

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

10/86

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1. ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

مدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

(En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat)

SUJET

**Utilisation de catalyseurs à base
de bentonite pour l'alkylation
du benzene par l'ethylene**

Proposé par :

V. VANTCHOURINE

Etudié par :

DRAA Med Tahar

Dirigé par :

V. VANTCHOURINE

PROMOTION : JUIN 1986

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«*»

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

«*»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
الدراسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

(En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat)

SUJET

**Utilisation de catalyseurs à base
de bentonite pour l'alkylation
du benzene par l'ethylene**

Proposé par :

V. VANTCHOURINE

Etudié par :

DRAA Med Tahar

Dirigé par :

V. VANTCHOURINE

PROMOTION : JUIN 1986

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents

Mes frères et soeurs

Mes amis

MOHAMED TAHAR

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Qu'il ne soit permis de remercier mon promoteur Monsieur V.VANTCHOUAINE pour son aide, ses conseils et son soutien témoignés tout au long de ce travail.

Je remercie également Madame MEFTI d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury; ainsi que Melle MESBOUA, Mrs DOUCHANOVet BENAZZOUZ qui ont bien voulu juger ce modeste travail.

Je remercie aussi toute personne ayant contribué de pres ou de loin à la réalisation de ce projet.

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

Département : ..Génie - Chimique
Promoteur : ..V. Van t. Bourine
Elève Ingénieur : D.aa. M.éd. Tahar

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع: استعمال محفزات مكونة من البنتونيت أثناء كيلة البنزين بالإيثيلين
الملخص: الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو الحصول على محفز من البنتونيت في
البنزين بالإيثيلين. الدراسة الترموديناميكية، كيفية تحضير المحفزات وكذلك دراسة
خواصهم مبينة في هذه الدراسة.
أختبار محفز في هذا التفاعل بين تصن العوامل التكنية لهذا الأخير بد
درجة الحرارة وتركيز P_2O_5

Titre: Utilisation d'un catalyseur à base de bentonite pour l'alkylation
du benzène par l'éthylène

Le travail a pour objectif principal d'essayer d'élaborer un catalyseur
à base de bentonite pour l'alkylation du benzène par l'éthylène.
L'étude thermodynamique de la réaction, le mode de préparation des
catalyseurs ainsi que l'étude de leurs propriétés sont présentés dans
ce rapport.

En particulier un test catalytique a montré l'amélioration des
paramètres technologiques de la réaction avec la température et la teneur en P_2O_5
Object: The use of catalyst's bentonite based for benzene's alkylation
by ethylene

The main target of this study is to try elaborate a catalyst's
based for the benzene's alkylation by ethylene.
The thermodynamic study of the reaction, the preparation
of catalyst's form and also their property's study are shown in
this study. In particular, a catalytic test has shown the improvement
of reactions technological parameters with temperature and P_2O_5 content.

SOMMAIRE

I) Introduction

II) Partie théorique

- 1) Catalyseurs d'alkylation
- 2) Bentonite
- 3) Synthèse industrielle des alkylaromatiques

III) Partie expérimentale

- 0) Schéma de l'appareillage
- 2) Mode opératoire
- 3) Analyse chromatographique
- 4) Calculs thermodynamiques
 - a) Traitement thermodynamique de l'étape I
 - 1) Influence de la température sur le degré de conversion de l'éthylène
 - 2) Influence du rapport molaire Benzène/Ethylène sur le degré de conversion de l'éthylène
 - 3) Influence du rapport inerte/Ethylène sur le degré de conversion de l'éthylène
 - b) Traitement thermodynamique de l'étape II
 - 1) Influence de la température sur le degré de conversion de l'éthylène
 - 2) Influence du rapport molaire Ethylbenzène sur le degré de conversion de l'éthylène
 - 3) Influence du rapport inerte/Ethylène sur le degré de conversion de l'éthylène
- 5) Préparation des catalyseurs
 - a) Nature de la bentonite utilisée
 - b) Solution APE
 - c) Elaboration des échantillons
 - d) Propriétés des catalyseurs

IV) Alkylation catalytique du Benzène par l'éthylène

- 1) Influence de la température sur les paramètres technologiques de la réaction
- 2) Influence de la teneur en P_2O_5 des catalyseurs sur les paramètres technologiques de la réaction

Conclusion

I) INTRODUCTION

L'alkylation du benzene par les olefines occupe une place importante dans la synthèse des produits intermédiaires en pétrochimie.

En effet les dérivés du benzène sont à la base de la synthèse des fibres synthétiques, des caoutchoucs et des masses plastiques.

L'alkylation du benzène a été réalisée pour la première fois en 1877 par FRIEDEL et CRAFTS; elle consistait à substituer un noyau aromatique en présence de chlorure d'aluminium. Une année plus tard BALSON a obtenu l'ethylbenzène lors de l'alkylation du benzene par l'ethylène en présence du même catalyseur.

