95  |
| Spiro 4,5 decane              | 0.04           | 0.09  | 0.13           | 0.31  | 0.13           | 0.32  | 0.13           | 0.16  |
| 1,2,3,4 tétrahydronaphtène    | 0.27           | 0.60  | 2.42           | 2.36  | 2.40           | 2.40  | 2.35           | 2.53  |
| Naphtalène                    | 0.11           | 0.24  | 0.35           | 0.77  | 0.35           | 0.52  | 0.37           | 0.56  |
| Liquide total                 | 1.03           | 2.20  | 5.22           | 10.46 | 5.27           | 10.73 | 7.53           | 9.90  |
| Solide Coke                   | 0.13           | 0.19  | 0.63           | 0.53  | 0.73           | 0.81  | 0.45           | 0.53  |
| Non transformés               |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Cis-decahydronaphtalène       | 0.14           | 0.30  | 0.71           | 0.28  | 0.71           | 0.25  | 0.70           | 0.29  |
| Trans decahydronaphtalène     | 98.35          | 96.80 | 89.19          | 86.75 | 89.81          | 86.35 | 90.31          | 87.71 |

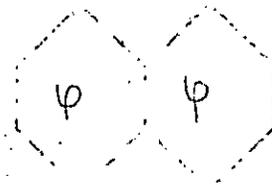
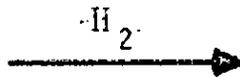
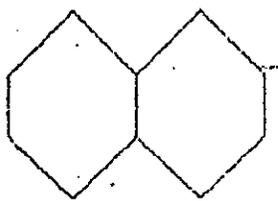
Tableau IV.4.a - Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion de la decaline et rendements en produits à 2 températures égales à 475 et 550° et à VVH-1h<sup>1</sup>.

D'après les résultats (cf tableau IV.4.a), on remarque que lors de craquage de la decaline plusieurs réactions ont eu lieu à savoir les réactions de scission, deshydrogénation et d'isomérisation.

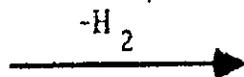
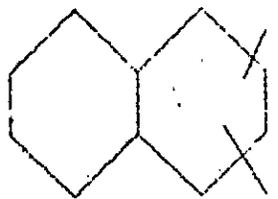
Le produit le plus fréquent quelque soit le catalyseur est le méthylpropylbenzène. Il y a donc ouverture du premier cycle et formation de double liaison.



Le deuxième produit qui semble se retrouver à travers tous les catalyseurs est le 1,2,3,4 tétrahydronaphtalène qui serait dû à une deshydrogénation d'un cycle.



Il faut signaler aussi le 1,4 diméthylbenzène qui peut être généré lors du mécanisme suivant:



À partir de la formule [1] on peut calculer les sélectivités des produits de craquage de la décaline en vue de nous rendre compte de leur évolution d'un catalyseur à un autre et de leurs variations sous l'effet de la température.

| Catalyseurs                                      | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|--|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| Température [°C]                                 | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   |
| Taux de conversion [%]                           | 1.52           | 2.90  | 10.09          | 12.97 | 10.48          | 13.36 | 5.99           | 12    |
| Selectivité [%]                                  |                |       |                |       |                |       |                |       |
| H <sub>2</sub> + C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> | 5.60           | 10.02 | 4.45           | 7.55  | 4.25           | 6.96  | 4.22           | 6.34  |
| C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub> (Aliphatique)    | 16.56          | 9.65  | 11.45          | 9.15  | 13.47          | 9.58  | 9.01           | 5.33  |
| C <sub>7</sub> - C <sub>9</sub> (Aromatique)     | 9.27           | 12.41 | 7.23           | 20.27 | 7.53           | 21.75 | 4.53           | 19.37 |
| C <sub>10</sub>                                  | 31.70          | 32.41 | 43.17          | 33.49 | 41.51          | 31.74 | 47.84          | 36.25 |
| tétraline + naphthalène                          | 25.15          | 28.97 | 27.43          | 24.13 | 25.24          | 24.10 | 30.59          | 25.75 |
| Coke   | 5.61           | 6.55  | 5.24           | 6.39  | 6.97           | 6.06  | 5.01           | 4.67  |

Tableau IV.4.b - Influence de l'acidité sur les selectivités en produits de craquage de la decaline a 2 temperatures egales a 475 et 550 °C et VVH-1h<sup>1</sup>

Il ressort des résultats obtenus dans le tableau IV.4.b schématisés par les figures IV.2.a; IV.2.b; IV.2.c et IV.2.d les conclusions suivantes:

-La bentonite brute (K<sub>0</sub>) ne présente aucun intérêt pour la réaction de craquage de la decaline car elle donne un très faible taux de transformation (1.51%) par comparaison on remarque que le catalyseur K<sub>2</sub> est le plus actif par rapport aux autres.

Pour tous les catalyseurs la température a le même effet positif sur la conversion compte tenu de l'endothermicité du procédé.

Les selectivités en C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> (aromatiques) et en gaz augmente avec la température mais il n'en est pas le cas pour les selectivités en C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> (aliphatiques) et en naphthalène + tétraline; elles diminuent.

La selectivité en coke est diminuée par la température pour tous les catalyseurs.

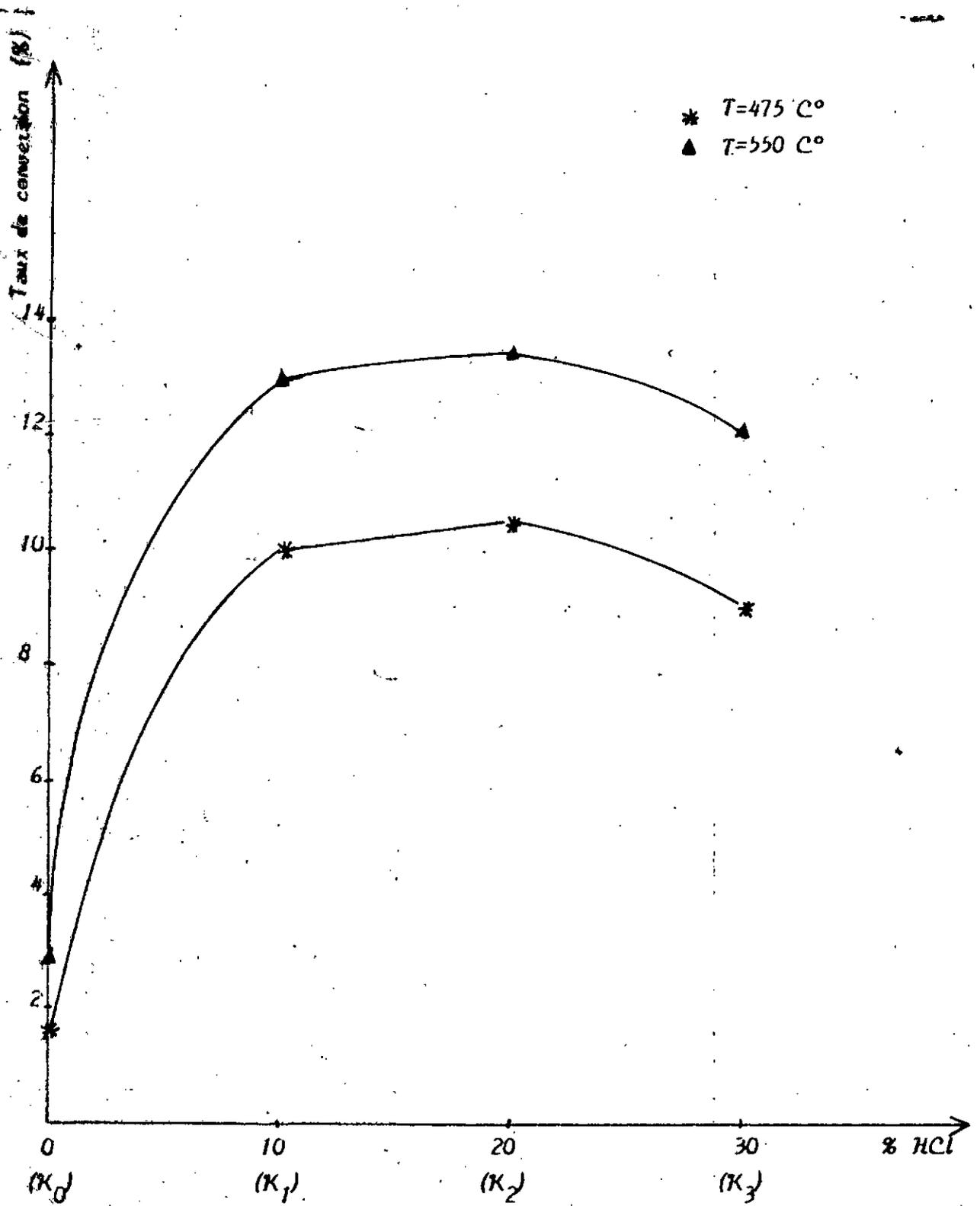


Fig IV.4.a Influence de l'acidité du catalyseur sur le taux de conversion de la decaline à deux températures 475 et 550  $^{\circ}\text{C}$

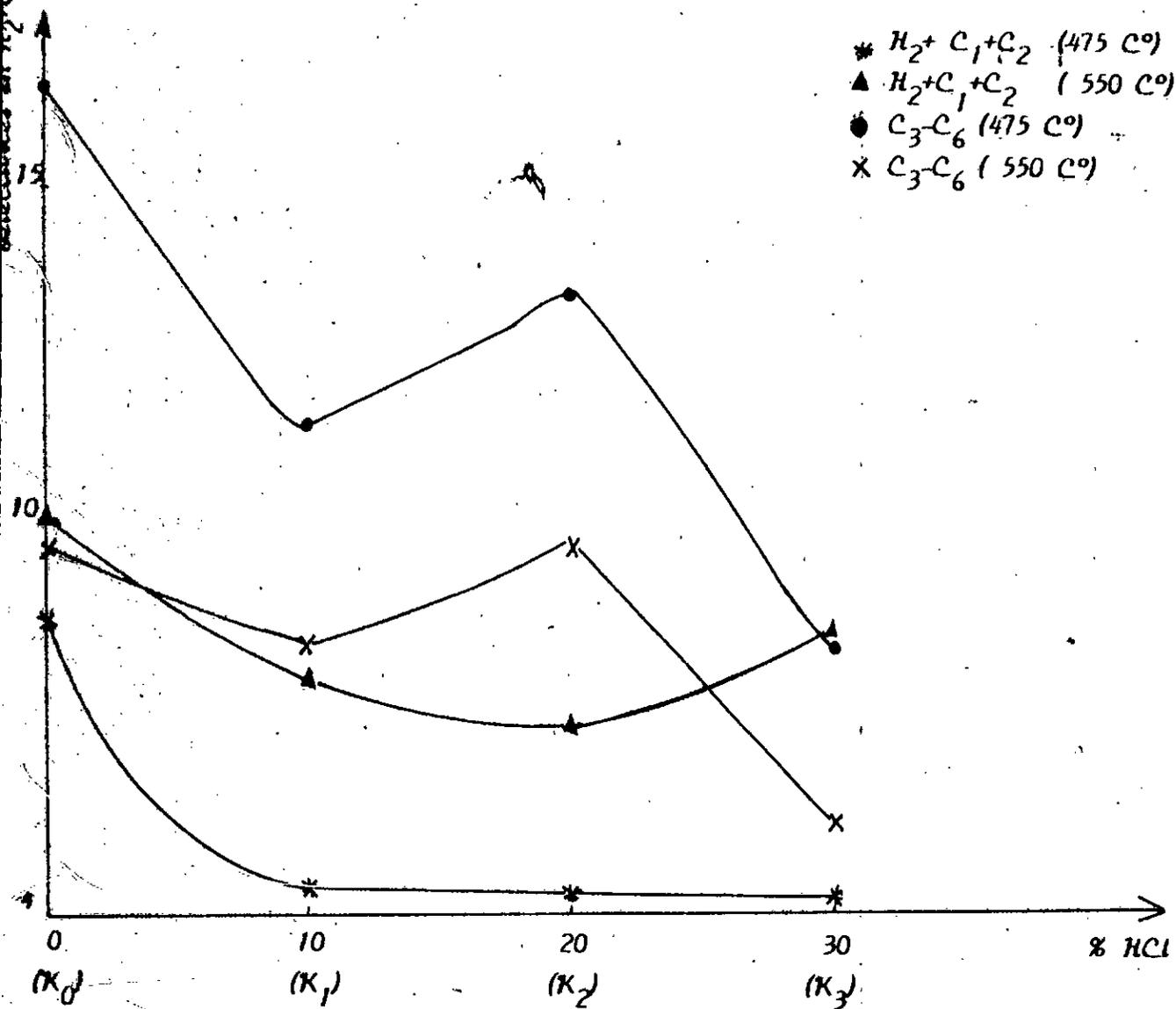


Fig IV.4.b. Influence de l'acidité du catalyseur sur les selectivités en  $H_2 + C_1 + C_2$  et  $C_3 - C_6$  à deux températures 475 et 550 C°

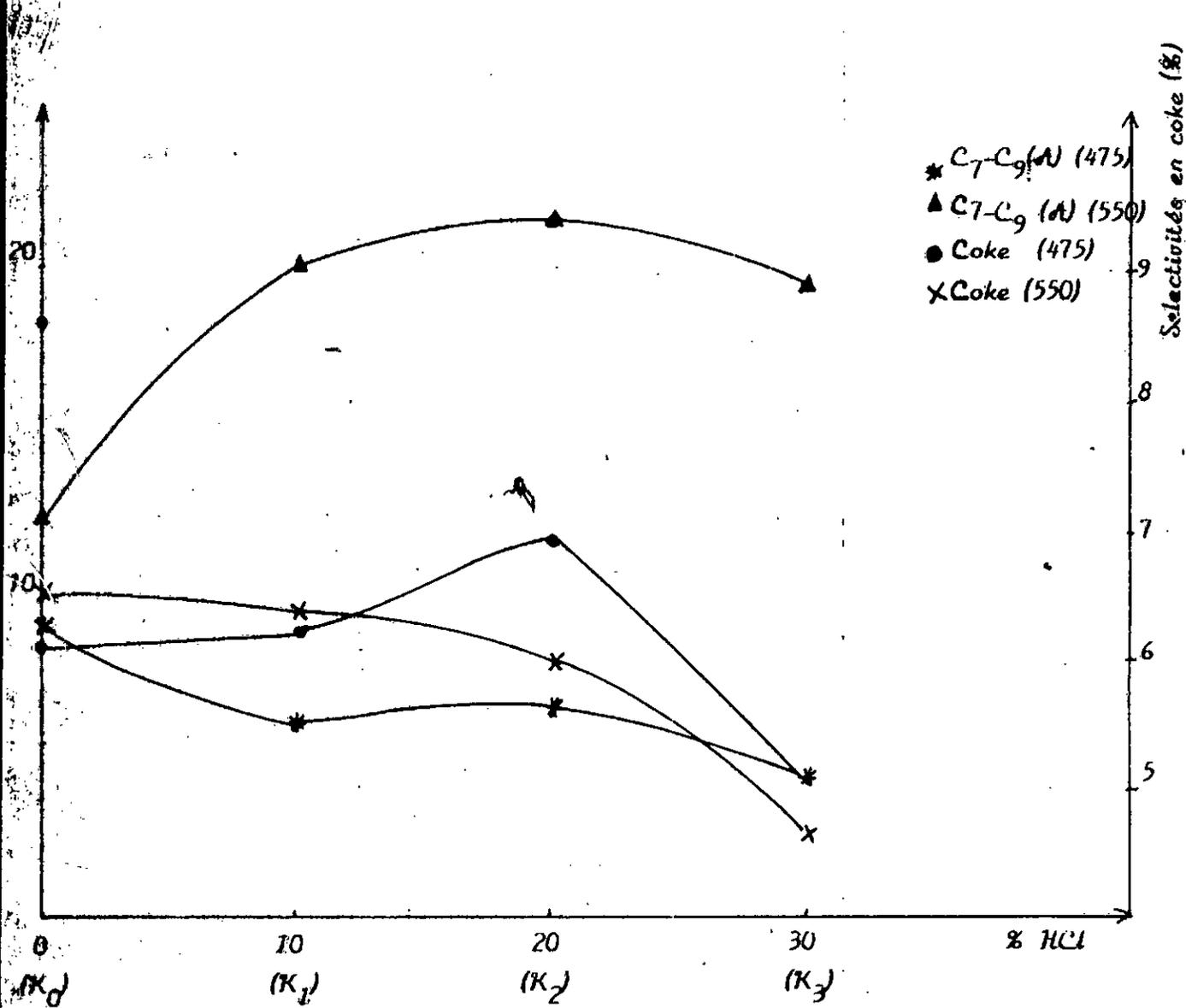


Fig IV.4.c. Influence de l'acidité du catalyseur sur les selectivités en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> (A) et en coke à deux températures 475 C° et 550 C°

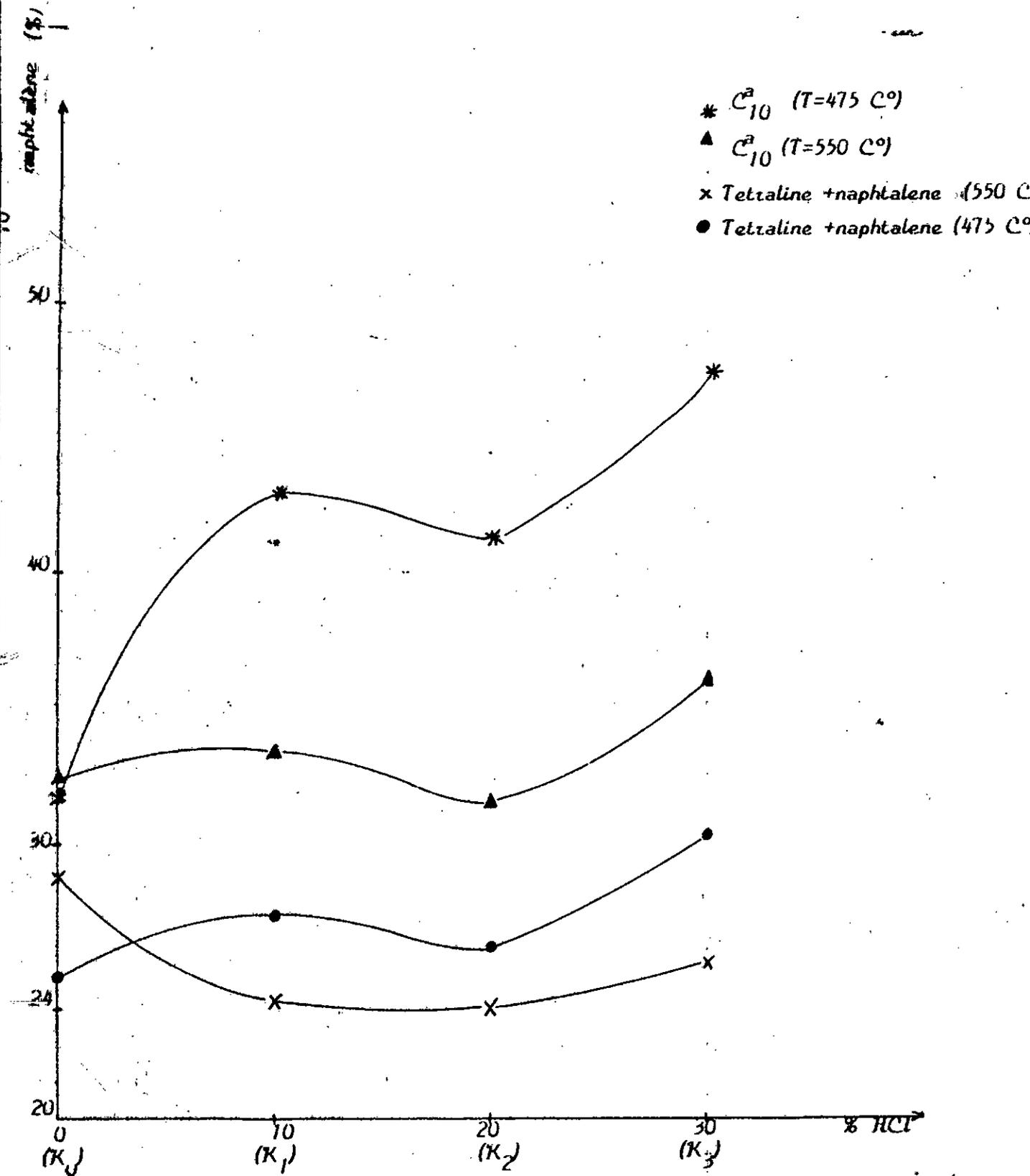


Fig IV.4.d. Influence de l'acidité du catalyseur sur les selectivités en  $C_{10}^a$  et tetraline + naphtalène à deux températures 475 et 550  $C^\circ$

### 3-Charge : decane

VVH = 1h<sup>-1</sup>.

| Catalyseurs                             | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|---|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| Température [°C]                        | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   |
| Taux de conversion (%)                  | 0.39           | 0.66  | 4.82           | 12.06 | 5.96           | 13.43 | 3.25           | 6.03  |
| Rendement (%)                           |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Hydrogène                               | 0.01           | 0.02  | 0.04           | 0.15  | 0.03           | 0.15  | 0.05           | 0.15  |
| Méthane                                 | 0.02           | 0.05  | 0.12           | 0.35  | 0.13           | 0.41  | 0.09           | 0.28  |
| Ethylène + éthane                       | 0.02           | 0.06  | 0.14           | 0.39  | 0.15           | 0.43  | 0.11           | 0.33  |
| Propène + propane                       | 0.04           | 0.06  | 0.43           | 0.62  | 0.47           | 0.77  | 0.23           | 0.38  |
| Butane + isobutane                      | 0.05           | 0.05  | 0.51           | 0.66  | 0.59           | 0.82  | 0.27           | 0.41  |
| Gaz total                               | 0.14           | 0.25  | 1.24           | 2.17  | 1.37           | 2.61  | 0.76           | 1.56  |
| Pentène + Pentane                       | 0.07           | 0.12  | 0.97           | 3.01  | 1.23           | 3.28  | 0.77           | 1.21  |
| Hexène + Methylpentane                  | 0.06           | 0.10  | 0.82           | 2.25  | 1.14           | 2.35  | 0.63           | 1.07  |
| 2,4 Dimethylpentane + Toluène           | 0.04           | 0.06  | 0.66           | 2.02  | 0.87           | 2.07  | 0.39           | 0.73  |
| 2,4 Dimethylhexane<br>+ Dimethylbenzène | 0.02           | 0.04  | 0.54           | 1.37  | 0.66           | 1.65  | 0.30           | 0.60  |
| 2,4 Dimethylheptane                     | 0.01           | 0.02  | 0.34           | 0.94  | 0.41           | 1.13  | 0.21           | 0.56  |
| Liquide total                           | 0.20           | 0.34  | 3.33           | 9.59  | 4.31           | 10.48 | 2.30           | 4.17  |
| Solide : Coke                           | 0.05           | 0.07  | 0.25           | 0.30  | 0.28           | 0.34  | 0.19           | 0.24  |
| Non transformés : decane                | 97.27          | 97.02 | 97.79          | 85.62 | 91.63          | 84.11 | 94.35          | 91.56 |
| Non identifié :                         | 2.34           | 2.32  | 2.39           | 2.32  | 2.41           | 2.46  | 2.39           | 2.41  |

Tableau 5.a - Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du decane et rendements en produits de réaction à deux températures 475 et 550 °C.