À l'échelle industrielle l'alkylation du benzène a été mise au point à la fin des années 20 ; c'est là la conséquence des recherches sur le crackage thermique au cours duquel on obtenait des essences instables. Les produits d'alkylation étaient alors utilisés en tant qu'inhibiteurs d'oxydation de ces derniers. Plus tard les réactions d'alkylation ont été utilisées pour la synthèse des additifs efficaces des carburants.

La production industrielle d'ethylbenzene a été mise en œuvre en 1936 et atteint aujourd'hui un taux de croissance de 5,8% par année.

L'ethylbenzene occupe une place de choix en pétrochimie car il est le produit de base de plusieurs synthèses industrielles parmi lesquelles la synthèse du styrène .

Voici par ailleurs le tableau de la répartition de ces différentes utilisations.

	U S A	EUROPE/EST	JAPON
Polystyrène, pénoplaste	50,0	62	63,5
Alkylbenzene sulfonate	13,0	14,0	12,0
Caoutchouc B.S	9,0	14,0	15,0
Résines polysters B.S	8,0	10,0	6,9
Autres	10,0	-6--	2,6

Les unités de production de l'ethylbenzène se différencient entre elles par le mode opératoire et le type de catalyseurs utilisés.

La plupart d'entre elles présentent des imperfections dues à la faible efficacité de la réaction d'alkylation par suite de réactions

secondaires conduisant à la formation de composés indésirables. Parmi les problèmes rencontrés on peut citer :

- absence de catalyseurs stables et actifs d'alkylation du benzène par les oléfines
- les catalyseurs utilisés ($AlCl_3$; H_2SO_4) provoquent la corrosion des appareillages et sont difficilement régénérables.
- Ils présentent aussi une faible selectivité , ce qui demande des frais supplémentaires
- formation de grandes quantités d'eau usées au cours de la réaction
- productivité insuffisante.

L'élimination de ces problèmes est liée en particulier à la recherche de nouveaux catalyseurs susceptibles de pallier aux inconvénients déjà cités.

Le but de notre travail consiste à essayer d'élaborer des catalyseurs à base de bentonite pour l'alkylation du benzène par l'éthylène en phase vapeur et voir l'influence des conditions opératoires sur les paramètres technologiques tels que le degré de transformation du benzène la selectivité et le rendement en ethylbenzène .

PARTIE

THEORIQUE

II) PARTIE THEORIQUE

1) CATALYSEURS D'ALKYLATION

On peut classer les catalyseurs d'alkylation en 4 groupes

a) acides protoniques

Ils sont largement utilisés industriellement pour l'alkylation des arènes par les oléfines; parmi les plus importants on peut citer l'acide sulfurique, l'acide fluorique, l'acide phosphorique dont l'activité décroît suivant $HF > H_2SO_4 > H_3PO_4$.

l'acide fluorique:

Il a été utilisé en tant que catalyseur d'alkylation pour la fabrication d'essences à haut indice d'octane puis pour l'alkylation du benzène par les oléfines. Il possède divers avantages parmi lesquels

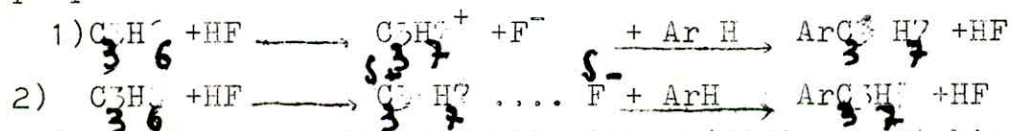
- le catalyseur est facilement séparé des produits dont le rendement atteint des valeurs importantes.
- sa faible viscosité lui assure un bon mélange dans le milieu et une rapide séparation.
- son utilisation ne forme pas les eaux polluées.

Mais il présente aussi des inconvénients limitant son utilisation.

Parmi ces inconvénients:

- l'acide fluorique est très volatile et très toxique
- il est fortement corrosif ce qui suscite l'utilisation d'appareillage spécial.

Dans le cas de l'alkylation du benzène par le propylène on a proposé les mécanismes suivants:



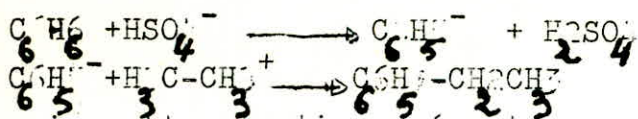
où la formation des produits intermédiaires est bien déterminée par le mode opératoire

L'acide sulfurique:

Son utilisation pose de grands problèmes dans l'industrie parce qu'il est très corrosif et nécessite de grandes quantités de produits pour la neutralisation des eaux usées qu'il forme.

En présence de H_2SO_4 , l'alkylation du benzène par l'éthylène se fait suivant le mécanisme ci après:





mais cette réaction présente une faible selectivité car l'acide sulfurique forme aussi de l'éthylène sulfate, produit très stable; par contre l'acide sulfurique donne de bons rendements lors de l'alkylation par le propylène ou les oléfines supérieures.