D'après les résultats présentés au tableau IV.5.a on observe qu'au cours du craquage de decane, en plus des réactions de scission qui donnent des fragments plus petits que ceux de la molécule de départ d'autres ont eu lieu : réaction de formation d'oléfines et d'aromatiques.

La réaction la plus probable donne le pentane et le pentène il y'a donc scission au milieu de la molécule :  $C_{10} \rightarrow C_5 + C_5$ .

Il faut noter les faibles taux de conversion obtenus pour cette molécule (maximum 13%).

A comparer avec ce qui est dit dans la bibliographie, en craquage catalytique les hydrocarbures se classent dans l'ordre de réactivité décroissant suivant : cumène > decaline > decane.

Les résultats exposés dans le tableau IV.5.b représentent les sélectivités en produits de craquage du decane en fonction de l'acidité du catalyseur à 2 températures.

| Catalyseurs                   | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|-------------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| Température (°C)              | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   | 475            | 550   |
| Taux de conversion (%)        | 0.39           | 0.66  | 4.82           | 12.06 | 5.96           | 13.43 | 3.25           | 6.03  |
| Selectivité (%)               |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Hydrogène                     | 2.56           | 4.54  | 0.84           | 1.24  | 0.50           | 1.34  | 1.55           | 2.65  |
| Méthane                       | 5.13           | 7.58  | 2.49           | 2.90  | 2.18           | 3.05  | 2.77           | 4.64  |
| Ethylène + Ethane             | 5.13           | 9.09  | 2.90           | 3.24  | 2.52           | 3.20  | 3.38           | 5.47  |
| Propène + Propane             | 10.26          | 9.09  | 8.92           | 5.14  | 7.89           | 5.73  | 7.08           | 6.30  |
| Butane + isobutane            | 12.52          | 7.58  | 10.58          | 5.47  | 9.90           | 6.11  | 5.31           | 6.50  |
| Gaz total                     | 35.90          | 37.88 | 25.73          | 17.99 | 22.99          | 19.43 | 23.39          | 25.56 |
| Pentène + Pentane             | 17.95          | 15.18 | 20.12          | 24.96 | 20.64          | 24.42 | 23.69          | 20.07 |
| Hexène + Méthylpentane        | 15.38          | 15.15 | 17.02          | 18.66 | 19.13          | 17.49 | 19.35          | 17.74 |
| 2,4-Diméthylpentane + Toluène | 10.26          | 9.09  | 13.69          | 16.75 | 14.5           | 15.41 | 12             | 13.10 |
| 2,4-Diméthylhexane            |                |       |                |       |                |       |                |       |
| • Diméthylbenzène             | 5.13           | 6.06  | 11.20          | 11.36 | 11.07          | 12.29 | 9.23           | 9.95  |
| 2,4-Diméthylheptane           | 2.56           | 3.03  | 7.05           | 7.79  | 6.88           | 8.41  | 6.46           | 9.29  |
| Liquide total                 | 51.28          | 51.51 | 69.08          | 79.52 | 72.31          | 78.02 | 70.76          | 70.15 |
| Solide total - Coke           | 12.82          | 10.61 | 5.19           | 2.49  | 4.70           | 2.53  | 5.85           | 3.95  |

Tableau IV.5.b - Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du decane et les selectivités en produits de reaction a deux températures 475 et 550 °C.

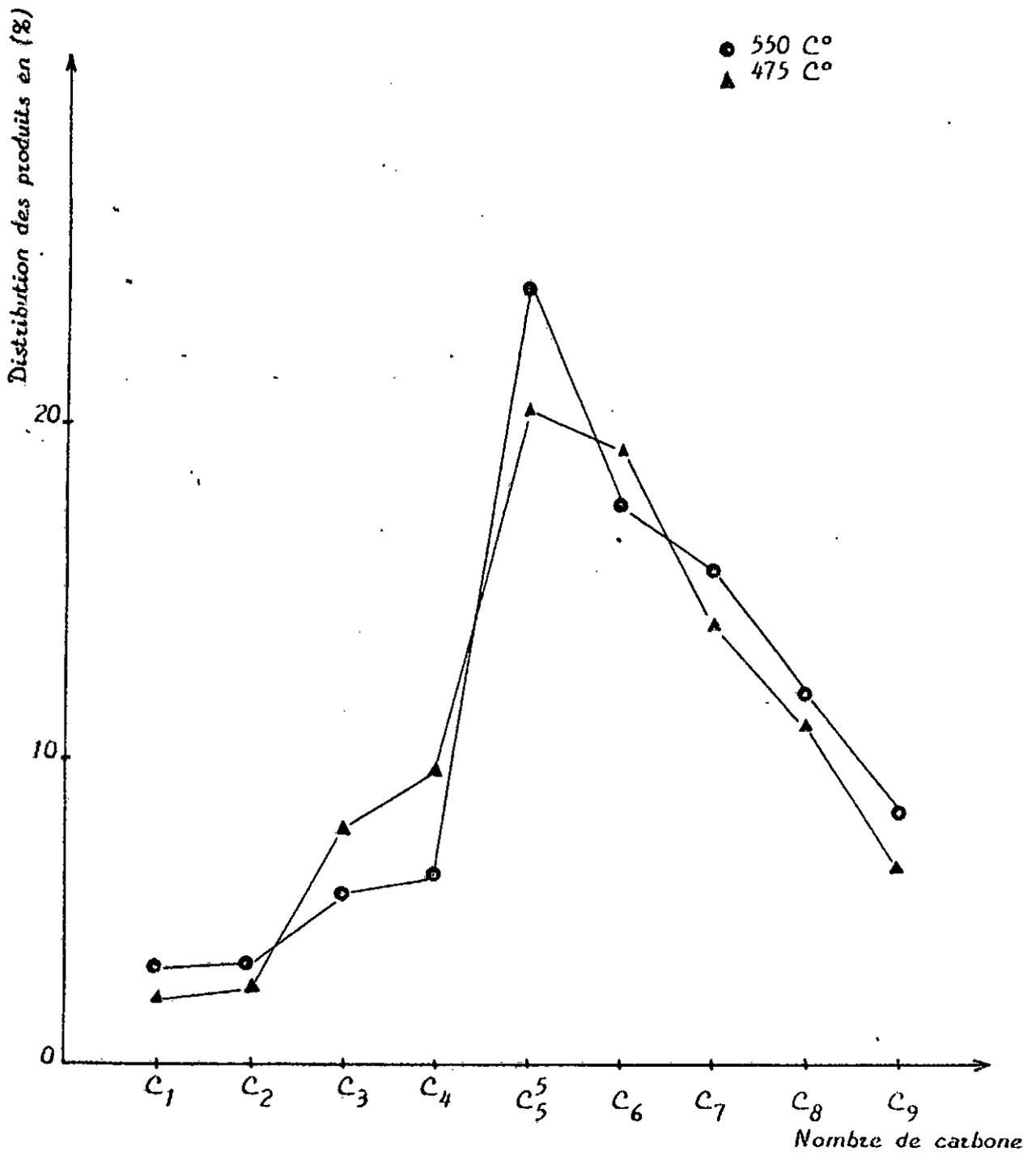
Le catalyseur K<sub>0</sub> (bentonite non acidifiée) donne un taux de conversion très faible quelque soit la température du craquage.

Le catalyseur K<sub>2</sub> est toujours le plus actif parmi les 4 a T-475 et 550°C.

Globalement l'effet thermique est positif sur le craquage du decane. Du point de vue selectivité on remarque que :

Pour tous les catalyseurs la distribution des produits est presque la même c'est la fraction C<sub>3</sub> qui est obtenue en grande proportion (Cf tableau IV.5) ce qui suppose que la coupure en milieu de la chaîne est favorisée par rapport aux autres. Par ailleurs, la température favorise la formation des légers (H<sub>2</sub> + C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>) au detriment de la fraction (C<sub>3</sub> + C<sub>4</sub>).

Le catalyseur K<sub>2</sub> produit moins d'hydrogène, de méthane et d'éthylène que les autres.



Fig<sup>1</sup> 105. a. . Distribution des produits de craquage de decane sur catalyseur K<sub>2</sub> à deux températures 475 et 550 C°

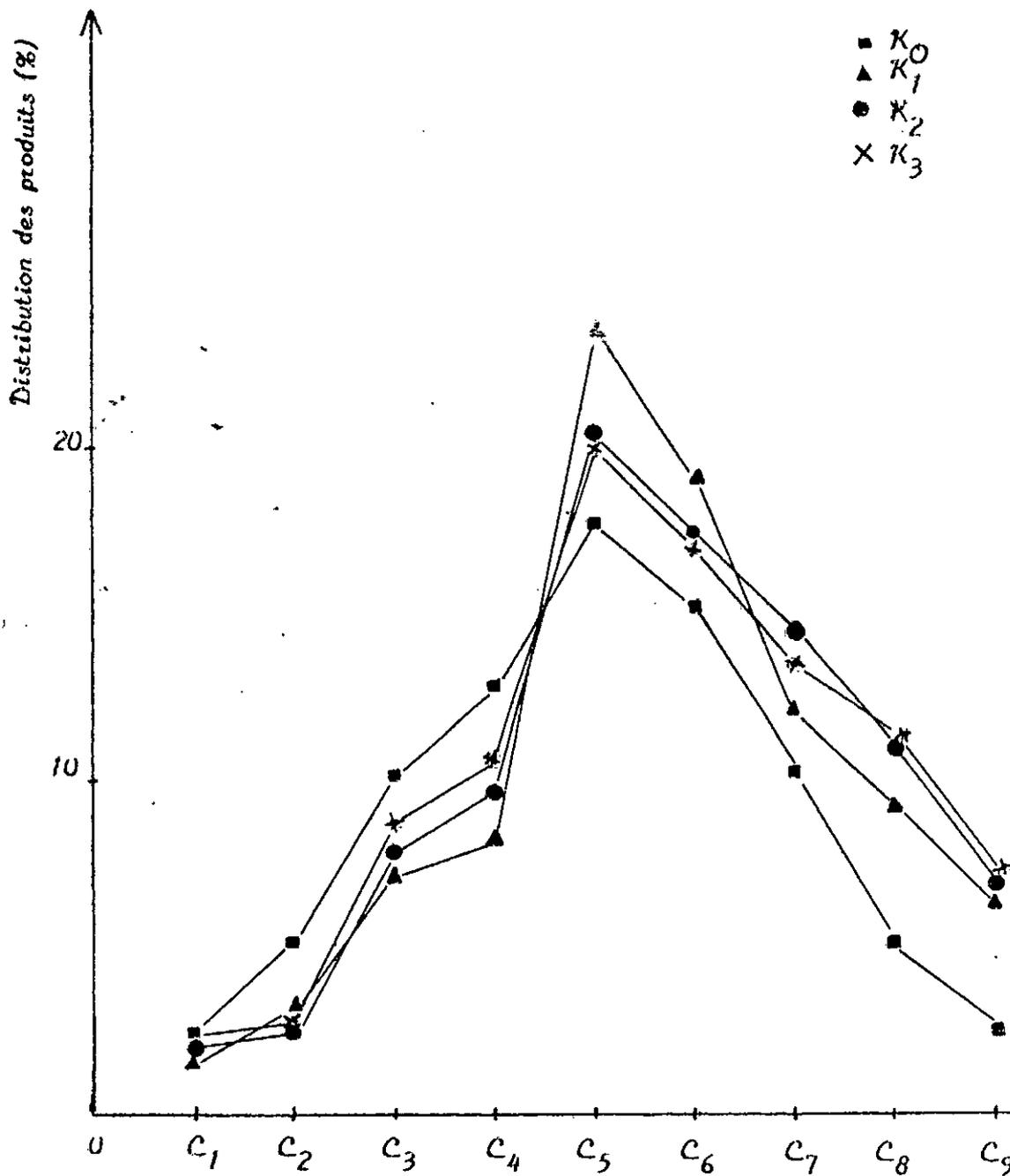


Fig IV.5.b. Distribution des produits de craquage de decane à  $T=475\text{ C}^\circ$  sur les catalyseurs  $K_0, K_1, K_2, K_3$

### b-Vitesse spatiale:

L'influence de la vitesse spatiale sur l'activité du catalyseur a été également mise en évidence.

1-Charge : cumène

T=475 °C.

Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs et la charge cumène sont rapportés par le tableau IV.6 ainsi que les figures IV.6.

| Catalyseurs                         | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|-------------------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
|                                     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     |
| Vitesse spatiale [h <sup>-1</sup> ] |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Taux de conversion [%]              | 2.46           | 1.69  | 16.70          | 8.99  | 21.12          | 11.26 | 10.80          | 5.60  |
| Rendement [%]                       |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Gaz : Propène                       | 0.82           | 0.43  | 4.60           | 2.90  | 5.42           | 3.22  | 3.09           | 1.40  |
| Liquide : Benzène                   | 1.56           | 1.19  | 11.98          | 5.99  | 15.70          | 7.91  | 7.59           | 4.11  |
| Solide : Coke                       | 0.08           | 0.07  | 0.12           | 0.10  | 0.18           | 0.13  | 0.12           | 0.09  |
| Non transformé : Cumène             | 96.02          | 97.11 | 81.80          | 89.09 | 77.48          | 87.13 | 88.10          | 92.90 |
| Non identifié (impureté)            | 1.52           | 1.20  | 1.50           | 1.92  | 1.40           | 1.62  | 1.10           | 1.50  |

Tableau IV.6 - Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du Cumène et rendement en produits de craquage à 2 VVH égales à 1 et 2 h<sup>-1</sup> et à T=475 °C.

Les résultats exposés au tableau IV.6 nous montre que d'une façon générale le taux de conversion diminue quand la vitesse spatiale augmente toutes conditions égales par ailleurs. Il en est de même pour les rendements en produits de réaction.

La quantité de coke diminue quand la conversion diminue ce qui est conforme aux prévisions.

On remarque que lorsque la VVH est multipliée par 2 la conversion diminue de moitié ce qui prouve aussi qu'on est en régime cinétique (pas de diffusion).

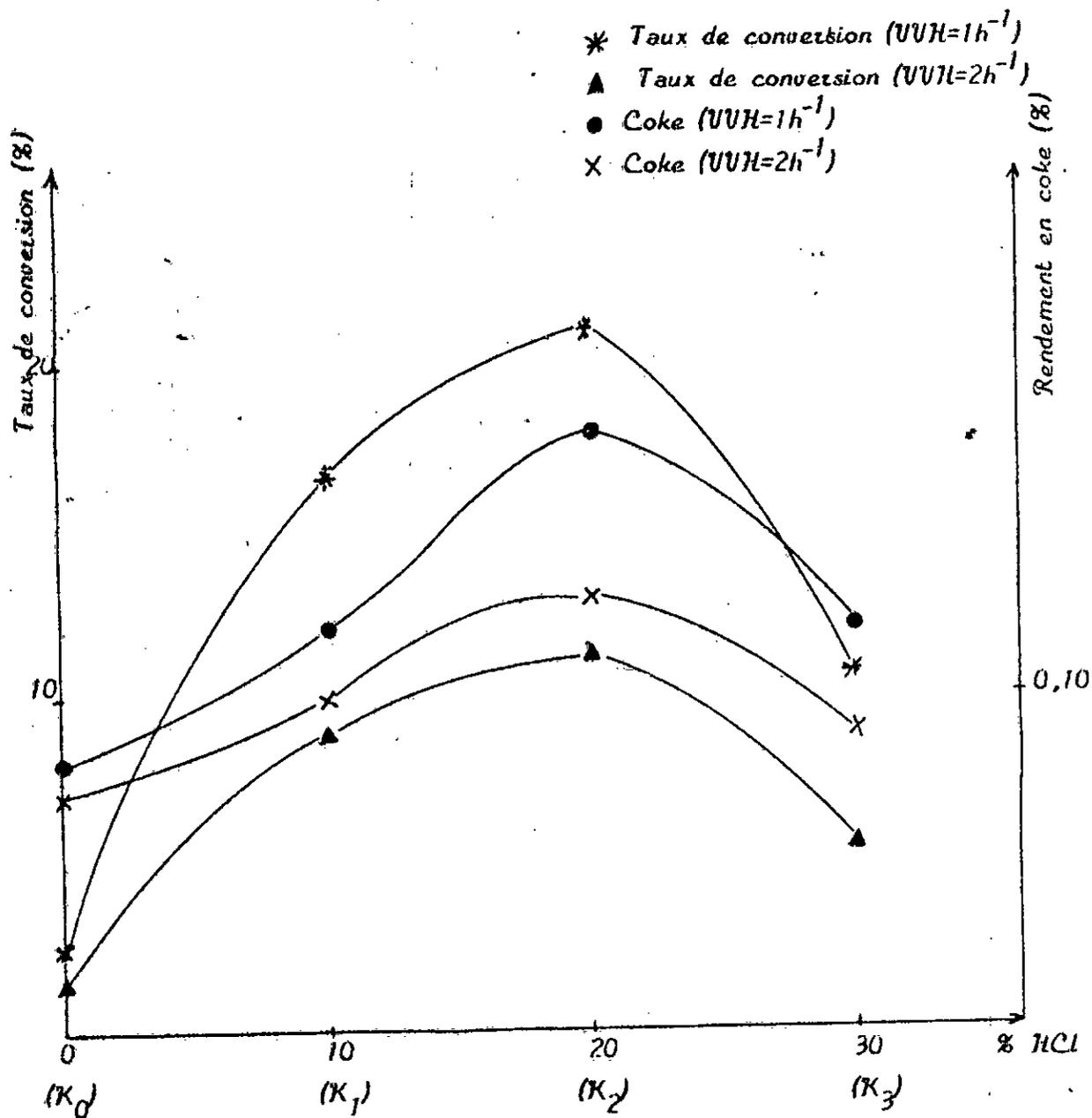


Fig IV.6.a. Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du cumène et rendement en coke à deux  $VVH$  égales à 1 et  $2 h^{-1}$  à  $T=475 C^{\circ}$

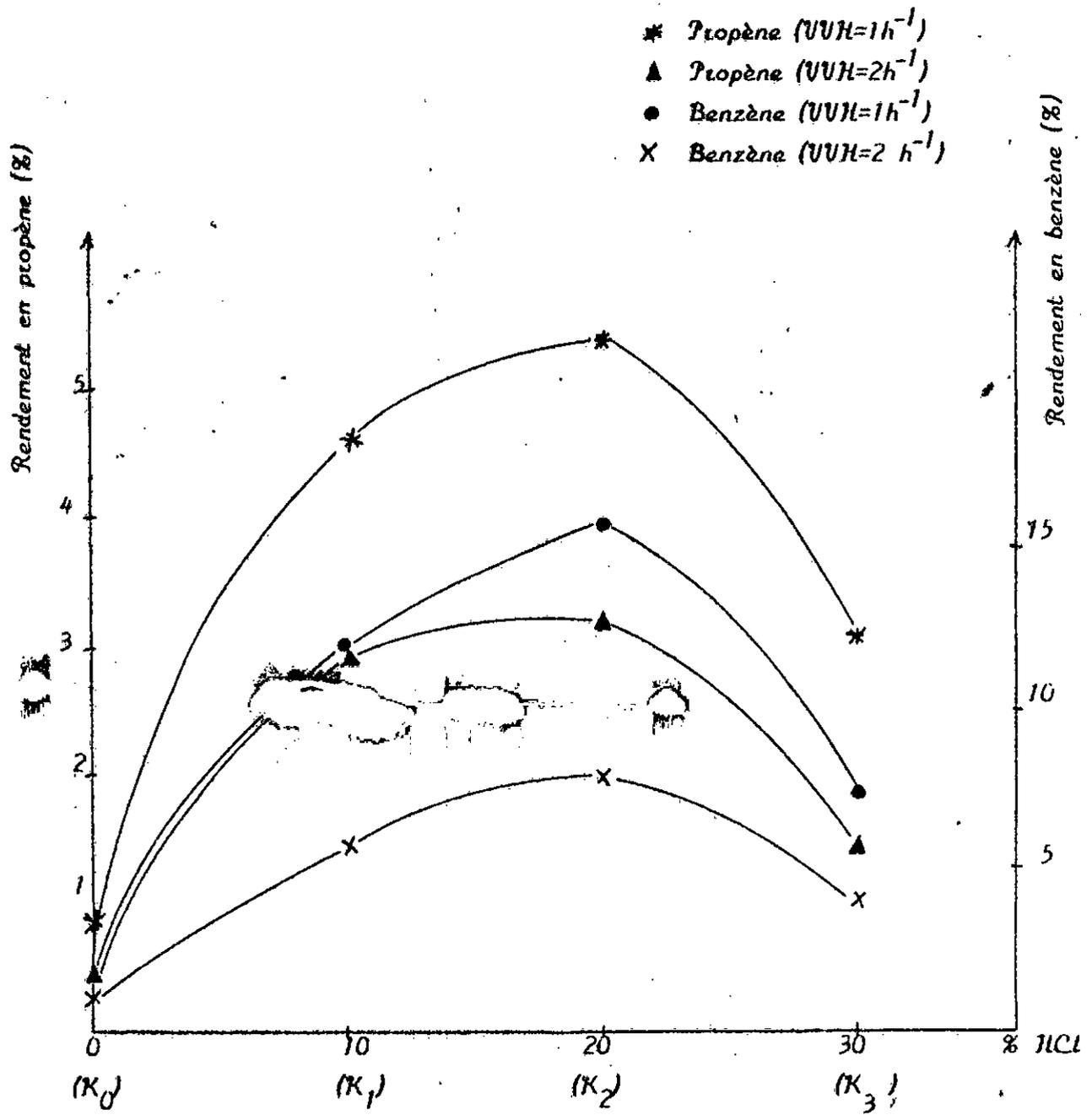


Fig IV.6.b. Influence de l'acidité du catalyseur sur les rendements en propène et benzène à deux  $VUH$  égales 1 et 2  $h^{-1}$  à  $T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$

2-Charge : decaline

T=475 °C.

Les resultats obtenus lors du craquage de la decaline a deux vitesses spatiales egales 1 et 2 h<sup>-1</sup> sont donnees au tableau IV.7.a.

| Catalyseurs                         | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|-------------------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
|                                     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     |
| Vitesse spatiale (h <sup>-1</sup> ) | 1.52           | 1.09  | 10.09          | 5.55  | 10.48          | 7.11  | 8.99           | 6.51  |
| Taux de conversion [%]              |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Rendement [%]                       |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Hydrogene                           | 0.02           | 0.04  | 0.05           | 0.09  | 0.04           | 0.09  | 0.04           | 0.07  |
| Methane                             | 0.05           | 0.08  | 0.19           | 0.40  | 0.19           | 0.47  | 0.16           | 0.23  |
| Ethylene + Ethane                   | 0.06           | 0.10  | 0.21           | 0.47  | 0.22           | 0.53  | 0.18           | 0.29  |
| Propene + Propane                   | 0.10           | 0.18  | 0.35           | 0.42  | 0.46           | 0.78  | 0.28           | 0.20  |
| Butane                              | 0.12           | 0.05  | 0.45           | 0.29  | 0.57           | 0.39  | 0.35           | 0.17  |
| Gaz total                           | 0.35           | 0.45  | 1.15           | 1.67  | 1.48           | 2.26  | 1.01           | 0.96  |
| Methylcyclopentane                  | 0.03           | 0.02  | 0.36           | 0.10  | 0.38           | 0.12  | 0.09           | 0.04  |
| Methylbenzene                       | 0.05           | 0.03  | 0.18           | 0.09  | 0.21           | 0.12  | 0.12           | 0.04  |
| 1,4 Dimethylbenzene                 | 0.03           | 0.02  | 0.13           | 0.07  | 0.14           | 0.08  | 0.12           | 0.05  |
| 1 ethyl 2 methylbenzene             | 0.06           | 0.04  | 0.42           | 0.18  | 0.44           | 0.19  | 0.15           | 0.07  |
| 1H indene 2,3dihydro 2 methyl       | 0.09           | 0.07  | 0.24           | 0.21  | 0.24           | 0.20  | 0.24           | 0.21  |
| 1methyl propenylbenzene             | 0.35           | 0.15  | 3.99           | 1.96  | 3.98           | 1.86  | 3.93           | 1.98  |
| Spiro 4,5 decane                    | 0.04           | 0.02  | 0.13           | 0.09  | 0.13           | 0.08  | 0.13           | 0.10  |
| 1,2,3,4 tetrahydronaphtene          | 0.27           | 0.14  | 2.42           | 1.37  | 2.40           | 1.34  | 2.38           | 1.48  |
| Naphtalene                          | 0.11           | 0.06  | 0.35           | 0.22  | 0.35           | 0.26  | 0.37           | 0.23  |
| Liquide total                       | 1.03           | 0.55  | 8.22           | 4.29  | 8.27           | 4.25  | 7.53           | 4.21  |
| Solide : Coke                       | 0.13           | 0.09  | 0.63           | 0.55  | 0.73           | 0.66  | 0.45           | 0.35  |
| Non transformés                     |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Cis-decahydronaphtalene             | 0.14           | 1.11  | 0.71           | 0.83  | 0.71           | 0.84  | 0.70           | 1.04  |
| Trans decahydronaphtalene           | 98.35          | 97.80 | 89.19          | 92.66 | 88.81          | 92.05 | 90.31          | 93.41 |

Tableau IV.7.a -Influence de l'acidite du catalyseur sur la conversion de la decaline et rendements en produits a 2 VVH egales a 1 et 2 h<sup>-1</sup> et a T=475°.

A partir des resultats presentes au tableau IV.7.a on deduit les selectivites des produits de craquage de la decaline.

| Catalyseurs                                      | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|--|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
|  | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     |
| vitesse spatiale [h <sup>-1</sup> ]              |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Taux de conversion (%)                           | 1.51           | 1.09  | 10.10          | 6.51  | 10.48          | 7.11  | 8.99           | 5.55  |
| Selectivite (%)                                  |                |       |                |       |                |       |                |       |
| H <sub>2</sub> + C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> | 8.60           | 20.18 | 4.45           | 14.74 | 4.28           | 15.33 | 4.22           | 10.63 |
| C <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> (Aliphatique)    | 16.56          | 22.94 | 11.48          | 12.44 | 13.47          | 18.15 | 8.61           | 7.39  |
| C <sub>7</sub> - C <sub>9</sub> (Aromatique)     | 9.27           | 8.26  | 7.23           | 5.22  | 7.53           | 5.49  | 4.33           | 3.16  |
| C <sub>10</sub>                                  | 31.79          | 22.02 | 43.17          | 34.72 | 41.51          | 30.10 | 47.84          | 41.26 |
| tétraline + naphtalène                           | 25.16          | 18.34 | 27.43          | 24.42 | 26.24          | 21.66 | 30.59          | 30.81 |
| Coke   | 8.61           | 8.26  | 6.24           | 8.45  | 6.97           | 9.29  | 5.01           | 6.85  |

Tableau IV.7.b -Influence de l'acidité sur les selectivités en produits de craquage de la decaline à 2 VVH egales à 1 et 2 h<sup>-1</sup> et à T-475 °C.

Les resultats exprimes au tableau IV.7 et représentés sur les figures IV.7 nous montrent que la conversion varie en sens inverse de la vitesse spatiale et ceci pour tous les catalyseurs.

Au point de vue selectivite la quantité des gaz legers (H<sub>2</sub>+C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>) augmente avec la vitesse spatiale par contre celle des C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> diminue.

La quantité de coke diminue quand la vitesse spatiale augmente (cf tableau IV.7.a) mais au point de vue selectivité elle augmente.

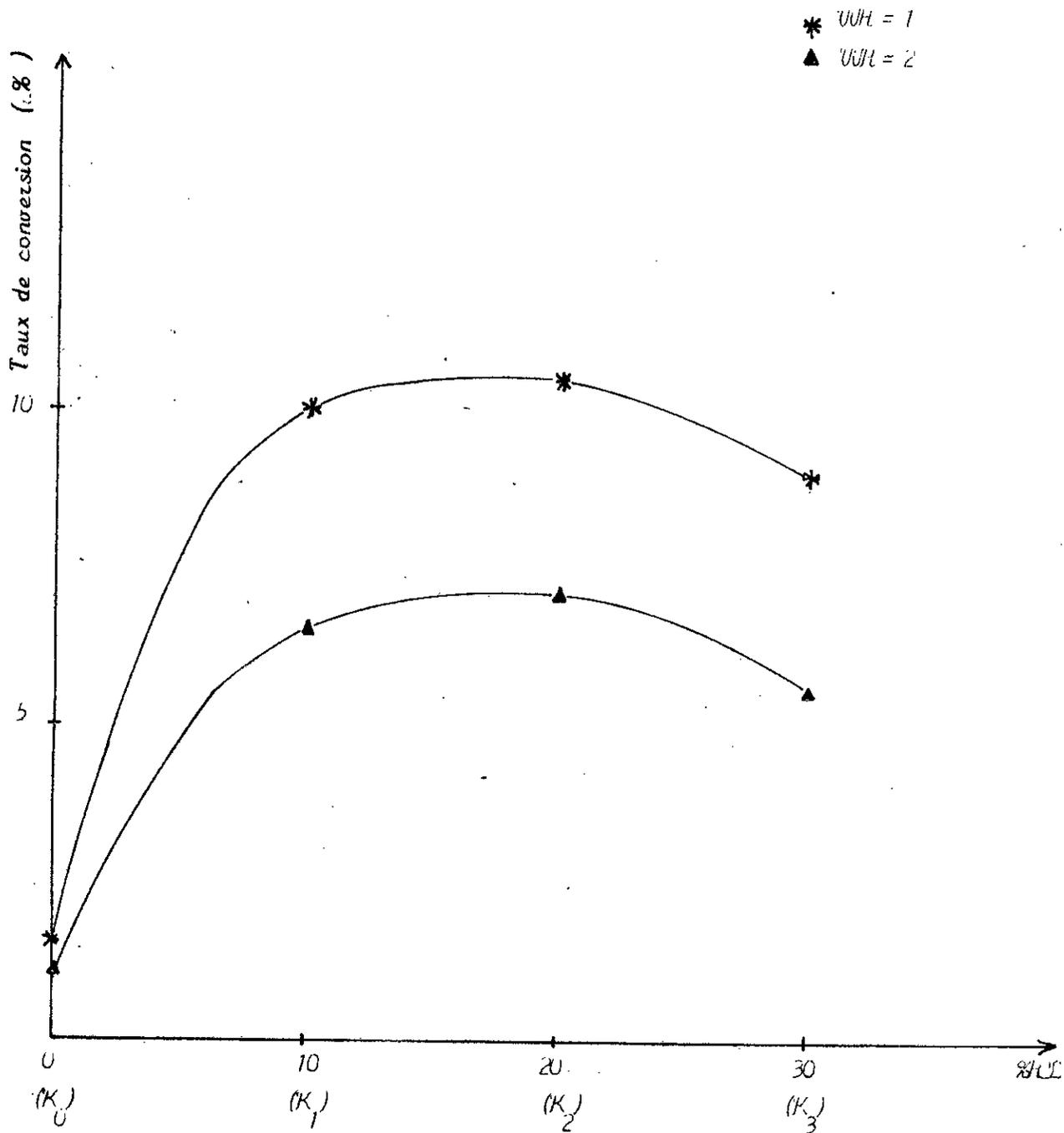


Fig 10 -7-a Influence de l'acidité du catalyseur sur le taux de conversion de la decaline à deux VUH égales à 1 et 2 et à  $T = 475^{\circ}\text{C}$

Sélectivités en  $H_2 + C_1 + C_2$  et  $C_3 - C_6$  (%)

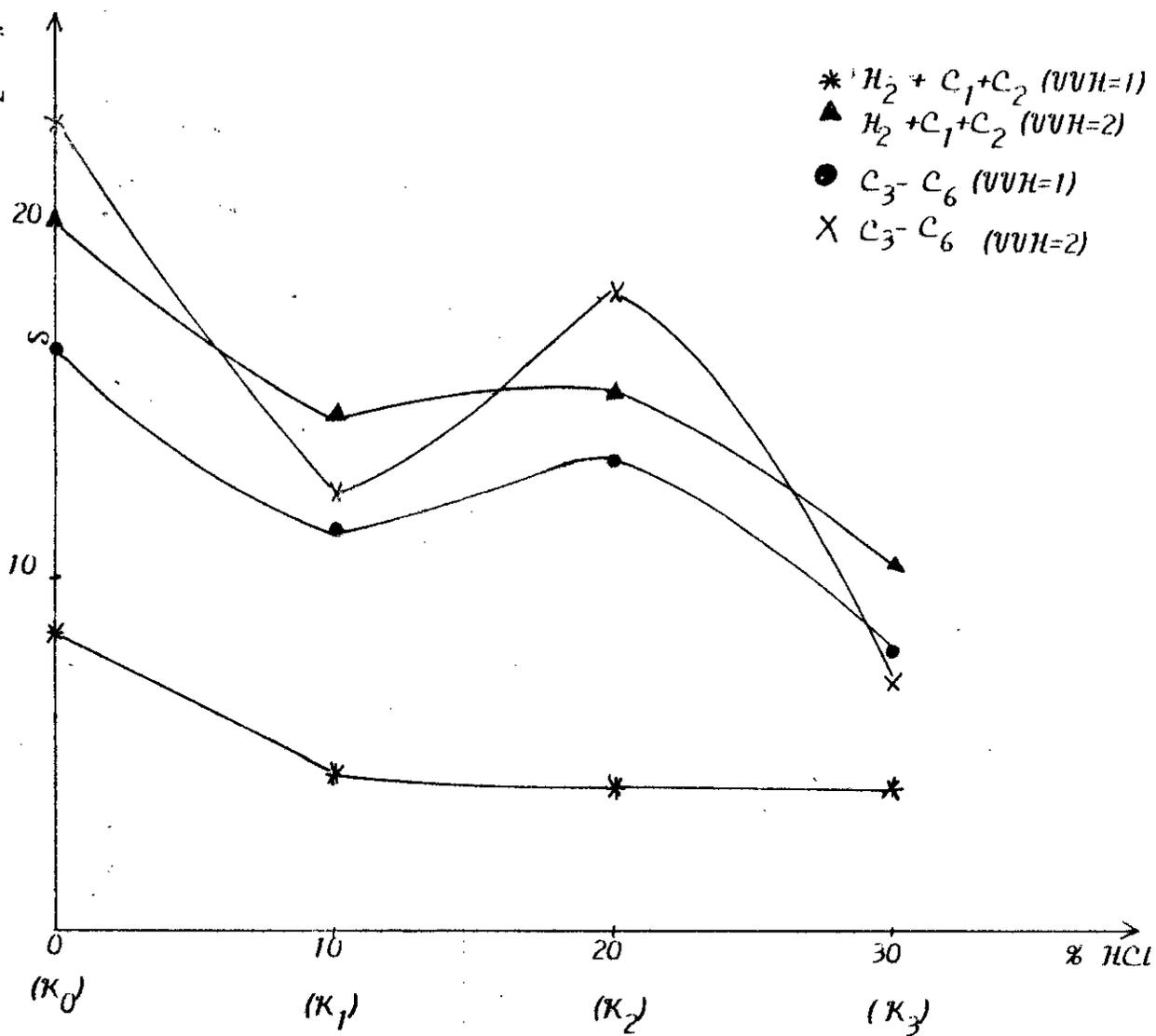


Fig IV.7.b Influence de l'acidité du catalyseur sur les sélectivités en  $H_2 + C_1 + C_2$  et  $C_3 - C_6$  à deux VVH égales 1 et 2  $h^{-1}$  et à  $T=475\text{ }^\circ\text{C}$

SELECTIVITES EN C7-C9 et COKE (%)

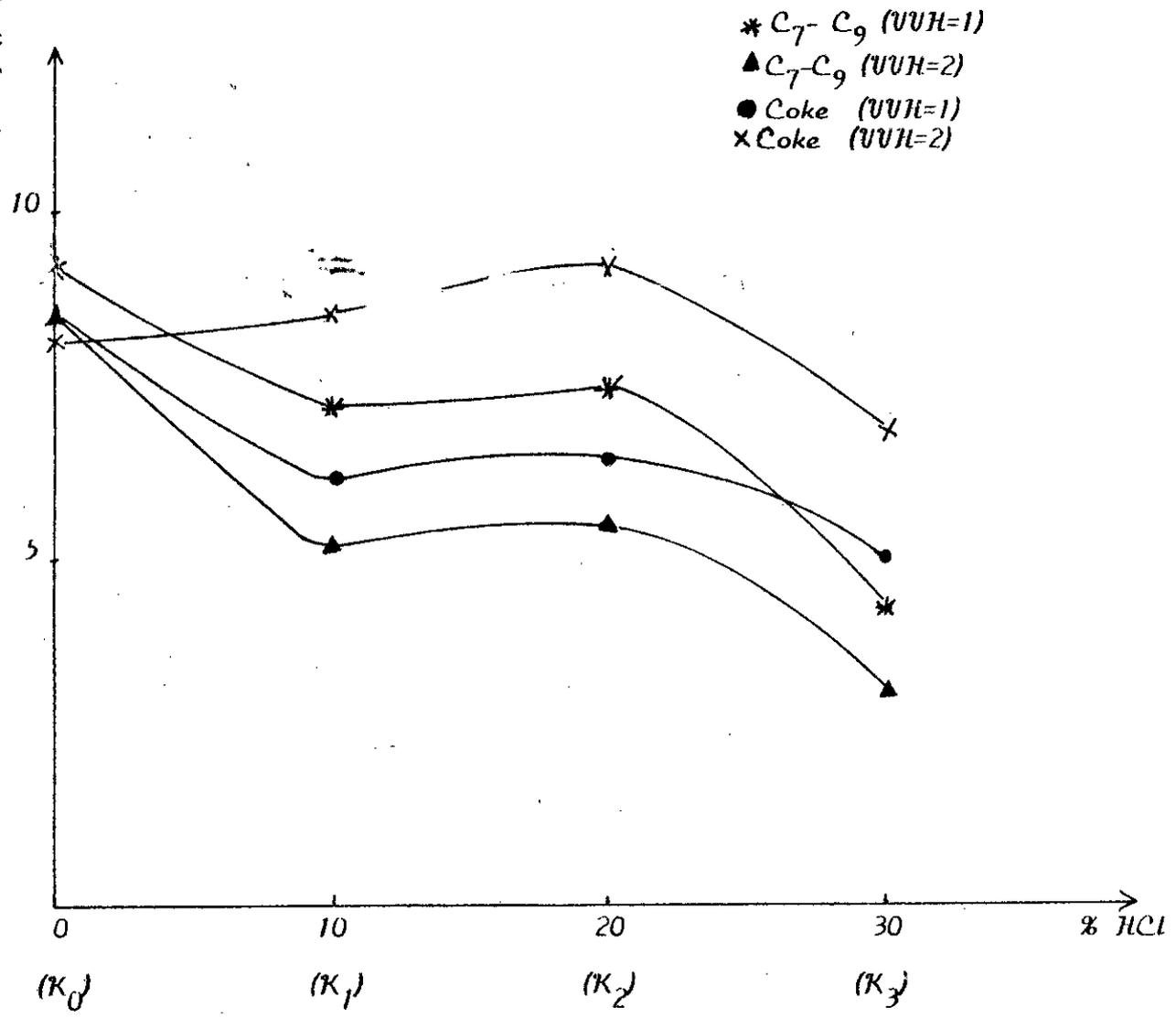


Fig IV.7.c. Influence de l'acidité de catalyseur sur les selectivités en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> et coke à deux VVH=egales à 1 et 2 h<sup>-1</sup> et à T=475 C°