L'acide phosphorique :

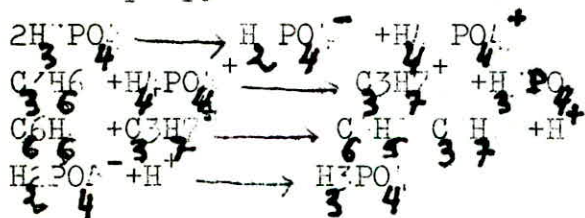
Il possède une activité plus faible que celle de l'acide sulfurique et demande des températures plus élevées. Mais la formation des résines phénomène qui diminue l'activité du catalyseur est nulle ; en plus il est facilement régénérable.

L'alkylation du benzène par les oléfines en présence de l'acide phosphorique se fait à une température d'environ 475°C et une pression variant de 2,8 à 4,2 Mpa.

La durée de vie moyenne du catalyseur est de trois ans. Les poisons de ce dernier sont les substances azotées qui neutralisent l'acide et aussi l'oxygène qui favorise la formation de dépôt de résines.

Un tel catalyseur est aussi capable de transformer les polyéthylbenzenes par tansalkylation en donnant de l'ethylbenzene.

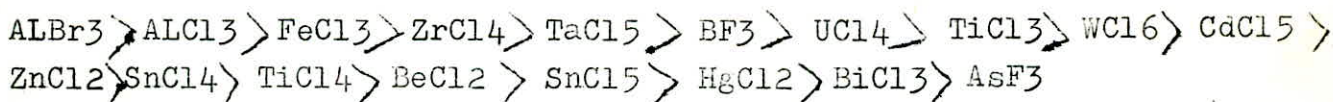
avec le propylène le mécanisme de la réaction est:



En plus de l'acide phosphorique on utilise aussi ses sels comme catalyseurs tels que BPO_4 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Na_3PO_4 , K_3PO_4

b) Acides de LEWIS

industriellement ils sont les plus utilisés; leur activité est classée selon l'ordre décroissant suivant:

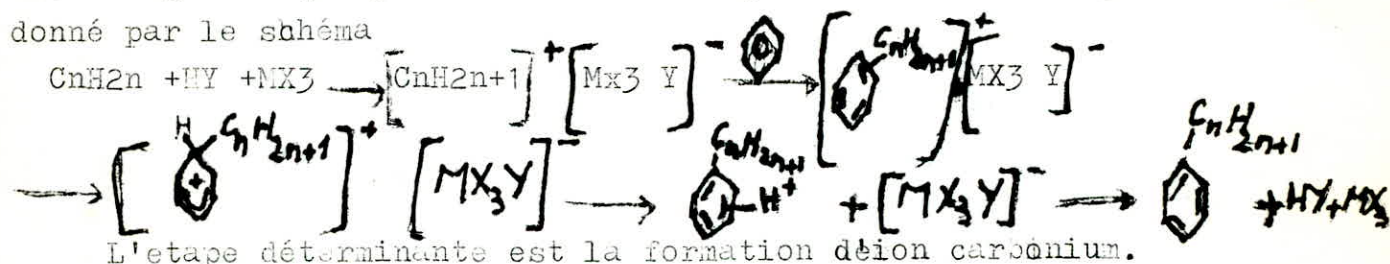


Les chlorures et les bromures sont les catalyseurs les plus répandus grâce à leur grande productivité; pourtant on leur confère les imperfections suivantes:

- la présence dans le benzène de faibles quantités d'eau provoque la désactivation de $AlCl_3$ ($AlBr_3$) qui se transforme en $AlOH_3$.
- Le benzène doit être déshydraté au préalable jusqu'à $6^{\circ} - 3$ ppm eau.
- En plus des traces d'eau le benzène contient des traces d'agents soufrés qui forment des résines sur le catalyseur ce qui se traduit par une baisse d'activité catalytique.
- Ces catalyseurs ne transformant pas les polyéthylbenzènes car ces derniers réagissent avec le chlorure d'aluminium et le transforment en un complexe inactif.

Les chlorures d'alogénures sont d'abord activés par un acide tel que l'acide chlorhydrique ou bien on utilise généralement du chlorure d'alkyl pour limiter les risques de corrosion.

Le mécanisme général réactionnel de l'alkylation du benzène par une oléfine en présence d'un catalyseur de type $HY + MX_3$ où X, Y sont des halogènes qui peuvent être identiques et M un métal pouvant être donné par le schéma



Étant donné que $AlCl_3$ est très cher, on cherche à le remplacer par un complexe catalytique obtenu par dissolution de l'aluminium métal dans l'acide HCl.

L'inconvénient de cette méthode est que cette dissolution prend du temps et qu'elle a besoin d'une grande quantité de l'acide HCl.

Fluorure de bore:

C'est un bon catalyseur pour l'alkylation du benzène par les oléfines, par contre il révèle de faibles propriétés catalytiques si l'on utilise d'autres halogènes d'alkyl comme agents d'alkylation.

c) Oxydes

Ils appartiennent à la classe des catalyseurs hétérogènes et présentent des avantages évidents par rapport aux catalyseurs déjà cités

- ils permettent de simplifier le schéma technologique de

de l'installation

-ils sont facilement séparables des produits de la réaction,
-malgré leur plus faible activité et la nécessité d'augmenter la pression et la température, ils sont beaucoup plus utilisés.