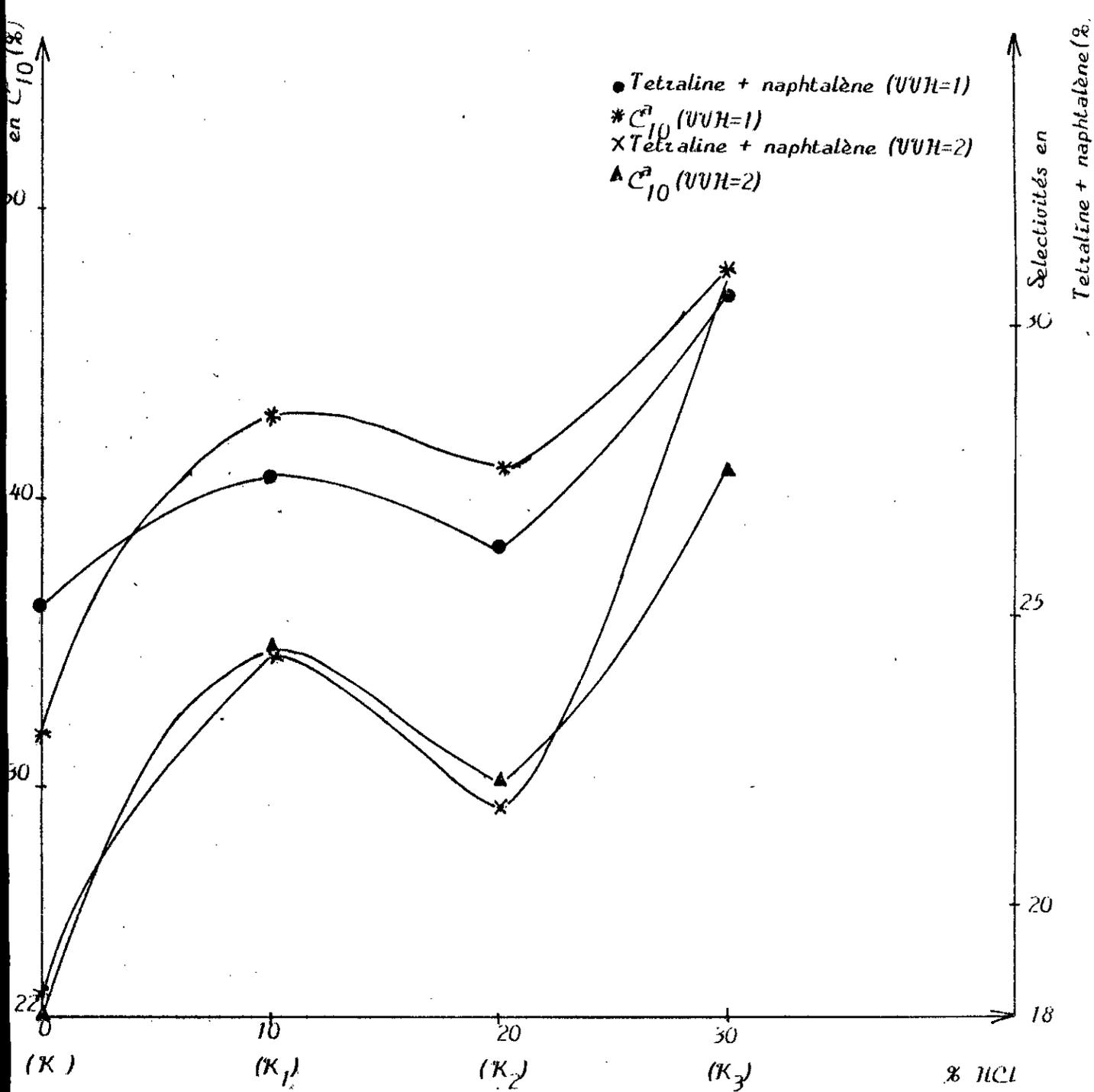


Fig 10.7.d. Influence de l'acidité du catalyseur sur les selectivités en  $C_{10}^a$  et en tetraline + naphthalène à 2VUH égales à  $2 h^{-1}$  et à  $T=475 C.$

3-Charge : decane

T=475 °C.

Les resultats obtenus lors du craquage du decane a deux differentes vitesses spatiales sur les differents catalyseurs prepares sont presentes sur le tableau IV.8.a.

| Catalyseurs                         | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|-------------------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
|                                     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     |
| Vitesse spatiale [h <sup>-1</sup> ] |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Taux de conversion [%]              | 0.39           | 0.30  | 4.82           | 2.96  | 5.96           | 3.79  | 3.25           | 1.63  |
| Rendement [%]                       |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Hydrogene                           | 0.01           | 0.01  | 0.04           | 0.03  | 0.03           | 0.02  | 0.06           | 0.04  |
| Methane                             | 0.02           | 0.02  | 0.12           | 0.08  | 0.13           | 0.09  | 0.09           | 0.06  |
| Ethylene + Ethane                   | 0.02           | 0.02  | 0.14           | 0.09  | 0.15           | 0.11  | 0.11           | 0.07  |
| Propene + Propane                   | 0.04           | 0.03  | 0.43           | 0.19  | 0.47           | 0.24  | 0.23           | 0.09  |
| Butane + isobutane                  | 0.05           | 0.03  | 0.51           | 0.21  | 0.59           | 0.28  | 0.27           | 0.11  |
| Gaz total                           | 0.14           | 0.11  | 1.24           | 0.60  | 1.37           | 0.74  | 0.76           | 0.37  |
| Pentene + Pentane                   | 0.07           | 0.05  | 0.97           | 0.56  | 1.23           | 0.75  | 0.77           | 0.35  |
| Hexene + Methylpentane              | 0.06           | 0.04  | 0.82           | 0.51  | 1.14           | 0.63  | 0.63           | 0.33  |
| 2,4 Dimethylpentane + Toluene       | 0.04           | 0.02  | 0.66           | 0.45  | 0.87           | 0.55  | 0.59           | 0.25  |
| 2,4 Dimethylhexane                  |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Dimethylbenzene                     | 0.02           | 0.01  | 0.54           | 0.38  | 0.65           | 0.52  | 0.51           | 0.20  |
| 2,4 Dimethylheptane                 | 0.01           | 0.01  | 0.34           | 0.32  | 0.41           | 0.36  | 0.21           | 0.09  |
| Liquide total                       | 0.20           | 0.13  | 3.33           | 2.22  | 4.31           | 2.84  | 2.36           | 1.13  |
| Solide : Coke                       | 0.05           | 0.05  | 0.25           | 0.14  | 0.25           | 0.21  | 0.19           | 0.13  |
| Non transformes : decane            | 97.27          | 97.69 | 92.79          | 94.97 | 91.63          | 93.81 | 94.36          | 93.42 |
| Non identifie (impurete)            | 2.34           | 2.01  | 2.39           | 2.07  | 2.41           | 2.40  | 2.39           | 1.95  |

Tableau 8.a - Influence de l'acidite du catalyseur sur la conversion du decane et rendements en produits de craquage a deux VVH egales a 1 e 2 h<sup>-1</sup> et a T = 475 °C.

| Catalyseurs                             | K <sub>0</sub> |       | K <sub>1</sub> |       | K <sub>2</sub> |       | K <sub>3</sub> |       |
|---|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
|   | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     |
| Vitesse spatiale [h <sup>-1</sup> ]     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     | 1              | 2     |
| Taux de conversion [%]                  | 0.39           | 0.30  | 4.82           | 2.96  | 5.96           | 3.79  | 3.25           | 1.63  |
| Selectivite [%]                         |                |       |                |       |                |       |                |       |
| Hydrogene                               | 2.7            | 3.33  | 0.84           | 1.02  | 0.50           | 0.53  | 1.85           | 1.70  |
| Methane                                 | 5.13           | 6.67  | 2.49           | 2.71  | 2.18           | 2.37  | 2.77           | 3.41  |
| Ethylene + Ethane                       | 5.13           | 6.67  | 2.90           | 3.05  | 2.52           | 2.90  | 3.38           | 3.95  |
| Propene + Propane                       | 10.26          | 10    | 8.92           | 6.44  | 7.89           | 6.33  | 7.08           | 5.11  |
| Butane + isobutane                      | 12.82          | 13.33 | 10.58          | 6.78  | 9.90           | 7.39  | 8.31           | 6.25  |
| Pentene + Pentane                       | 17.95          | 16.67 | 20.12          | 18.98 | 20.64          | 20.58 | 23.69          | 26.14 |
| Hexene + Methylpentane                  | 15.35          | 13.33 | 17.02          | 17.29 | 19.13          | 16.63 | 19.38          | 21.02 |
| 2,4 Dimethylpentane + Toluene           | 10.26          | 6.67  | 13.69          | 15.25 | 14.59          | 14.51 | 12             | 14.20 |
| 2,4 Dimethylhexane<br>+ Dimethylbenzene | 5.13           | 3.33  | 11.20          | 12.88 | 11.07          | 13.72 | 9.23           | 5.68  |
| 2,4 Dimethylheptane                     | 2.56           | 3.33  | 7.05           | 10.85 | 6.88           | 9.50  | 6.46           | 5.11  |
| Solide total : Coke                     | 12.82          | 16.67 | 5.19           | 4.75  | 4.70           | 5.54  | 5.85           | 7.39  |

Tableau IV.8.b Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du decane et les selectivites en produits de reaction à deux VVH egales à 1 et 2 h<sup>-1</sup> et à T=475 °C.

L'effet de la vitesse spatiale sur la conversion du decane est le meme que celui sur la conversion de la decaline autrement dit le taux de conversion varie en sens inverse de la vitesse spatiale.

Si on fait augmenter la vitesse spatiale les selectivites des gaz (hydrogene, methane, ethylene et ethane) augmentent par contre les fractions C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> diminuent.

La selectivite en coke augmente avec la VVH pour les trois catalyseurs K<sub>0</sub>, K<sub>2</sub> et K<sub>3</sub> sauf pour K<sub>1</sub>. Pour ce qui est des rendements (Cf tableau IV.8.a) ils diminuent quand la vitesse spatiale augmente (comme cela est previsible).

▲  $VUH=1$

●  $VUH=2$

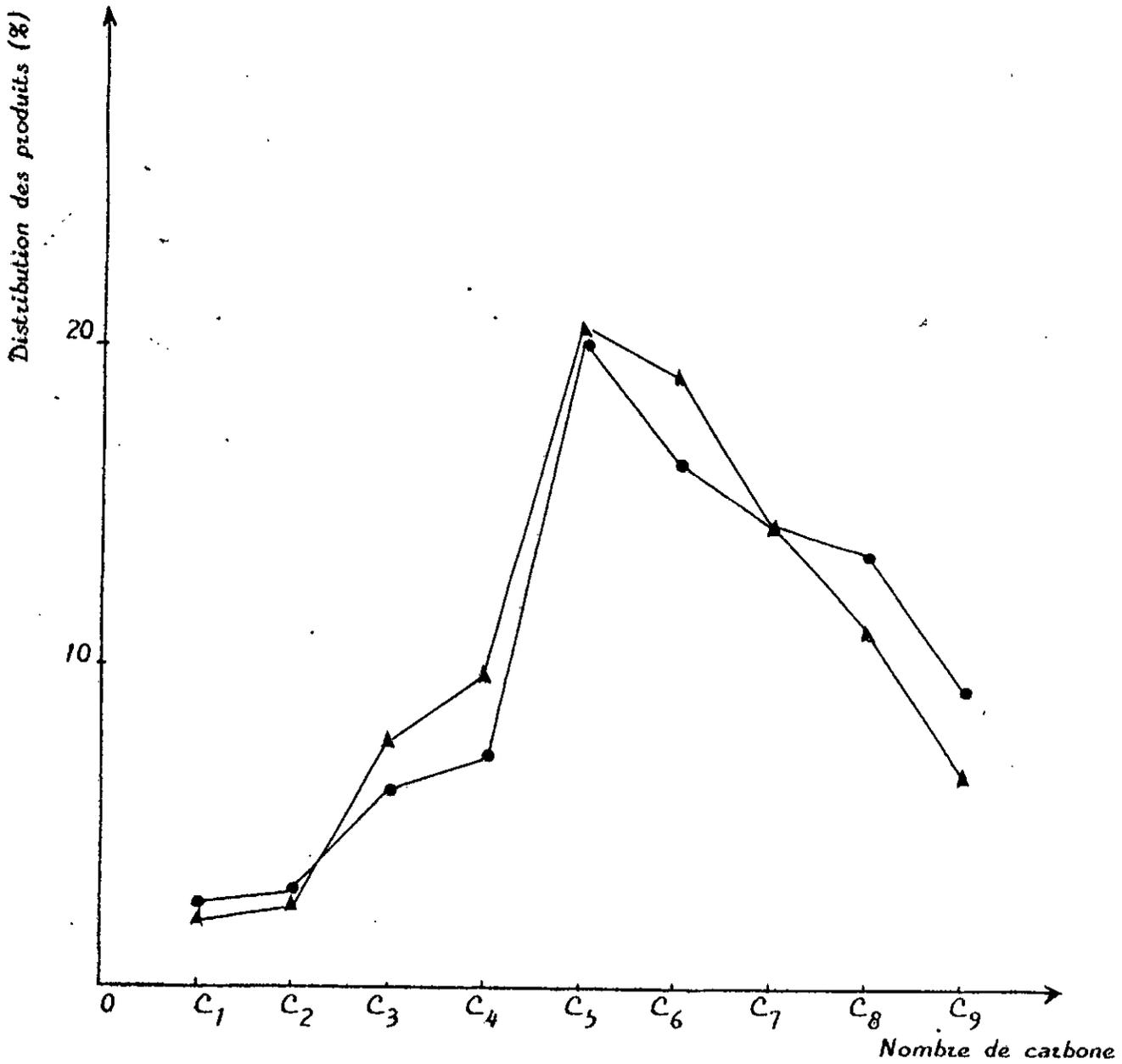


Fig IV.8.a. Distribution des produits de craquage de decane sur catalyseur  $K_2$  à deux  $VUH$  égales à 1 et 2  $h^{-1}$  et à  $T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$

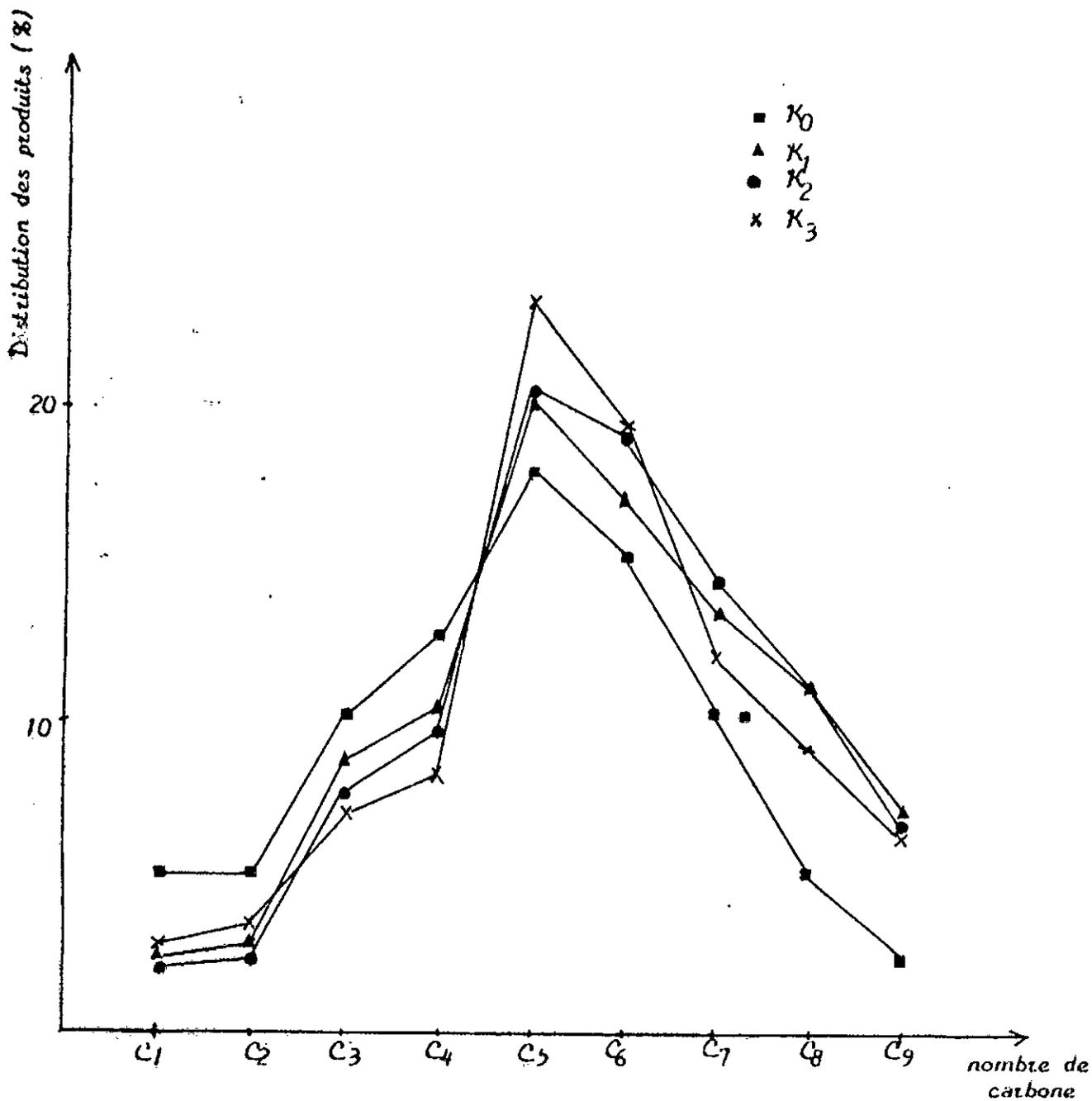


Fig 10.8.6 Distribution des produits de craquage de decane sur catalyseurs K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, à V<sub>0</sub>H égale à 1h<sup>-1</sup> et à T=475 C°

**c-Durée de craquage:**

Les résultats exposés au tableau IV 9 expriment l'évaluation des activités catalytiques des catalyseurs préparés  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  en fonction du temps de craquage et ce pour les trois charges utilisées : cumène, décaline et décane. Les conditions opératoires sont maintenues à  $T=475\text{ }^\circ\text{C}$  et  $VVH=1\text{ h}^{-1}$ .

|             |          | Durée de craquage [min] |       |       |       |       |       |
|-------------|----------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| catalyseurs | charge   | 2                       | 4     | 9     | 14    | 19    | 30    |
| $K_0$       | cumène   | 6.09                    | 3.90  | 2.12  | 1.95  | 1.63  | 1.57  |
|             | decaline | 5.73                    | 2.38  | 1.45  | 1.21  | 1.11  | 1.04  |
|             | decane   | 3.12                    | 1.68  | 0.79  | 0.50  | 0.31  | 0.20  |
| $K_1$       | cumène   | 24.48                   | 17.95 | 13.61 | 12.83 | 12.68 | 12.57 |
|             | decaline | 16.43                   | 10.12 | 8.83  | 8.58  | 8.45  | 8.38  |
|             | decane   | 10.32                   | 6.53  | 4.79  | 4.17  | 3.68  | 3.55  |
| $K_2$       | cumène   | 29.88                   | 22.59 | 17.64 | 16.82 | 16.71 | 16.63 |
|             | decaline | 18.76                   | 11.58 | 9.49  | 9.32  | 9.21  | 9.14  |
|             | decane   | 13.07                   | 7.38  | 6.02  | 5.06  | 4.59  | 4.38  |
| $K_3$       | cumène   | 17.96                   | 10.13 | 8.09  | 7.98  | 7.90  | 7.84  |
|             | decaline | 13.06                   | 9.37  | 7.97  | 7.78  | 7.70  | 7.64  |
|             | decane   | 8.92                    | 4.73  | 3.30  | 2.72  | 2.48  | 2.32  |

Tableau IV-9 Influence de la durée de craquage sur la conversion du décane, décaline et cumène sur les catalyseurs  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  à  $T=475\text{ }^\circ\text{C}$ .

D'après les résultats présentés au tableau IV.9 on remarque que le meilleur catalyseur pour toute charge confondue est le  $K_2$ , la meilleure durée de craquage est celle de 2 mn, à partir de 50 mn elle n'influe pas de façon importante sur la conversion.

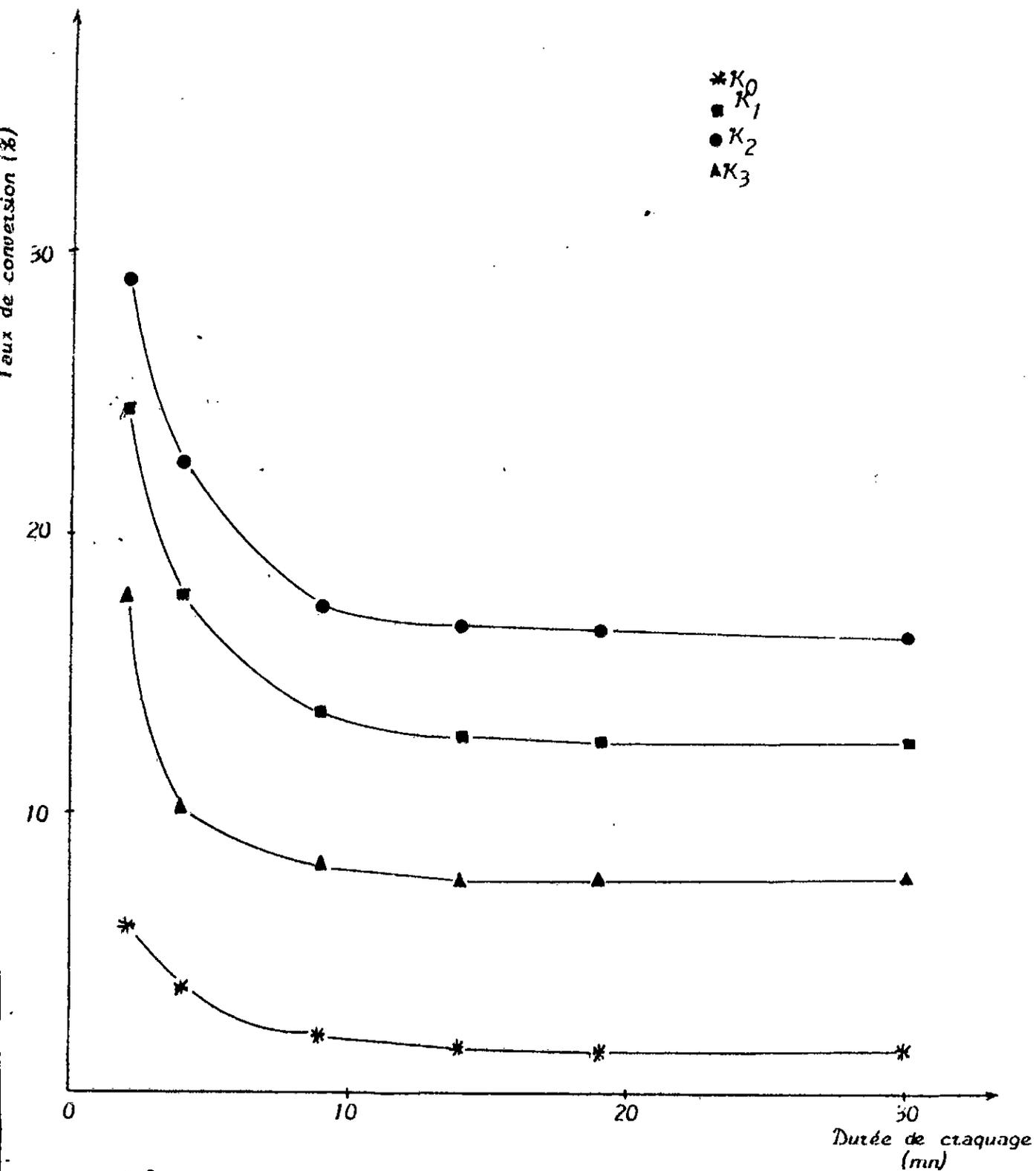


Fig IV.9.a Influence de la durée de craquage sur la conversion du cumène sur les catalyseurs  $K_0, K_1, K_2, K_3$  à  $T=475\text{ C}^\circ$   $VUH=1h^{-1}$

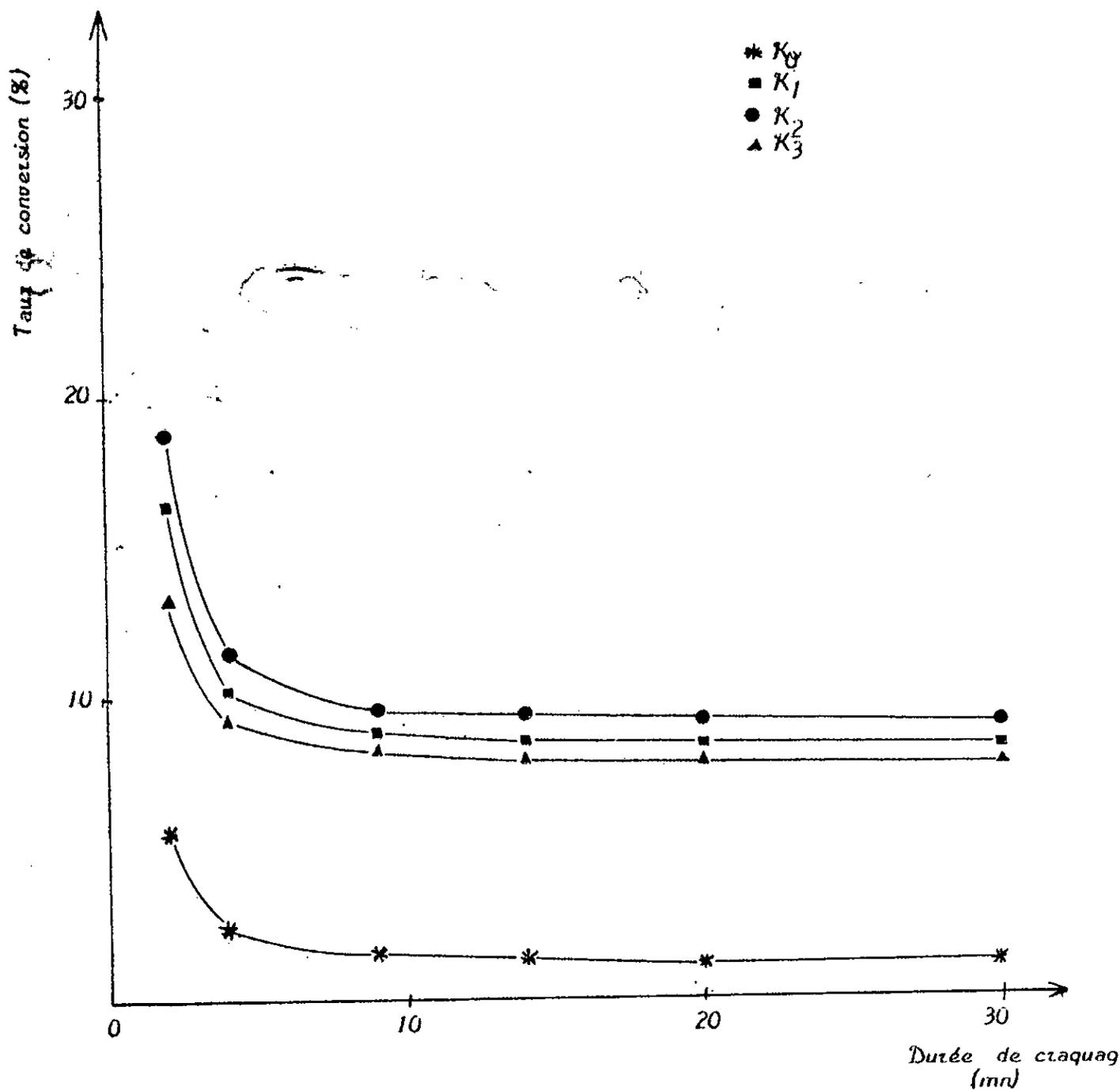


Fig IV.9.b Influence de la durée de craquage sur la conversion de la décaline sur les catalyseurs  $K_0, K_1, K_2, K_3$  à  $T = 475\text{ C}^\circ$  et  $V_{UH} = 1\text{ h}^{-1}$

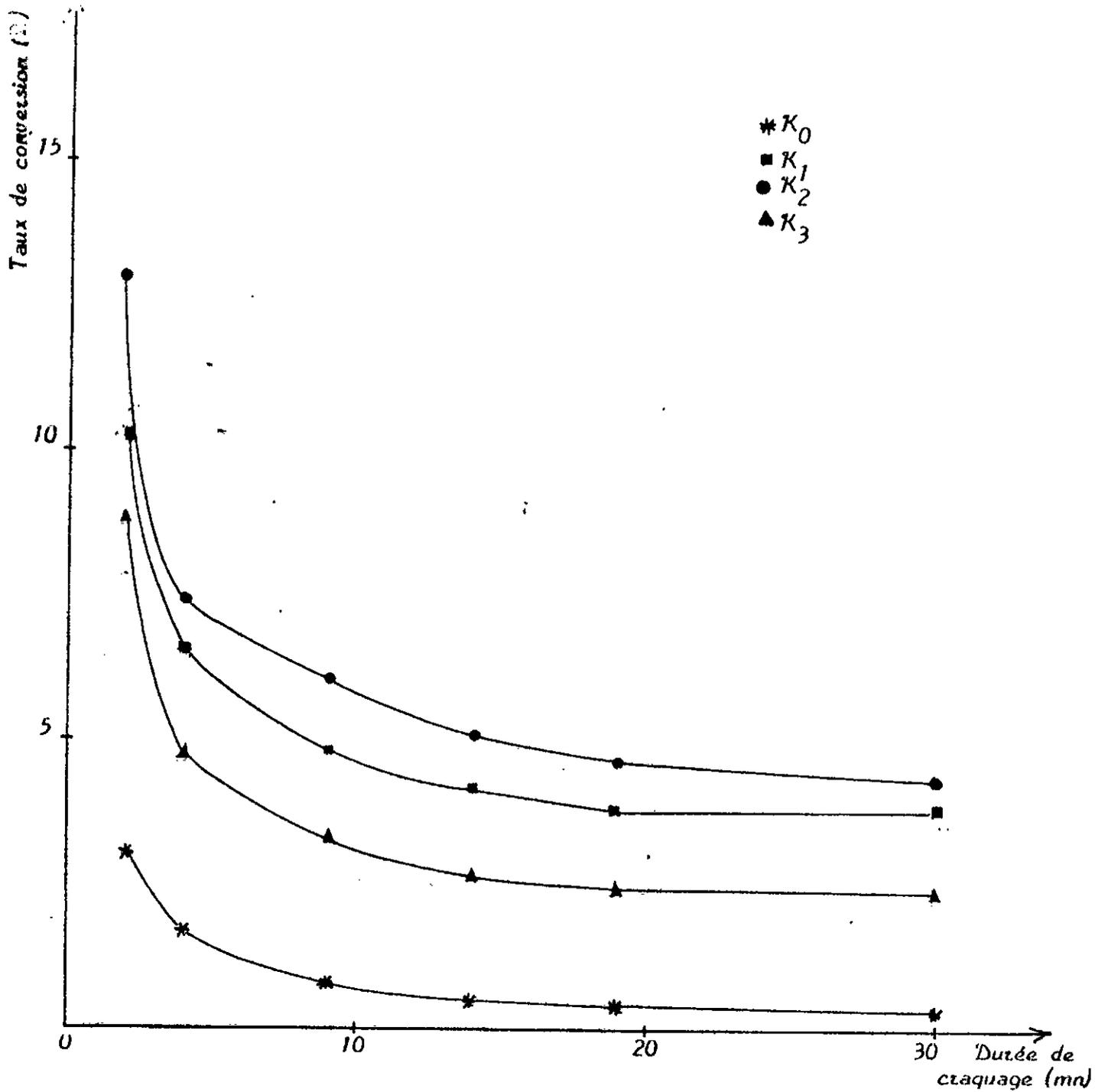


Fig IV.9.c. Influence de la durée de craquage sur la conversion du decane sur les catalyseurs  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  à  $T=475\text{ C}^\circ$  et  $VUH=1h^{-1}$

#### IV.2.4-Conclusion:

On voit d'une façon générale que le solide  $K_2$  est le plus actif parmi les autres vis-à-vis de toutes les charges utilisées. Ces dernières se convertissent à des taux différents sur les catalyseurs préparés. On remarque que le cumène se convertit plus que la décaline laquelle donne des taux de transformations supérieurs à ceux du décané. La température a un effet positif sur la conversion des hydrocarbures utilisés et ce quelque soit le catalyseur employé.

Le rendement en coke augmente avec la conversion mais sa sélectivité diminue avec la température.

Quant à la vitesse spatiale plus elle augmente plus la conversion est faible ce qui est en accord avec la notion de temps de contact et sa relation de proportionnalité avec la conversion dans une transformation chimique catalysée. L'activité des catalyseurs préparés diminue avec le temps. Elle atteint presque la moitié de sa valeur initiale en un temps très court (5mn); cela est dû en majorité à l'empoisonnement du catalyseur par dépôt de coke.

Nous allons essayer de vérifier cela par la régénération du catalyseur et sa réutilisation pour les réactions de craquage; ceci fait l'objet des autres aspects de la catalyse que nous allons étudier dans la deuxième partie du quatrième chapitre.

### IV.3-CRAQUAGE CATALYTIQUE DU GASOIL LEGER:

Du point de vue pratique il est important de généraliser les résultats précédents sur des charges pétrolières réelles qui constituent des matières premières pouvant potentiellement donner des coupes légères de type essence.

Nous avons dans une deuxième étape procédé au craquage catalytique du gas-oil léger.

#### IV.3.1- Caractérisation du gas-oil et produits de craquage:

Les paramètres caractérisant le gas-oil léger sont les suivants:

- Point d'aniline :  $P_A=82^{\circ}\text{C}$
- Indice de refraction :  $n_{20}=1.4642$
- Densité :  $d=0.836$
- viscosité :  $v=6\text{ cst}$

La composition centesimale du gas-oil léger a été déterminée par CGMS dans les conditions suivantes:

- Colonne : OV 101 (longeur: 25 m)
- Gaz vecteur : Helium
- Température de colonne :  $80 - 220^{\circ}\text{C}$  ( $4^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ )
- Température d'injecteur :  $250^{\circ}\text{C}$
- Température du détecteur :  $300^{\circ}\text{C}$

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.10.a on peut déduire la composition chimique globale:

- Carbone aromatique :  $C_A=26.4\%$
- Carbone Naphténique :  $C_N=5.71\%$
- Carbone paraffinique :  $C_P=65.8\%$

Quant aux résultats qui expriment la distillation ASTM du gas-oil sont exposés au tableau IV.10.b.

| N° du constituant | Noms des constituants                | Nombre de Carbone | Nature de Carbone | % massique |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 1                 | Ethylbenzene                         | C <sub>8</sub>    | Aromatique        | 0.55       |
| 2                 | 1methyl2ethylbenzene                 | C <sub>9</sub>    | Aromatique        | 0.97       |
| 3                 | 2,4,6-trimethyloctane                | C <sub>11</sub>   | Paraffine         | 0.69       |
| 4                 | 2,5-dimethylundecane                 | C <sub>13</sub>   | Paraffine         | 1.27       |
| 5                 | 2-methyl6ethyldecane                 | C <sub>13</sub>   | Paraffine         | 2.11       |
| 6                 | 4,6-dimethylundecane                 | C <sub>13</sub>   | Paraffine         | 0.68       |
| 7                 | 2-methyl-1-naphtalène                | C <sub>11</sub>   | Aromatique        | 1.20       |
| 8                 | 2,6,7-trimethylundecane              | C <sub>13</sub>   | Paraffine         | 0.89       |
| 9                 | derivé naphténique                   | /                 | Naphtène          | 0.95       |
| 10                | pentadecane                          | C <sub>15</sub>   | Paraffine         | 4.33       |
| 11                | cyclohexyl dodecane                  | C <sub>18</sub>   | Naphtène          | 0.95       |
| 12                | propenyl cyclohexane                 | C <sub>9</sub>    | Naphtène          | 0.78       |
| 13                | 6,9-dimethyltetradecane              | C <sub>16</sub>   | Paraffine         | 0.72       |
| 14                | 1,7-dimethylnaphtalène               | C <sub>12</sub>   | Aromatique        | 0.82       |
| 15                | 2,7-dimethylnaphtalène               | C <sub>12</sub>   | Aromatique        | 0.95       |
| 16                | 2,6,11-trimethyldodecane             | C <sub>15</sub>   | Paraffine         | 1.78       |
| 17                | 2,6-dimethylnaphtalène               | C <sub>12</sub>   | Aromatique        | 2.22       |
| 18                | 2,3-dimethylnaphtalène               | C <sub>12</sub>   | Aromatique        | 1.48       |
| 19                | 3-methylpentadecane                  | C <sub>16</sub>   | Paraffine         | 6.99       |
| 20                | 1,5-dimethylnaphtalène               | C <sub>12</sub>   | Aromatique        | 1.14       |
| 21                | 1-ethyl3-methylcyclopentane          | C <sub>8</sub>    | Naphtène          | 0.69       |
| 22                | derivée aromatique                   | /                 | Aromatique        | 1.13       |
| 23                | cyclohexylundecane                   | C <sub>17</sub>   | Naphtène          | 0.48       |
| 24                | trimethyldodecane                    | C <sub>15</sub>   | Paraffine         | 2.43       |
| 25                | 1,4,5-trimethylnaphtalène            | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 0.74       |
| 26                | 2(methylethyl)naphtalène             | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 0.61       |
| 27                | 1,4,6-trimethylnaphtalène            | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 1.33       |
| 28                | 1,6,7-trimethylnaphtalène            | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 1.31       |
| 29                | 6-methylpentadecane                  | C <sub>16</sub>   | Paraffine         | 7.92       |
| 30                | 2,3,6-trimethylnaphtalène            | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 0.87       |
| 31                | 1,3,6-trimethylnaphtalène            | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 1.03       |
| 32                | 1,2,5-trimethylnaphtalène            | C <sub>13</sub>   | Aromatique        | 0.85       |
| 33                | 1-methyl3(1-methylethyl)cyclopentane | C <sub>9</sub>    | Naphtalène        | 0.53       |
| 34                | derivé aromatique                    | /                 | Aromatique        | 0.64       |
| 35                | 3-methylhexadecane                   | C <sub>17</sub>   | Paraffine         | 0.64       |
| 36                | 1,2-diethylnaphtalène                | C <sub>14</sub>   | Aromatique        | 0.64       |
| 37                | derivé naphténique                   | /                 | Naphtène          | 0.75       |
| 38                | 2-methyl6-propyldodecane             | C <sub>16</sub>   | Paraffine         | 6.98       |
| 39                | 1-methyl7(1-methylethyl)naphtalène   | C <sub>14</sub>   | Aromatique        | 1.06       |
| 40                | derivé paraffinique                  | /                 | Paraffine         | 0.74       |
| 41                | hexylcyclohexane                     | C <sub>12</sub>   | Naphtène          | 0.58       |
| 42                | 1(1,1-dimethylethyl)naphtalène       | C <sub>14</sub>   | Aromatique        | 2.41       |

|    |                                     |                 |            |      |
|----|-------------------------------------|-----------------|------------|------|
| 43 | 8methylheptadecane                  | C <sub>18</sub> | Paraffine  | 6.13 |
| 44 | 6methylheptadecane                  | C <sub>18</sub> | Paraffine  | 2.40 |
| 45 | 2,6,10,14 tetramethyl<br>hexadecane | C <sub>19</sub> | Paraffine  | 5.39 |
| 46 | 1methylphenanthrene                 | C <sub>14</sub> | Aromatique | 0.59 |
| 47 | 5methyloctadecane                   | C <sub>19</sub> | Paraffine  | 4.18 |
| 48 | 2,3dimethylphenanthrene             | C <sub>15</sub> | Aromatique | 0.78 |
| 49 | 2,6dimethylheptadecane              | C <sub>19</sub> | Paraffine  | 3.70 |
| 50 | 2,3,5trimethyl<br>phenanthrene      | C <sub>16</sub> | Aromatique | 3.08 |
| 51 | 10 methyleicosane                   | C <sub>21</sub> | Paraffine  | 2.04 |
| 52 | 3methyleicosane                     | C <sub>21</sub> | Paraffine  | 1.69 |
| 53 | 8hexylhexadecane                    | C <sub>22</sub> | Paraffine  | 1.11 |
| 54 | 9hexylhexadecane                    | C <sub>22</sub> | Paraffine  | 0.99 |

Tableau IV.10 -Composition chimique globale du gas-oil léger.

|                          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| volume<br>recueilli [ml] | 0   | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  |
| Temperature[oC]          | 180 | 210 | 230 | 242 | 250 | 256 | 262 | 268 | 274 | 278 |
| volume<br>recueilli [ml] | 50  | 55  | 60  | 65  | 70  | 75  | 80  | 85  | 90  | 95  |
| Temperature[oC]          | 286 | 290 | 298 | 302 | 310 | 316 | 326 | 338 | 353 | 363 |

Tableau IV.11-Distillation ASTM du gas-oil léger.