Une étude concernant les oxydes de chrome (CrO_2), de Bore (B_2O_3) et d'aluminium (Al_2O_3), traités par l'acide HBO_3 et BF_3 et activés par le fluor (F) a démontré que les oxydes les plus actifs sont ceux activés par le chlorure de bore, le bromure de bore et le Fluorure de bore

d) Zéolites (Tamis moléculaires)

Ils ont pour formule générale $M_{x/n} Al_x Si_y O_{2(x+y)} ; Z H_2O$
où M/ métal

- n: son degré d'oxydation
- x: nombre d'atomes d'Al
- y: nombre d'atomes de Si
- Z: nombre de molécules d'eau

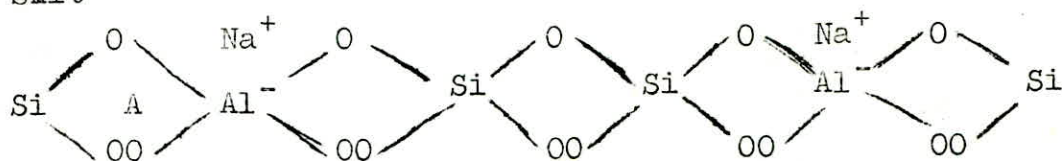
Les Zéolites sont utilisés pour l'alkylation du Benzène par l'Ethylène en phase vapeur par UNION CARBIDE et MOBIL BADGER .

On a constaté qu'ils facilitent la transalkylation des polyéthylbenzènes. Régénérables, ils permettent de surmonter le problème de dépôt de résines et n'entraînent pas de phénomènes de corrosion.

Le motif élémentaire de la structure de toutes les Zéolites est un tétraèdre renfermant des ions Al^{+3} ou Si^{+4} qui sont entourés chacun par les 4 ions de l'oxygène O^{-2} .

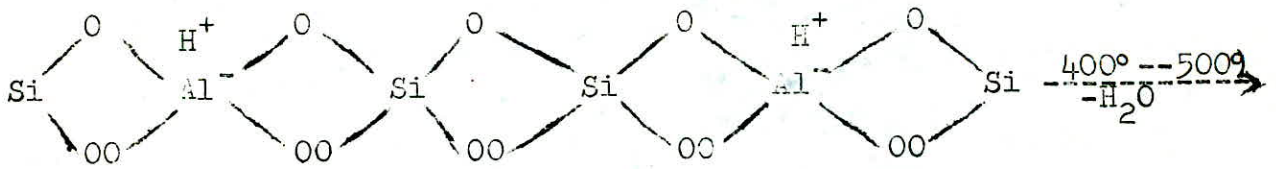
Les tétraèdres ayant les ions Si^{+4} ne sont pas chargés, c'est dire électriquement neutres; par contre les tétraèdres avec Al^{+3} sont chargés négativement et se neutralisent par un cation par exemple Na^+ .

Les tétraèdres sont associés de façon à ce que chacun des 4 anions O^{-2} appartiennent également à un autre tétraèdre voisin SiO_4 ou AlO_4 comme suit

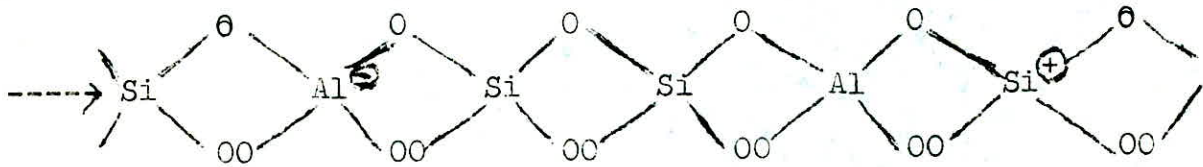


En substituant les cations Na^+ par des protons H^+ , on arrive à un catalyseur acide, dont la calcination conduit à la formation des centres

acides de LEWIS



centre acide de BRÖNSTED



centre acide de LEWIS

L'analyse des échantillons de Zéolites calcinés aux différentes températures par la méthode infra rouge a montré l'existence aussi bien de centres acides protoniques que ceux de LEWIS.

Le mécanisme principal de l'alkylation est la formation de carbocation par addition de protons.

On préconise que les centres acides de LEWIS dits centres approtoniques peuvent consolider l'action catalytique des centres protoniques.