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.11 on peut déduire que:

-Le point initial:  $p_i=180$  °C.

-Le point final:  $P_f=365$  °C.

### IV.3.2-Etude comparative des catalyseurs:

Afin de comparer les performances de nos catalyseurs nous avons travaillé dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour les produits purs. Avant de présenter nos résultats expérimentaux nous présentons quelques méthodes de calcul.

#### IV.3.2.1-Taux de conversion:

Une transformation d'un corps pur peut se caractériser par sa disparition dans le temps. Cette disparition au cours du temps mesure la conversion. Pour le craquage d'une fraction pétrolière la conversion est en rapport avec la quantité d'essence et gaz produits (légers) selon la formule:

$$\tau = 100 - Y$$

$\tau$  : taux de conversion

$Y$  : % en masse d'huile distillant après 221 °C

#### IV.3.2.2-Détermination de l'indice d'octane:

La littérature cite des méthodes empiriques donnant une valeur approximative de l'indice d'octane. La majorité des travaux portent sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique.

Par définition le nombre d'octane pour un mélange de n-heptane et d'iso-octane est donné par la relation suivante:

$$NO = a_I \cdot X_I + a_{II} \cdot X_{II}$$

$X_I$  et  $X_{II}$  sont les fractions volumiques de n heptane et d'isooctane

$a_I = 0$  NO du n heptane

$a_{II} = 100$  NO d'isooctane

L'équation précédente est généralisée pour un mélange de n composés:

$$NO = \sum a_i \cdot X_i$$

$X_i$  : fraction volumique du composé i

$a_i$  : l'indice d'octane du composé i

On considère donc l'indice d'octane est une propriété additive en volume.

### IV.3.2.3-Resultats et interpretation:

Les différents resultats exprimes en taux de conversion massique rendement en essence et indice d'octane sont obtenus dans les conditions operatoires suivantes:

$$T=475^{\circ}\text{C} \text{ et } \text{VVH}=1\text{h}^{-1}$$

Les resultats sont presentes dans le tableau IV.12; les courbes donnant les resultats obtenus avec différents catalyseurs(cf Fig.10) montrent que :

-La conversion augmente jusqu'à une valeur correspondant à une concentration d'acide de 20 % on observe aussi une très faible différence de rendement en essence pour les deux catalyseurs  $K_1$  et  $K_2$ .

-Le taux en gaz en coke et l'indice d'octane varient dans le même sens que la conversion.

On peut expliquer ces variations par une plus grande acidité et meilleure surface specifique du catalyseur  $K_2$  suite au traitement acide.

Avec un taux de conversion, un indice d'octane et un rendement en essence élevé, on peut considerer le catalyseur  $K_2$  comme le catalyseur le plus performant d'autre part l'essai avec la bentonite non acidifiée présente une conversion appreciable.

| Resultats          | Catalyseurs |       |       |       |
|--------------------|-------------|-------|-------|-------|
|                    | $K_0$       | $K_1$ | $K_2$ | $K_3$ |
| Conversion[%]      | 31.29       | 36.12 | 38.39 | 32.90 |
| Rendement [%]      |             |       |       |       |
| -Fraction gazeuse  |             |       |       |       |
| $C_2$              | 1.60        | 2.08  | 3.35  | 1.85  |
| $C_3 + C_4$        | 0.75        | 1.08  | 2.12  | 1.04  |
| $C_3 + C_4$        | 0.47        | 0.52  | 0.63  | 0.56  |
| $C_2$              |             |       |       |       |
| -Fraction liquide: |             |       |       |       |
| essence            | 28.94       | 32.66 | 32.85 | 30.01 |
| -Solide : coke     | 2.35        | 3.25  | 4.35  | 2.67  |
| Indice d'octane    | 89          | 90    | 88    | 89    |

Tableau IV-Influence de l'acidité du catalyseur sur le taux de conversion, rendements en produits de craquage de gas-oil à  $T=475^{\circ}\text{C}$  et  $\text{VVH}=1\text{h}^{-1}$ .

Taux de conversion et rendement en essence (%)

\* Taux de conversion  
● Rendement en essence

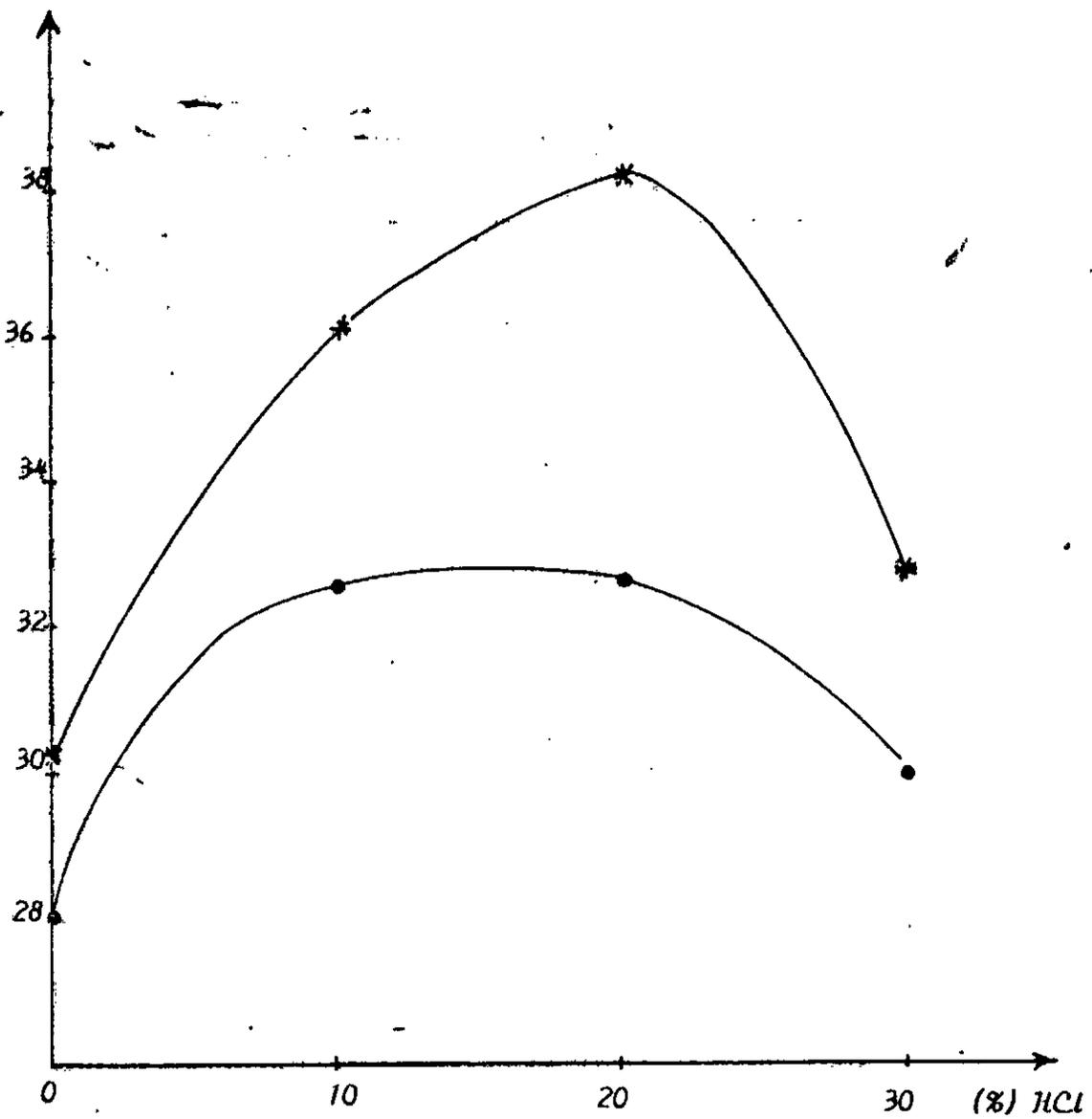


Fig IV.10. a. Influence de l'acidité du catalyseur sur la conversion du gas-oil et le rendement en essence à  $T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $VUH=1\text{ h}^{-1}$

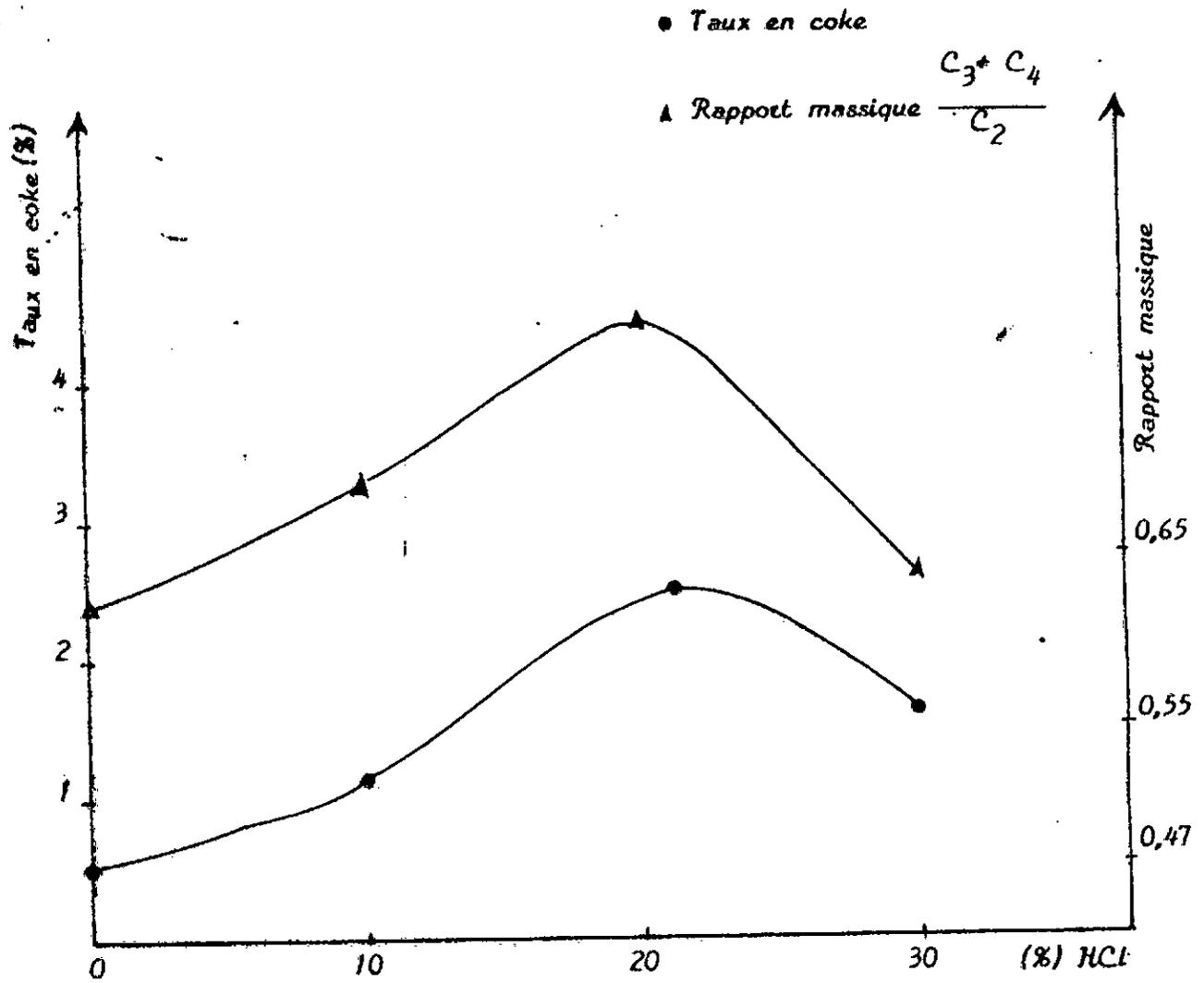


Fig IV.10.b Influence de l'acidité du catalyseur sur le taux en coke et rapport massique  $\frac{C_3 + C_4}{C_2}$  à  $UVH=1h^{-1}$  et  $T=475\text{ }^\circ\text{C}$

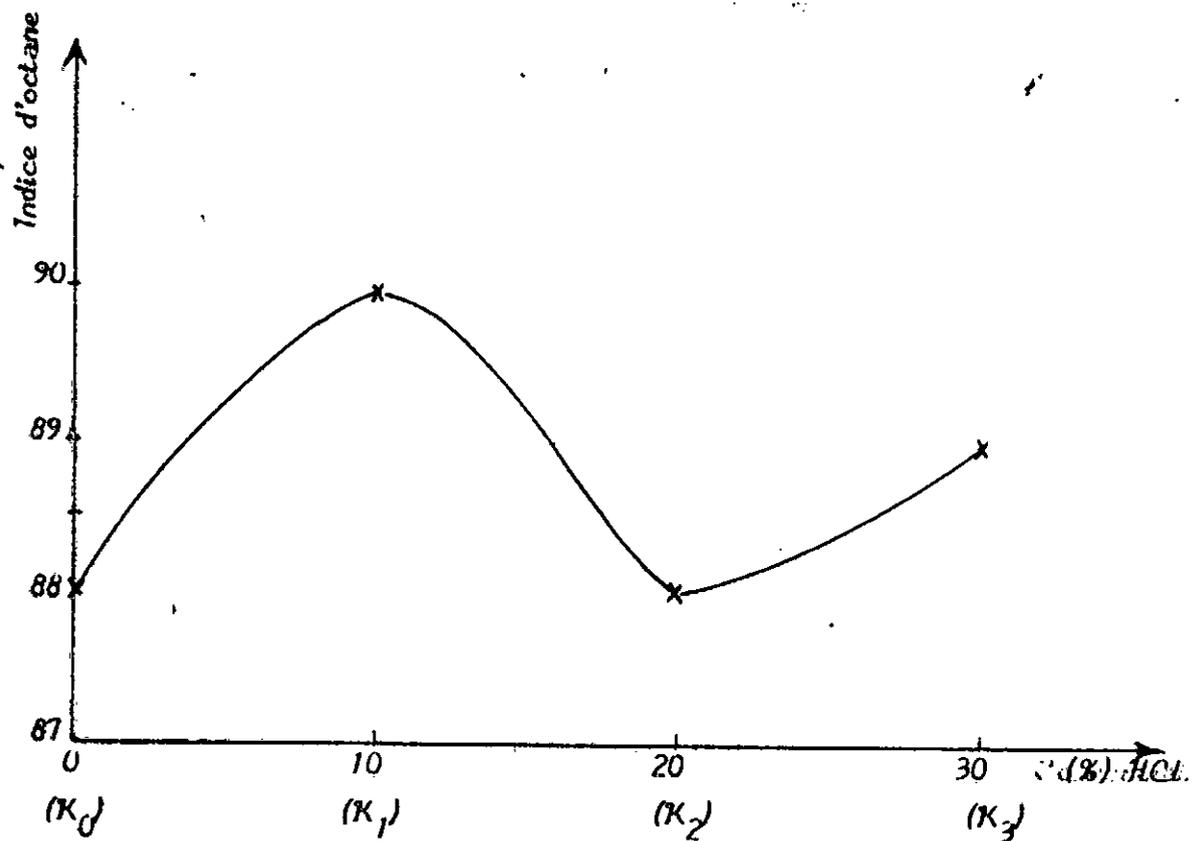


Fig IV.10:c Influence de l'acidité du catalyseur sur l'indice d'octane d'essence à  $VUH=1h^{-1}$  et  $T=475\text{ C}^{\circ}$

Pour confirmer la participation du catalyseur  $K_0$  au craquage on a procédé a un craquage thermique.

Les resultats sont rapportés dans le tableau IV.12.

| Resultats               | craquage thermique | craquage avec catalyseur $K_0$ | craquage avec catalyseur $K_2$ |
|-------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Conversion [%]          | 30.35              | 31.29                          | 38.39                          |
| Rendements [%]          |                    |                                |                                |
| -Fraction gazeuse       |                    |                                |                                |
| $C_2$                   | 1.65               | 1.60                           | 3.35                           |
| $C_3 + C_4$             | 0.61               | 0.75                           | 2.12                           |
| $\frac{C_3 + C_4}{C_2}$ | 0.37               | 0.47                           | 0.63                           |
| -Fraction liquide :     |                    |                                |                                |
| essence                 | 28.09              | 28.94                          | 32.85                          |
| -Solide : coke          | 0.68               | 2.35                           | 4.35                           |
| -Indice d'octane        | 89                 | 89                             | 88                             |

Tableau IV-12- Comparaison entre craquage thermique et catalytique.

En examinant les résultats exposés dans le tableau IV.12 on remarque que la différence entre le craquage thermique et catalytique réalisé avec bentonite non acidifiée est moins importante que celle qui existe entre deux craquages catalytiques l'un en presence de bentonite naturelle, l'autre a l'aide de bentonite acidifiée : ceci confirme le rôle capital de la fonction acide des catalyseurs de craquage.

En comparant avec le test fait avec le catalyseur B20 et celui réalisé sans catalyseur on peut dire que le craquage catalytique assure une meilleure conversion et un rendement en essence plus élevé avec un meilleur indice d'octane à condition que l'acidité soit suffisante. Compte tenu des resultats issus de l'étude comparative nous avons sélectionné le catalyseur  $K_2$ .

Nous nous sommes proposés d'améliorer les performances en faisant varier d'autres paramètres expérimentaux tels que la vitesse spatiale (VVH) la température et la durée de craquage.

### IV.3.3-Influence de différentes variables opératoires:

#### IV.3.3.1-Vitesse spatiale:

En craquage catalytique (catalyse hétérogène en général) on parle du temps de contact avec le catalyseur il s'exprime aussi par la vitesse spatiale (grandeur inverse) qui est le rapport du volume liquide des hydrocarbures exprimé dans les conditions normales passant dans la zone de réaction pendant l'unité de temps au volume de réacteur.

Le tableau IV.13 et les figures IV.11 donnent les variations des rendements en produits et les conversions en fonction de la vitesse spatiale pour le catalyseur K<sub>2</sub> à T=475 °C.

Charge : gas-oil.

Catalyseur : K<sub>2</sub>.

T=475 °C.

| Resultats                       | Vitesse spatiale: VVH [h <sup>-1</sup> ] |       |       |
|---------------------------------|--|-------|-------|
|                                 | 1  | 2     | 3     |
| Conversion [%]                  | 38.39                                    | 25.96 | 14.60 |
| Rendements [%]                  |  |       |       |
| -fraction gazeuse               |  |       |       |
| C <sub>2</sub>                  | 3.35                                     | 2.92  | 0.98  |
| C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> | 2.12                                     | 1.88  | 0.54  |
| C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> | 0.63                                     | 0.64  | 0.55  |
| C <sub>2</sub>                  |  |       |       |
| -Fraction liquide:              |  |       |       |
| essence                         | 32.85                                    | 21.15 | 13.08 |
| -Solide : coke                  | 4.35                                     | 3.66  | 1.19  |
| -Indice d'octane                | 88                                       | 89    | 91    |

Tableau IV.13 Influence de la vitesse spatiale sur la conversion du gas-oil et rendements en produits sur catalyseur K<sub>2</sub> et à T=475 °C.

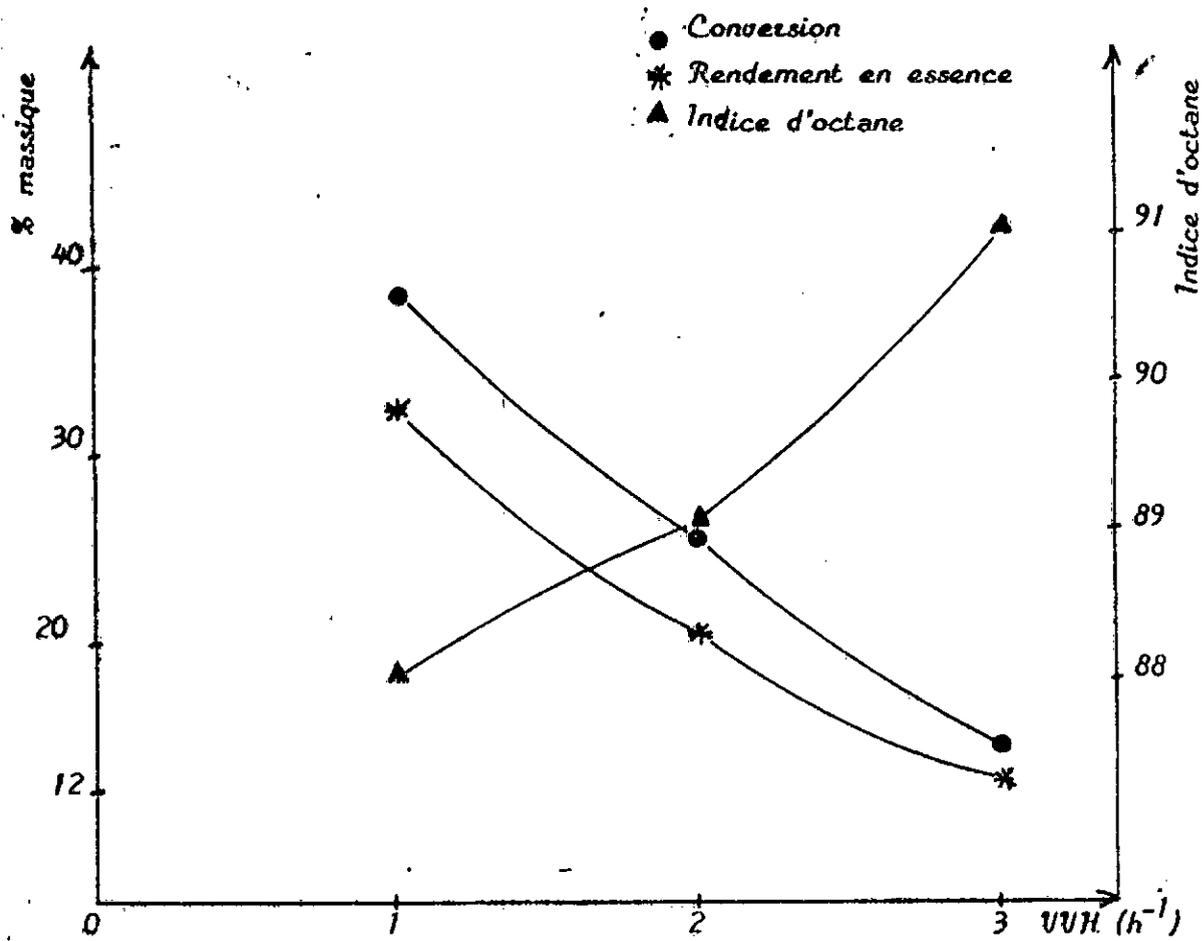


Fig IV.11.a. Influence de la VVH sur conversion, rendement en essence et indice d'octane

## Discussion des resultats:

On remarque d'une façon générale que le taux de conversion diminue quand la vitesse augmente (le temps de contact diminue à l'inverse) une diminution de la vitesse spatiale c'est à dire un temps de contact plus élevé et un débit de charge faible entraînant une augmentation de rendement en  $C_2$  en  $C_3 + C_4$ , en essence et en coke.

### IV.3.3.2-Effet de la temperature:

L'effet de la température de réaction sur l'activité du catalyseur était montré sur l'échantillon  $K_2$  à  $VVH=1$ .

Les resultats sont montrés sur le tableau IV.14 et figures IV.12.

| resultats           | temperature [°C] |       |       |
|---------------------|------------------|-------|-------|
|                     | 475              | 525   | 550   |
| Conversion [%]      | 38.39            | 48.05 | 55.19 |
| Rendement [%]       |                  |       |       |
| -Fraction gazeuse   |                  |       |       |
| $C_2$               | 3.35             | 7.75  | 18.90 |
| $C_3 + C_4$         | 2.12             | 5.76  | 6.38  |
| $C_3 + C_4$         | 0.63             | 0.74  | 0.34  |
| $C_2$               |                  |       |       |
| -Fraction liquide : |                  |       |       |
| essence             | 32.85            | 34.54 | 29.91 |
| -Solide : coke      | 4.35             | 4.50  | 4.08  |
| -Indice d'octane    | 88               | 87    | 90    |

Tableau IV.14 -Effet de la temperature sur la conversion du gas-oil et rendements en produits sur catalyseur  $K_2$  à  $VVH=1h^{-1}$ .

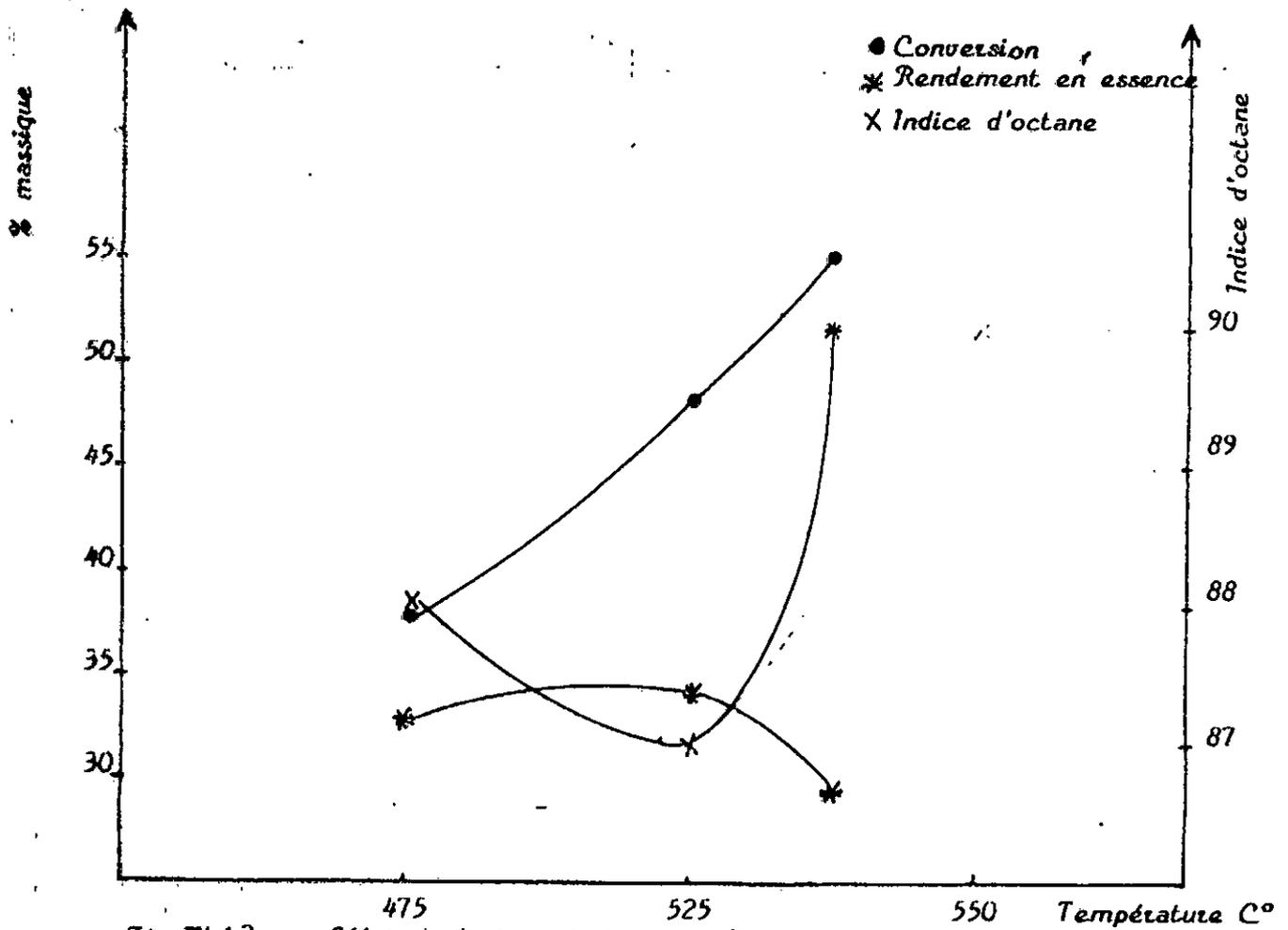


Fig IV.12.a. Effet de la température sur la conversion  
 Rendement en essence et indice d'octane sur catalyseur  $K_2$  et à  
 $VUH=1 h^{-1}$

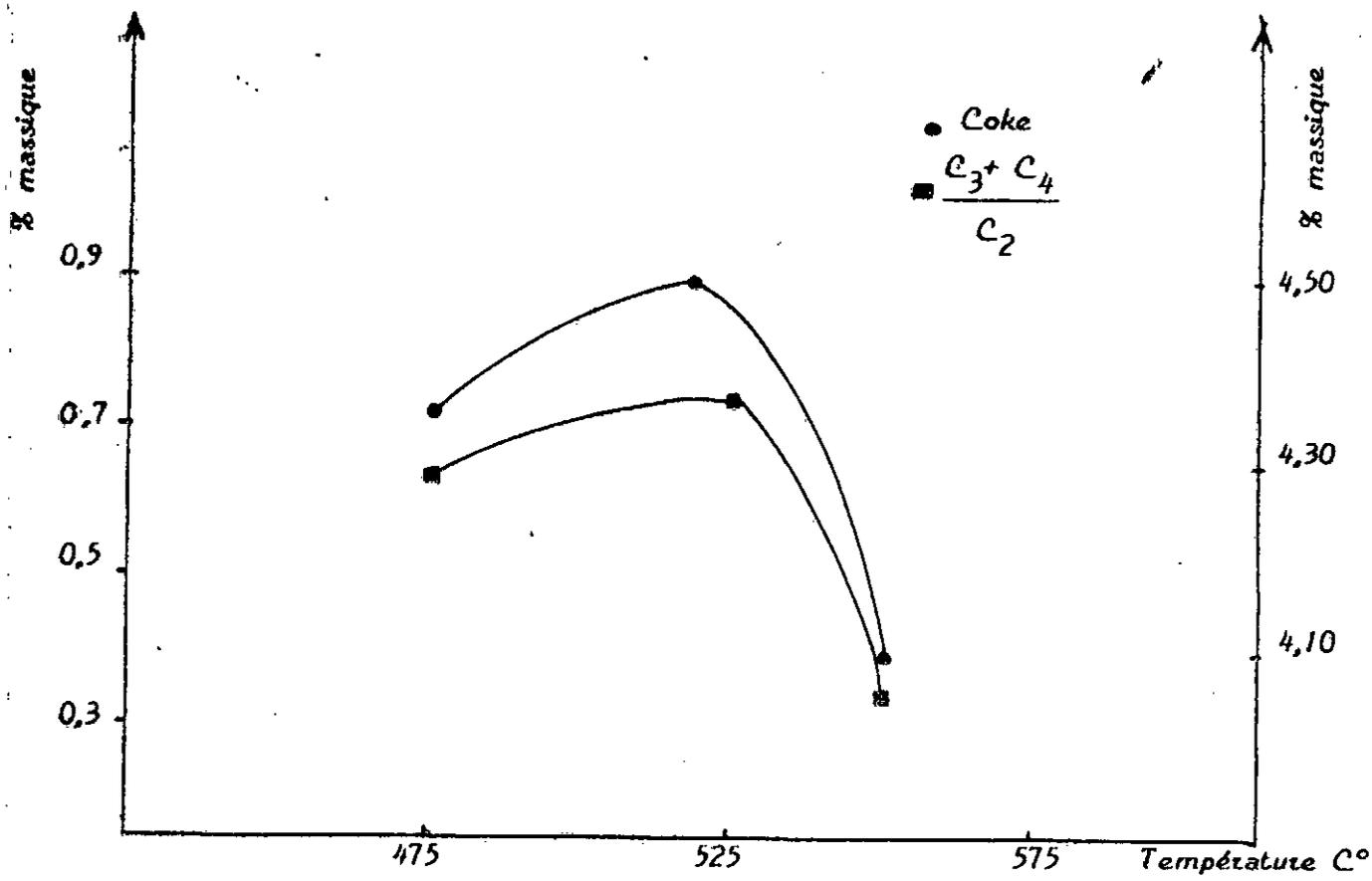


Fig IV.12.b. Effet de la temperature sur le taux en coke et le rapport  $\frac{C_3 + C_4}{C_2}$  sur catalyseur  $K_2$  et à  $VUH=1 h^{-1}$

## Resultats et discussion

Une augmentation de temperature est donc favorable à la conversion. La quantité de gaz augmente, les plus legers:  $C_2$  qui predominent sur les  $C_3 + C_4$ . Le nombre d'octane diminue legerement puis augmente.

Le rendement en essence augmente puis diminue au benefice du rendement en gaz car la constante apparente de la vitesse de decomposition de l'essence à partir de  $525\text{ }^\circ\text{C}$  augmente plus rapidement que celle correspondante à sa formation.

En tenant compte des deux facteurs en essence et indice d'octane on peut dire que la temperature optimale est  $475\text{ }^\circ\text{C}$ .

### IV.3.3.3-Influence de la durée de craquage:

-L'evolution de l'activité du catalyseur est illustrée au tableau IV.15 ainsi les figures IV.13.

Les resultats sont obtenus dans les conditions operatoires suivantes:

$T=475\text{ }^\circ\text{C}$ ; et  $VVH=1\text{h}^{-1}$ .

| resultats           | Durée de craquage [mn] |       |       |       |
|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|
|                     | 40                     | 60    | 120   | 180   |
| Conversion [%]      | 38.39                  | 38.01 | 37.80 | 37.71 |
| Rendement [%]       |                        |       |       |       |
| -Fraction gazeuse   |                        |       |       |       |
| $C_2$               | 3.35                   | 3.55  | 3.64  | 3.70  |
| $C_3 + C_4$         | 2.12                   | 1.72  | 1.80  | 1.76  |
| $C_3 + C_4$         | 0.63                   | 0.54  | 0.49  | 0.47  |
| $C_2$               |                        |       |       |       |
| -Fraction liquide : |                        |       |       |       |
| essence             | 32.85                  | 32.54 | 32.36 | 32.25 |
| -Solide : coke      | 4.35                   | 4.74  | 4.94  | 5.05  |
| -Indice d'octane    | 88                     | 88.2  | 88.3  | 88.3  |

Tableau IV.15 -Evolution de la conversion du gas-oil et rendements en produits en fonction de la durée de craquage sur catalyseur  $K_2$  à  $T=475\text{ }^\circ\text{C}$ .

Conversion et % essence

- Conversion
- ▲ Essence
- \* Indice d'octane

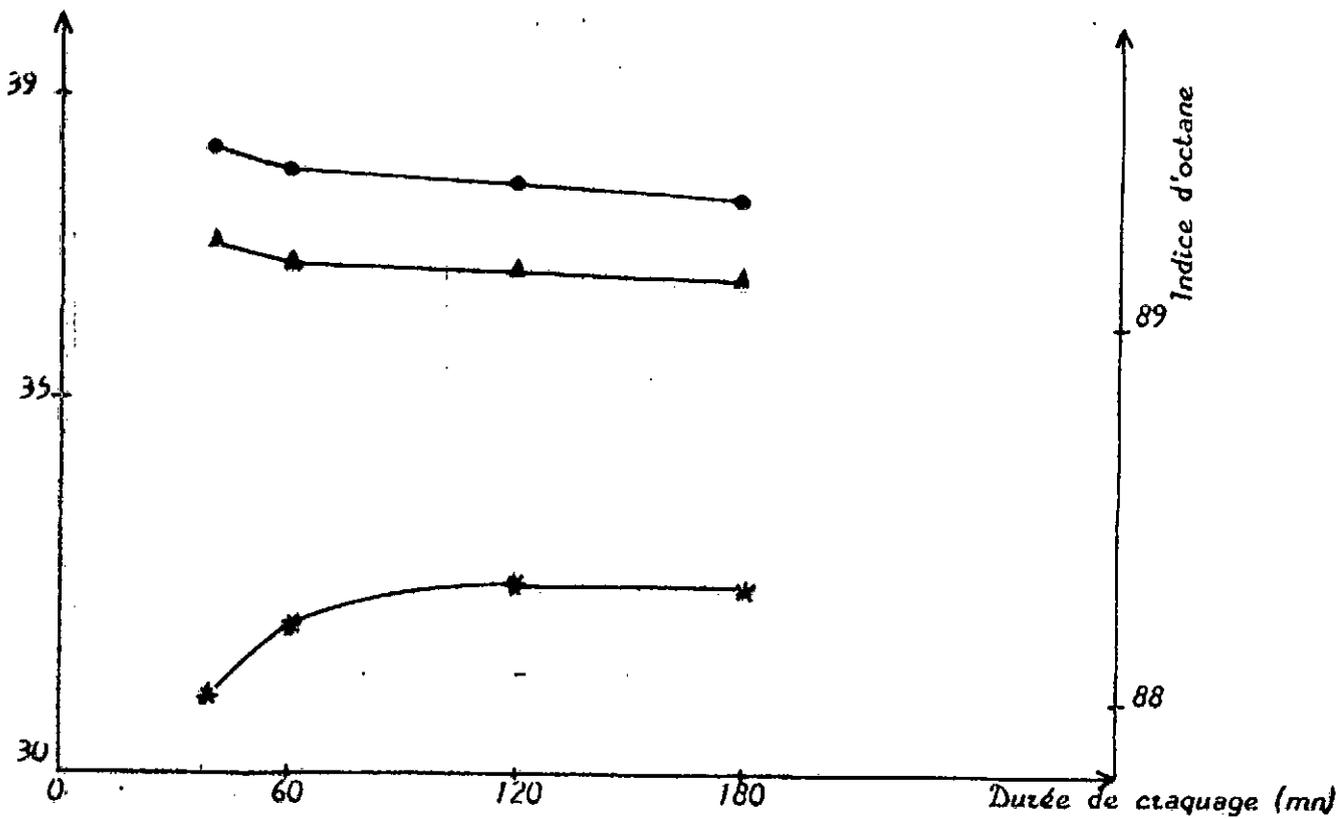


Fig. IV.13.a. Evaluation de la conversion du gas-oil du rendement en essence et indice d'octane en fonction du temps de craquage sur catalyseur  $K_2$  à  $T=475\text{ C}^\circ$

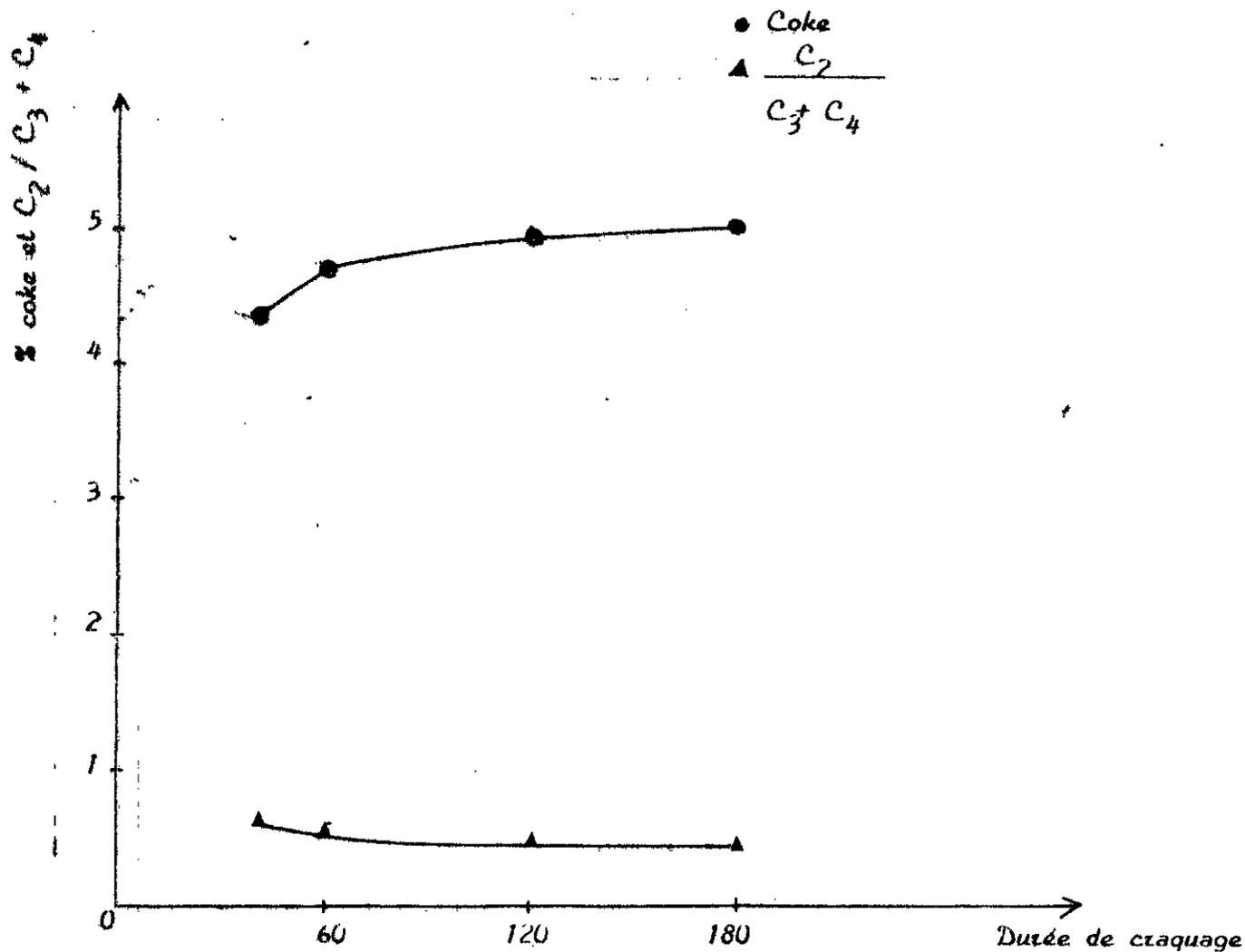


Fig IV.13.b. Evolution du taux du coke et le rapport  $\frac{C_2}{C_3 + C_4}$  en fonction du temps de craquage sur catalyseur  $K_2$  à  $T = 475\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Interpretation des resultats:

D'après les resultats exposes dans le tableau IV.15 nous remarquons que l'activité du catalyseur chute dans les premières minutes du craquage, d'après la littérature [15] cela est dû a plusieurs facteurs:

L'empoisonnement rapide des sites catalytiques au cours de la réaction par le coke.