Tableau récapitulatif des différents catalyseurs utilisés industriellement dans l'alkylation du Benzène par les Oléfines:

Agent d'alkylation A (rapport Ar:A:K)	Catalyseur	Conditions opératoires			Produits (rendement%)
		T° c	Pmpa	t(s)	
Ethylène	BF ₃ /oxydes de métaux	18-260	--	1-200	EB, DEB (3)
Ethylène	Zéolites	150-200	3	--	Butylbenzène (40-70) (4)
Ethylène (2,5:1) conversion A: 93,5%	Y Al ₂ O ₃ /TiF ₄ ou TiF ₃ Cl	83-197	0,25 à 3,5	32-36	B(65,3), EB (23,9), DEB(7,7) (5)
Ethylène (4,22:1)	1,5% Ni; 0,3% Cr ₂ O ₃ ; 96,5% SiO ₂ /Al ₂ O ₃	195,6	31,6	---	Propylbenzène 25,7 (6)
Propylène	H ₃ PO ₄ .BF ₃	20	---	---	Isopropylbenzène 82 (-)
Propylène(1-3,5:0,5-1)	Zéolites	25-250	---	---	Isopropylbenzène 40-55 (7)
Propylène(3:1,0)	H ₃ PO ₄ sur support solide	207	3,5	2,94	Benzène(58,1) Isopropylbenzène 40,7 (8)

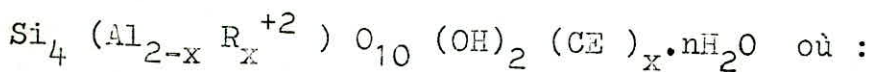
2) LA BENTONITE

Des études précédentes faites au niveau du département de Génie Chimique de l'ENP prouvent qu'une partie des aluminosilicates naturels tels que la Bentonite peuvent donner des catalyseurs pour les différents procédés de la pétrochimie.

En effet par rapport aux catalyseurs synthétiques, ils présentent l'avantage d'être moins chers.

La Bentonite est l'une des dénominations techniques de la Montmorillonite. Les montmorillonites ont des structures di-octaédriques avec remplacement en couche octaédrique à équidistance variable.

La formule générale est :



C.E : cations échangeables

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

On utilisait le terme "Bentonite" pour la première fois vers la fin du XIX^e siècle pour désigner une argile montmorillonitique particulière découverte près de Fort Benton .

Elle est d'une teinte variant du blanc au jaune brunâtre et est très onctueuse au toucher .

La Bentonite est une argile très importante dont l'emploi s'étend au fil des années. Elle est utilisée comme liant des sables pour la préparation de moules pour la fonte des métaux en tant que catalyseur dans les procédés de cracking de substances organiques, comme décolorant des huiles et des graisses. Elle est également utilisée dans les forages pour la recherche du méthane et du pétrole; dans l'industrie du paper...

L'importance de ce matériau réside essentiellement dans le fait qu'il possède la propriété d'augmenter considérablement de volume quand il est plongé dans l'eau.

Les cristaux de montmorillonite sont des particules très petites

Un cristal de montmorillonite isolé ne permet pas d'obtenir des diffraction de rayons X . On a supposé que la montmorillonite se compose d'unités structurales qui sont faites de deux couches de silicium entre lesquelles est disposée une couche centrale d'octaèdre 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 hydroxyles (OH). Il existe des atomes d'oxygène 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'oxygène ce qui explique la présence de liaisons fortes dans un plan et de liaisons faibles dans un autre.

Cette importante particularité explique le mécanisme de gonflement des bentonites. Les molécules pénètrent entre les feuillets en les écartant. Au fur et à mesure les particules des bentonite gonflent pour subir finalement un clivage le long des feuillets; ces derniers se dispersent alors en suspension colloïdale (Fig 1)

Le réseau de montmorillonite est toujours déséquilibré du fait de la présence d'ions autres que Si^{+4} et Al^{+3} , il peut exister dans la couche d'octaèdre des groupements OH à la place d'atomes d'oxygène et inversement.

EDELMAN et FAVEYEE ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où les tétraèdres de silicium dans les deux couches sont dirigées dans des directions opposées. Dans certains tétraèdres de silicium, nous avons des groupes OH à la place des atomes d'oxygène (Fig 2)

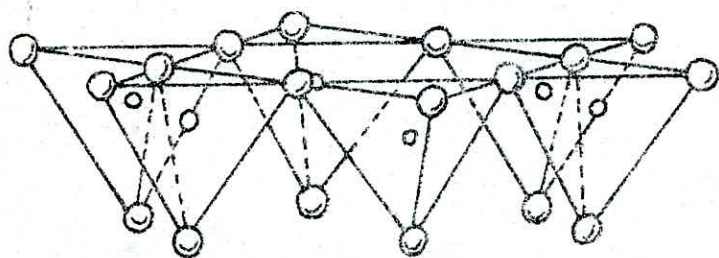
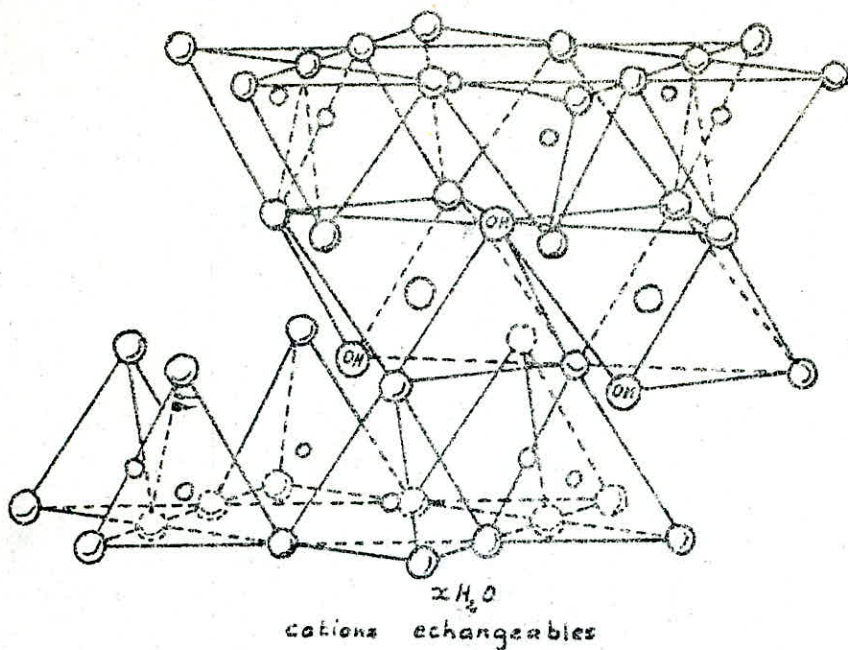
Activité catalytique de la bentonite