Les modifications structurales éventuelles du catalyseur sous l'effet des conditions opératoires sévères.

Pour mettre en évidence ces facteurs on a procédé à la regeneration du catalyseur ensuite à la mesure de sa texture et en dernier à son utilisation pour une deuxième fois en craquage catalytique.

### IV.3.4-Desaccélération et régénération du catalyseur :

Les principales causes d'évolution des catalyseurs purement acides ou comportant une fonction acide, recensées dans la littérature peuvent être regroupées en trois grandes catégories:

- Les modifications de structure et de texture.
- L'empoisonnement des fonctions actives par des composés divers apportés par la charge.
- L'empoisonnement des fonctions actives par des produits de réaction dont le plus courant est le dépôt de produits lourds en carbone appelé "coke".

Pour des raisons de clarté il nous a semblé utile de mesurer la surface spécifique et l'activité catalytique du catalyseur avant et après regeneration.

#### IV.3.4.1-Dispositif expérimental utilisé au laboratoire

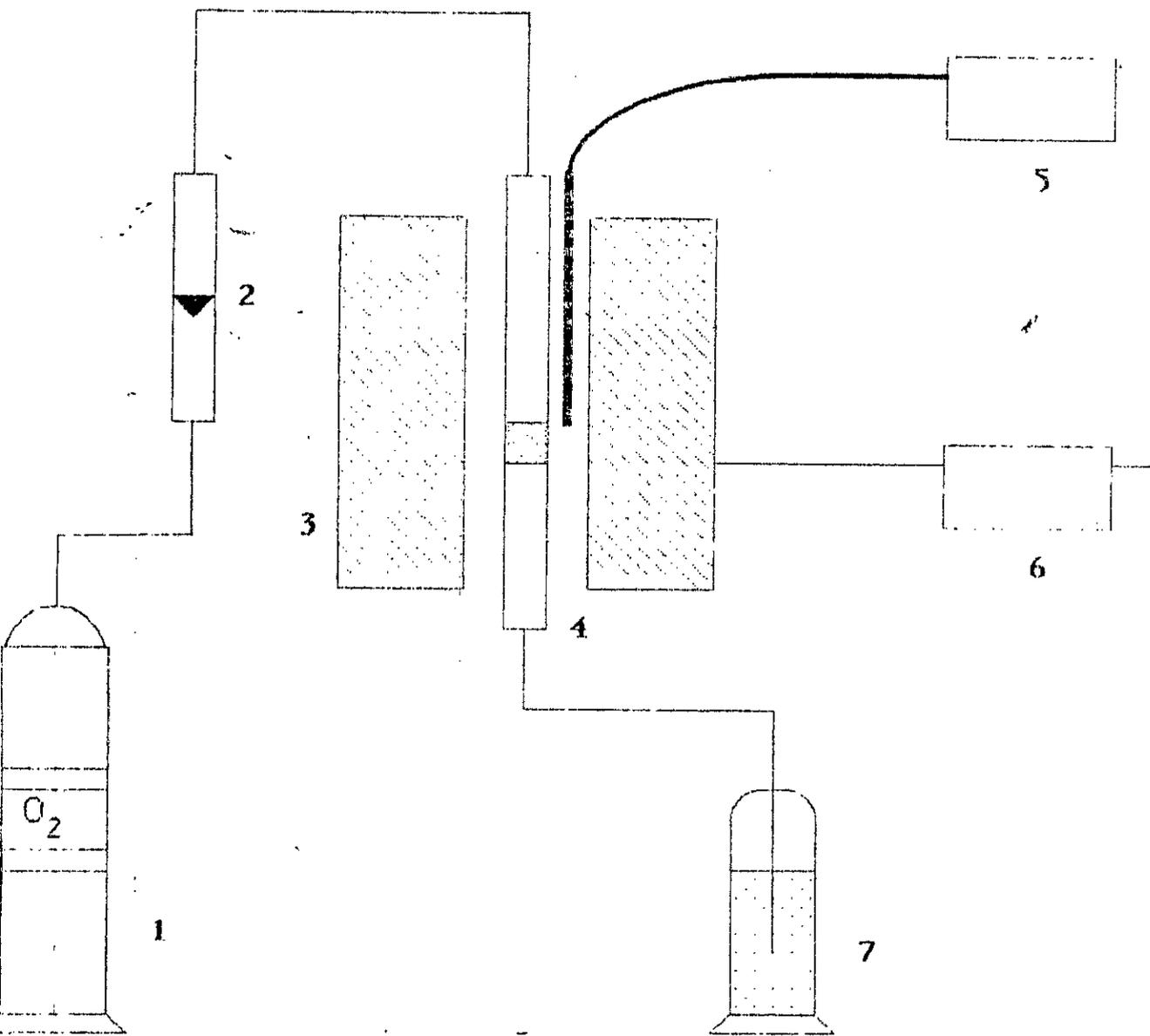
(Cf Fig IV.14)

Il Comprend :

- Un système d'alimentation en gaz O<sub>2</sub>.
- Un système réactionnel (réacteur tubulaire + four).
- Un absorbeur de CO<sub>2</sub>.

Son principe de fonctionnement est basé sur la combustion de coke déposée sur le catalyseur sous courant d'oxygène à une température de 550° C.

Le  $\text{CO}_2$  formé après combustion est absorbé par une solution de potasse (KOH). La réaction d'oxydation est contrôlée par des mesures de conductibilités électriques.



- 1-Bouteille d'oxygene      2-Debitre  
 3-Four      4-Reacteur  
 5-Lecteur de temperature      6-Regulateur de puissance  
 7-Absorbant

Fig.IV.14-Schéma du dispositif expérimental pour regeneration du catalyseur

#### IV.3.4.2-Résultats et discussion:

Les résultats exposés au tableau IV.16 représentent les mesures de surfaces spécifiques et d'activités catalytiques du catalyseur K<sub>2</sub> le plus actif avant et après régénération.

L'activité catalytique est exprimée en taux de conversion et rendement en essence à T=475 °C et VVH=1 h<sup>-1</sup>.

| Catalyseurs                           | K <sub>2</sub> avant regeneration | K <sub>2</sub> après regeneration |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Surface spécifique[m <sup>2</sup> /g] | 83.67                             | 78.39                             |
| Activité catalytique                  |                                   |                                   |
| Conversion [%]                        | 38.39                             | 37.88                             |
| % essence                             | 32.85                             | 32.43                             |
| Indice d'octane                       | 88                                | 88                                |

Tableau IV.16 -Surface spécifique et activité catalytique  
du catalyseur K<sub>2</sub> avant et après régénération  
à T=475 °C et VVH=1 h<sup>-1</sup>.

D'après les résultats on remarque que la régénération du catalyseur permet de retrouver approximativement les valeurs de conversion et pourcentage en essence initiales. La différence peut être due à l'élimination incomplète du coke et aussi à une modification de la surface spécifique et de l'acidité du catalyseur au cours de son utilisation.

## Conclusion

## CONCLUSION

L'objectif de notre étude était l'élaboration de catalyseurs à base d'une argile bentonitique susceptible d'activer la réaction de craquage.

L'étude structurale de la série de catalyseurs préparés nous a permis de confirmer certaines données et de mettre en évidence quelques phénomènes.

La bentonite vierge ( $K_0$ ) possède une surface spécifique faible son traitement acide le fait augmenter (41.34 - 83.67  $m^2/g$ ) ainsi que le diamètre des pores mais si la concentration d'acide dépasse 20%, il y'a début de destruction de la structure de la bentonite (cas du catalyseur  $K_3$ ).

Les mesures d'analyse thermogravimétrique différentielle ont montré la présence sur la bentonite de cations  $H^+$  fixes au cours d'échange avec les cations monovalents lors du traitement acide.

L'activité des catalyseurs préparés a été mesurée par le biais des réactions tests de craquage d'hydrocarbures purs appartenant à chacune des 3 familles présente dans le pétrole puis une charge réelle : la coupe gasoil issue de la distillation du pétrole de HASSI MESSAOUD; on a ainsi montré que la concentration de l'acide chlorhydrique est donc l'acidité du catalyseur a une grande influence sur son activité. L'optimum de celle-ci est obtenu pour une concentration d'acide de 20% au delà on constate une diminution de l'activité catalytique s'expliquant par la perte de surface spécifique.

Le catalyseur  $K_2$  (bentonite traitée par HCL à 20% s'est avéré être le plus actif parmi tous ceux que nous avons élaborés.

L'effet de la température sur les réactions de craquage catalytique a été également mis en évidence : le taux de conversion et le rendement en produits de craquage des molécules modèles augmentent avec la température; ce qui est conforme à l'endothermicité des réactions. La température optimale de craquage du gasoil correspondant à un taux d'essence et un indice d'octane élevé est de 475 °C. La vitesse spatiale VVH paramètre industriel important influant sur l'activité du catalyseur a été également étudié. Lorsqu'elle augmente l'activité catalytique diminue ce qui confirme l'absence des phénomènes diffusionnels dans notre étude cinétique. Au terme des essais la valeur de la vitesse spatiale a été choisie de  $1 h^{-1}$ .

D'autre part le phénomène de désactivation étant particulièrement important dans le cas du craquage catalytique nous l'avons observé pour nos catalyseurs et pour quatre transformations différentes. Dans tous les cas nous avons observé une chute d'activité rapide dès les premières minutes d'essai.

Après stabilisation l'activité résiduelle représente environ 50% de l'activité initiale. Cette désactivation bien connue des catalyseurs de craquage est due en majorité au dépôt de coke entraînant une perte de porosité et de surface, rend nécessaire la régénération par combustion de carbone déposé. Ce type d'essai nous a en effet permis de retrouver une bonne partie de l'activité initiale de catalyseurs.

En conclusion ce travail malgré ses limites, nous a permis d'étudier le craquage catalytique sous de nombreux aspects.

- La préparation des catalyseurs avec des matières premières valorisables par le biais de traitement acide.

- La caractéristique des catalyseurs par différentes méthodes.

- L'étude cinétique de la transformation de molécules simples, puis la conversion de coupes pétrolières dans des conditions se rapprochant de la réalité industrielle.

- L'examen de différents paramètres de préparation et de réaction:

  - Acidité du catalyseur, porosité, température de craquage, temps de contact.

- L'aspect vieillissement et régénération des catalyseurs.

Tout ceci a mis clairement en évidence la validité de nos conditions de travail en confirmant certaines données déjà acquises sur le sujet et en permettant d'en savoir plus.

# Bibliographie

## ANNEXE I

### Analyse chimique de la bentonite.

Les éléments à analyser sont sous forme d'oxydes:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ .

#### 1- Détermination de la silice:

Principe: L'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  préalablement polymérisé par  $\text{HCl}$  est précipité par la gélatine. Le précipité est calciné sous forme de  $\text{SiO}_2$ .

Analyse: Prélever dans des creusets en platine 1 g d'échantillon séché à  $110^\circ\text{C}$ . Peser une quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  égale à 5 à 6 fois la pesée. Verser les  $3/4$  dans des creusets, bien mélanger et recouvrir le mélange avec le reste de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Procéder à la fusion à une température de  $950$  à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15 à 20 mn. Lorsque la fusion est terminée mélanger le liquide contenu par rotation des creusets de façon à répartir la masse fondue sur la surface interne du creuset. Immerger ensuite les creusets à moitié dans de l'eau froide.

Introduire les creusets dans des béchers de 250 ml et ajouter 50 ml d' $\text{HCl}$  1:1. Attendre la dissolution totale, retirer les creusets et les laver avec de l'eau chaude. Mettre les béchers sur une plaque chauffante et évaporer à sels humides. Reprendre avec 10 ml d' $\text{HCl}$  et 10 ml de gélatine à 1%. Bien mélanger durant 1 mn environ. Filtrer le précipité obtenu et bien le laver avec de l'eau chaude. Le précipité est ensuite calciné à  $1000^\circ\text{C}$  pendant une 1 heure puis pesé. Soit  $m_1$  la masse de ce précipité.

Ajouter à ce précipité 3 à 4 gouttes d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 10 à 15 ml d' $\text{HF}$ . Evaporer à sec sur plaque chauffante et détruire les sulfates en calcinant à  $950$ - $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 mn. Retirer, introduire dans un dessiccateur et peser. Soit  $m_2$  la masse.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{m_1 - m_2}{\text{prise d'essai}} \times 100$$

Après calcination des sulfates, le résidu est fondu avec 1 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  pendant quelques minutes. Reprendre avec  $\text{HCl}$  1:1 de façon à le dissoudre et transférer la solution obtenue (jaunâtre) dans le filtrat obtenu après filtration de la silice. Bien rincer le creuset et jauger dans des fioles de 250 ml avec de l'eau distillée. Soit "A" la solution ainsi obtenue.

## 2- Détermination de l'oxyde de fer:

Principe: Le fer est complexé par addition d'E.D.T.A titré à un PH convenable (1 à 1,5). La fin de la réaction est mise en évidence par un réactif des ions Fe: l'acide sulfosalicylique.

Analyse: Prendre une aliquote de 25 ml de la solution "A". Ajouter 1 à 2 ml de HNO<sub>3</sub> (pour déduire la gélatine en excès et pour oxyder le fer). Faire bouillir 1 mn et diluer à 75-100 ml. Ajouter 2 ml d'acide sulfosalicylique (20%). La solution devient violette. Neutraliser avec NH<sub>4</sub>OH jusqu'à obtention de la coloration jaune. Ajouter ensuite 10 ml d'HCl 1N. Le PH est alors de 1,2 à 1,5 et la solution reprend sa couleur initiale. Chauffer légèrement la solution à une température de 50°C et titrer à chaud avec de l'E.D.T.A 0,05N jusqu'à décoloration. La quantité de fer est déterminée comme suit:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,05 \cdot V \cdot 55,85 \cdot 250}{\text{PE} \cdot 25 \cdot 3 \cdot 1000} \times 100$$

où V est le volume d'E.D.T.A versé au dosage  
PE est la prise d'essai

## 3- Détermination de l'alumine:

Principe: Le fer et le titane réagissent avec l'E.D.T.A comme le fait l'aluminium, de ce fait les techniques complexométriques classiques ne permettent pas de doser directement cet élément en présence du fer et du titane. Le fer a été éliminé par titrage à PH bien connu (1,4). Reste dans la solution le titane et l'aluminium qui vont réagir ensemble avec l'E.D.T.A. Donc pour déterminer la teneur exacte en aluminium, il nous faut déduire celle du titane.

Analyse: La détermination de la teneur en Al se fera dans la solution qui a servi au dosage du fer. Pour cela prendre cette solution, y ajouter 25 ml d'E.D.T.A 0,05 N. Faire bouillir ce mélange durant 2 mn. Retirer, ajouter 3 à 4 gouttes de xylénol (coloration jaune orange). Neutraliser avec NH<sub>4</sub>OH 1:1 jusqu'à coloration grise violette. Ajouter 1 à 2 gouttes HCl 1:1, la solution redevient jaune. Laisser refroidir et remonter le PH à l'aide d'une solution tampon de PH=5,5 (y ajouter 7 ml). Titrer avec la solution de ZnCl<sub>2</sub> à 0,05 N : virage du jaune au rouge vif. La quantité d'aluminium est déterminée comme suit:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,05 \cdot V \cdot 27 \cdot 250}{25 \cdot 3 \cdot \text{PE} \cdot 1000} \times 100 - \% \text{ TiO}_2 \times 0,638$$

où V est le volume de  $\text{ZnCl}_2$  versé  
PE est la prise d'essai;

#### 4- Détermination de la teneur en $\text{K}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{O}$

Principe: Ces éléments sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme de type JENWAY PFP7. Il permet l'analyse des éléments: K, Na, Ca, Li, Ba. Au cours de l'analyse ces derniers sont excités à l'aide d'une flamme de butane.

Analyse: Mettre en suspension 1 g d'argile sèche dans de l'eau distillée. Agiter fortement la solution puis laisser reposer. Après décantation, prélever 20 ml pour analyse. Au préalable, des solutions étalons de concentrations connues nous permettent de tracer les courbes d'étalonnage.

#### 5- Détermination de la teneur en $\text{MgO}$ et $\text{CaO}$ :

Ces deux oxydes sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique du type UNICAM SP 90A.

Principe: Une source lumineuse émet une radiation caractéristique de l'élément à analyser. Cette radiation est dirigée à travers la vapeur. Certains atomes dispersés dans la vapeur absorbent une partie de la radiation, ce qui entraîne une diminution de la radiation émergente dans la vapeur. Un détecteur évalue cette diminution. Un monochromateur intégré au système permet d'isoler l'énergie de la longueur d'onde recherchée des longueurs d'ondes voisines, émises par la source lumineuse.

Analyse: Au préalable, sélectionner la lampe donnant la radiation caractéristique de l'élément à analyser ensuite passer les solutions étalons de cet élément et tracer la courbe d'étalonnage. La teneur de l'échantillon est déduite à partir de cette courbe.

#### 6- Détermination de la teneur en $\text{TiO}_2$ :

Principe: Le titane donne avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  des ions complexés jaune. Il est nécessaire d'opérer en milieu sulfurique. Le fer, gênant le dosage, est complexe par ajout de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Analyse: Prendre une aliquote de 25 ml de la solution (A) dans une fiole de 100 ml. Ajouter 1 à 2 ml d'acide phosphorique jusqu'à décoloration de la solution, ajouter alors 10 ml d' $H_2SO_4$  1:1. Jauger à 100 ml et passer au colorimètre.

Remarque: L'eau oxygénée est ajoutée au fur et à mesure du passage des échantillons car le complexe titane-eau oxygénée est instable.

#### 6- Détermination de la perte au feu (P.A.F):

Prendre une prise d'essai de 1 g préalablement séchée, dans un creuset en porcelaine taré. Introduire dans un four à moufle et augmenter progressivement la température jusqu'à  $1000^{\circ}C$ , la maintenir pendant 1 heure. Retirer le creuset, le mettre dans un dessiccateur. Laisser refroidir puis peser. La différence de poids permet alors d'évaluer la perte au feu.

ANNEXE II

Determination de la composition centésimale massique des produits de craquage du cumène

Catalyseur K2

T = 475 °C

VVH = 1

Volume de gaz propène obtenu: 418 ml.

Masse de produit liquide de craquage: 12,30 g.

Masse molaire du propène: 42

Quantité de la charge introduite dans le réacteur pour une durée de 30 minutes: 13,03 g.

Facteur de correction : 0,9

Quantité de propène produite:

$$m = 42 \times 418 \times 0,9 / 22400 = 0,706 \text{ g.}$$

% de propène par rapport à la charge:

$$\% \text{ propène} = 0,706 \times 100 / 13,03 = 5,42 \%$$

% de produit liquide par rapport à la charge:

$$\% \text{ prod. liq.} = 12,30 \times 100 / 13,03 = 94,40 \%$$

% de Coke = 100 - (94,40 + 5,42) = 0,18 %

Composition du produit liquide obtenu:

| Produit       | Benzène | Cumène | Non identifié |
|---------------|---------|--------|---------------|
| Composition : | 16,63   | 82,08  | 1,48          |

Pourcentage des constituants par rapport à la charge:

$$\% \text{ NID} = 1,48 \times 94,40 / 100 = 1,40$$

$$\% \text{ Benzène} = 16,63 \times 94,40 / 100 = 15,70$$

$$\% \text{ Cumène} = 82,08 \times 94,40 / 100 = 77,48$$