Que ce soit une terre naturelle ou un catalyseur synthétique il s'agit de silico-aluminata ($SiO_2-Al_2O_3$); le caractère acide de certains centres dits centres actifs a été abondamment prouvé et actuellement la plupart des auteurs sont d'accord pour lier l'activité catalytique à l'acidité du catalyseur.

De nombreux auteurs considèrent que les silices alumine contiennent de l'alumine, de la silice et des sites silico-aluminiques

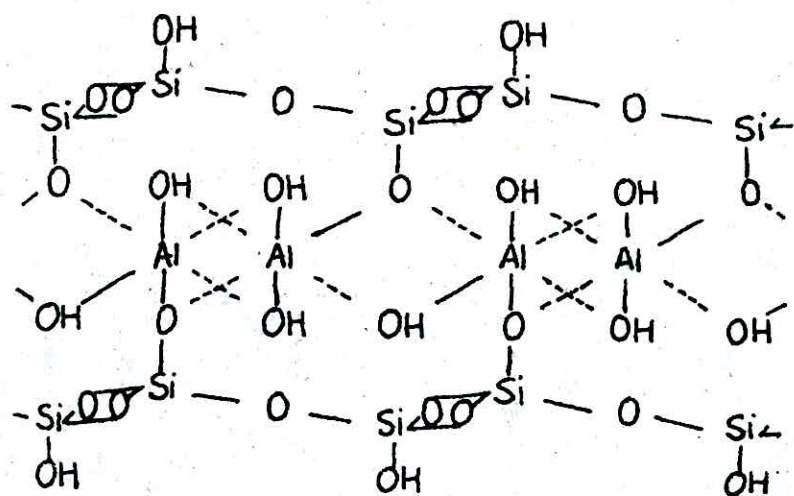
La proportion de ces différentes phases variant avec la composition des catalyseurs. En défaut d'une connaissance exacte de l'organisation cristalline certaines relations trouvées empiriquement depuis longtemps ont permis de préparer des solides possédant la constitution la plus favorable du point de vue acidité et activité catalytique.

Par la suite, des études concernant des oxydes mixtes montrèrent qu'il y a création de centres actifs si l'on associe un cation de valence ou de coordinance différente.



- oxygène ○ Hydroxyle ○ Al, Fe, Mg
- et ○ Si, occasionnellement Al

Structure de la Montmorillonite figure 1



Schema d'Edelman et Favejee figure 2

1er cas : cation de même coordinance mais de valence différente:

SiO ₂ Al ₂ O ₃	Si valence 4	coordinance 4
	Al valence 3	coordinance 4

SiO ₂ MgO	Si valence 4	coordinance 4
	Mg valence 2	coordinance 4

2ème cas : cation de même valence mais de coordinance différente

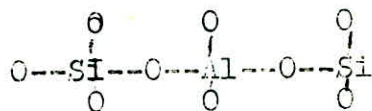
Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	Al valence 3	coordinance 6
	B valence 3	coordinance 4

Ainsi, on peut expliquer l'existence de centres actifs dans les silico-aluminates.

D'autre part il a été constaté que l'acidité du catalyseur du type silico-alumine augmente avec sa teneur en Alumine, tant que celle-ci ne dépasse pas 30% son activité est proportionnelle à son acidité.

Le gel de silice ou celui d'Alumine ne présente pas isolement de caractère acide, tandis que mis en présence les groupements ALOH et Al-O-Al d'une part et Si-OH et Si-O-Si d'autre part, ont un comportement acide par formation de groupement Al⁺³-O-Si⁺⁴.

Il semble que par suite de l'assymétrie électrique, il y ait déplacement d'une paire d'électrons de la liaison Al-O vers l'atome de Silicium voisin fortement chargé.



L'ion Al devient plus positif ; il peut extraire un ion OH⁻ d'une molécule d'eau environnante; l'ion H⁺ restant à la surface du catalyseur;

3) LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DES ALKYLAROMATIQUES

L'alkylation du benzène par les oléfines est une réaction très importante en pétrochimie. En effet plus de 30% de la consommation du benzène sert pour la production de l'Ethylbenzène, Propylbenzène, Cyclohexane; et parmis ces trois produits finis, l'Ethylbenzène connaît une augmentation constante de sa production. Dans la production de ce dernier, les unités industrielles se distinguent par le mode opératoire et selon le type des catalyseurs utilisés.

Le tableau ci après montre les conditions opératoires des différentes unités .

Paramètres	$AlCl_3$	H_3PO_4 Kiesgühr	Silicoalumine
Rapport Benzène/Ethylène (mol)	2,1:1	4:1	6,5:1
Température (°C)	80-120	280-325	450
Pression (Mpa)	0,1-0,5	4-6	0,5
Concentration en Ethylène (% Vol)	30-100	90-100	90-100
Taux de conversion de l'Ethylène par passe	95-98	80-100	70-98
Rapport catalyseur/Ethylbenzène (Kg/T)	25-20	4	-
Productivité d'1m ³ du réacteur (Kg/h)	100-200	200-300	150
Composition en % massique			
Benzène	57	76	85
Ethylbenzène	35	20,5	12,5
Polyalkylbenzène	8	3,5	2,5

L'analyse du tableau montre que les procédés utilisant le chlorure d'aluminium comme catalyseur sont les plus aptes à être utilisés car les réactions sont faites aux températures et pressions les plus basses.

Les avantages du chlorure d'aluminium sont :

-sa haute activité et sélectivité en produit désiré (Ethylbenzène) mais son utilisation provoque de grands problèmes de corrosion de l'appareillage et conduit aussi à la formation d'eau polluée et exige une purification stricte du Benzène et de l'Ethylène.

En présence du chlorure d'Aluminium, l'alkylation peut s'effectuer soit en phase homogène soit en phase hétérogène. La répartition des différents procédés industriels suivant le type du catalyseur mis au point est donnée par le tableau suivant :

Système catalytique	USA	FRANCE
AlCl ₃ phase hétérogène	56,6%	63,6%
AlCl ₃ phase homogène	19%	---
BF ₃	1,1%	36,4%
Zéolites	22,8%	---

On voit d'après ce tableau que le procédé utilisant le chlorure d'aluminium en phase hétérogène est le plus répandu .

La plus grande usine utilisant ce procédé se trouve aux USA sa productivité atteint 742000T/an .

Malgré le grand essor des procédés à base de AlCl₃ , on préfère mettre en œuvre actuellement des unités utilisant des silicoaluminés comme catalyseurs hétérogènes. En présence de ces derniers, la réaction se produit à une température d'environ 450°C et un rapport Benzène Ethylène suffisamment élevé. La productivité de telles unités atteint 465000 T/An .

Le tableau suivant donne la répartition de la productivité réelle et planifiée de quelques procédés:

Procédé	Productivité (1000 T/AN)	
	réelle	planifiée
MOBIL BADGER	1056	3660
MONSANTO LUMMUS	2498	3500
COSDERN BADGER	3560	4417

Un nouveau procédé de l'alkylation du Benzène mis au point par MOBIL BADGER présente des avantages économiques à savoir la possibilité d'utiliser de l'Ethylène très dilué (15-20%) sortant des unités de crackage du pétrole. Le schéma du procédé est présenté sur la Fig 3/

L'alkylation se fait en phase vapeur en présence de silico-alumine cristallines (Zéolites). Le catalyseur non corrosif permet d'utiliser des matériaux de construction ordinaires .

Le Benzène frais est mélangé avec le Benzène recyclé et envoyé vers la colonne 4 où se produit un reflux de la colonne de rectification. Après le réfrigérant 11, il est chauffé dans un échangeur de chaleur 10 puis dans un four 3 . Cette partie est ensuite envoyée dans le réacteur 1 ou 2 . Les vapeurs du Benzène, avec l'Ethylène et les polyalkylbenzènes entrent dans le réacteur 1 ou 2 .

Les réacteurs sont remplis de catalyseurs hétérogènes et fonctionnent en alternance. Tandis que l'un est utilisé pour l'alkylation, l'autre est utilisé pour la régénération .

À la sortie du réacteur 1 ou 2 , le mélange gazeux est refroidi puis envoyé dans la colonne de rectification 4 .

Les vapeurs du Benzène se condensent dans le scrubber 5, ensuite le Benzène est séparé de l'eau dans le séparateur 6 . Le gaz récupéré est utilisé comme carburant . L'Ethylbenzène brut est purifié dans les colonnes de rectification 7, 8, 9 .

Au niveau de la colonne 8 on sépare l'Ethylbenzène des hydrocarbures lourds. Il répond ainsi aux exigences d'une éventuelle déshydrogénation pour la fabrication du styrène.

A partir de la colonne 8, le résidu est envoyé dans la colonne 9 où on y extrait des polyalkylbenzènes. On les fait recycler dans le réacteur 1 ou 2 . Le résidu sortant de la colonne 9 est utilisé comme carburant .

Dans un autre procédé "UNION OIL " (Fig 4) la synthèse de l'ethylbenzène se fait comme suit :

L' Ethylène mélangé avec du Benzène et les produits recyclés passent à travers l'échangeur de chaleur (1) et le réacteur adiabatique (2) rempli par le catalyseur (Zéolites) .

La réaction se fait à 175-315°C et à une pression de 3-10Mpa ce qui favorise la formation d'une phase liquide dans la zone catalytique et le lavage des résines (dépôts) de la surface du catalyseur.

Dans ce procédé, le rapport Benzène /Ethylène (mol) se maintient dans 1

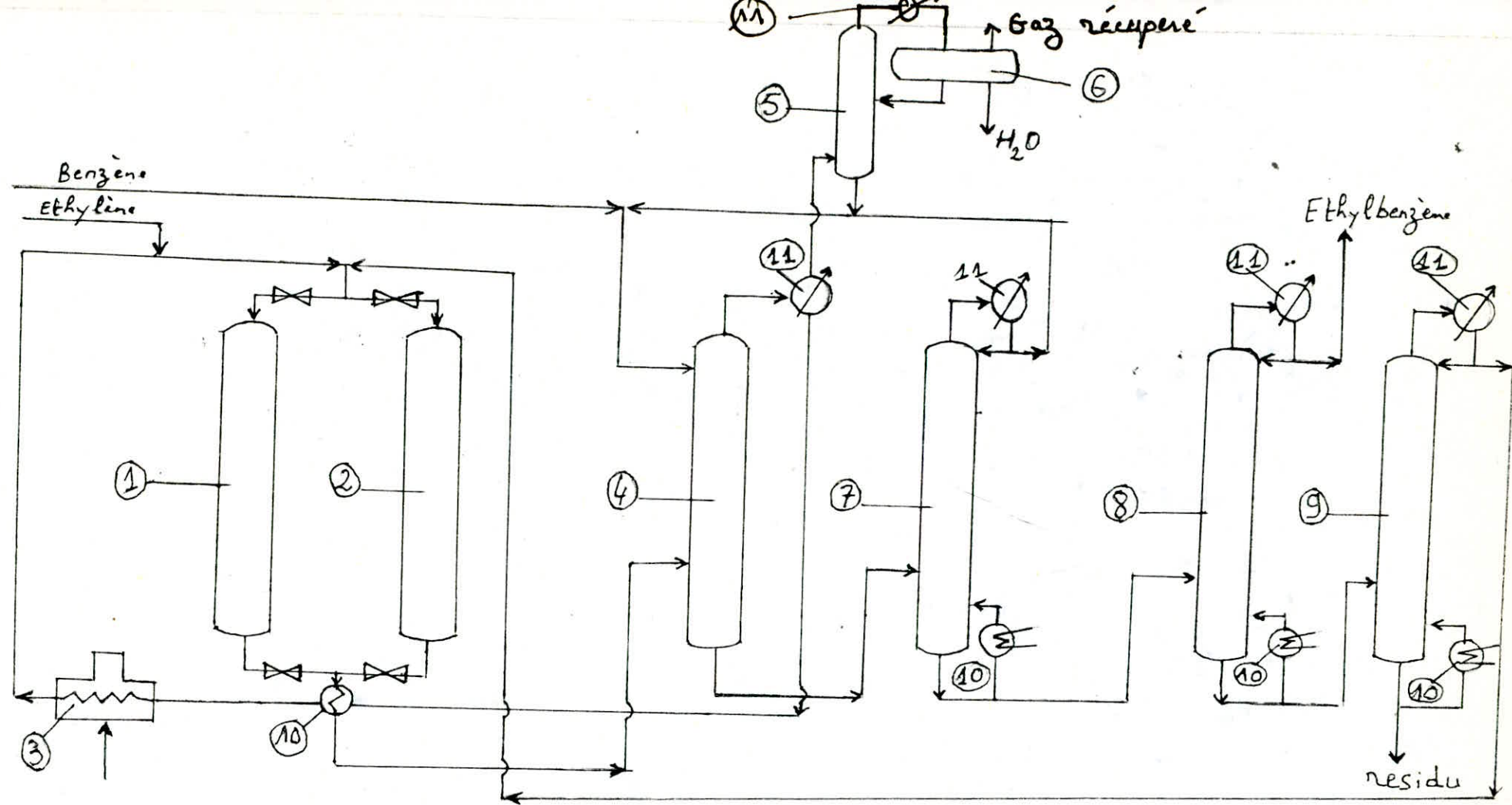


FIG3 PROCÉDE MOBIL-BADGER

- 1, 2 - Reacteurs
- 3 - Four Tubulaire
- 4, 7, 9 - Colonnes de rectification
- 5 - Scrubber

- 6 - Séparateur
- 10 - Echangeur de chaleur
- 11 - Réfrigérant

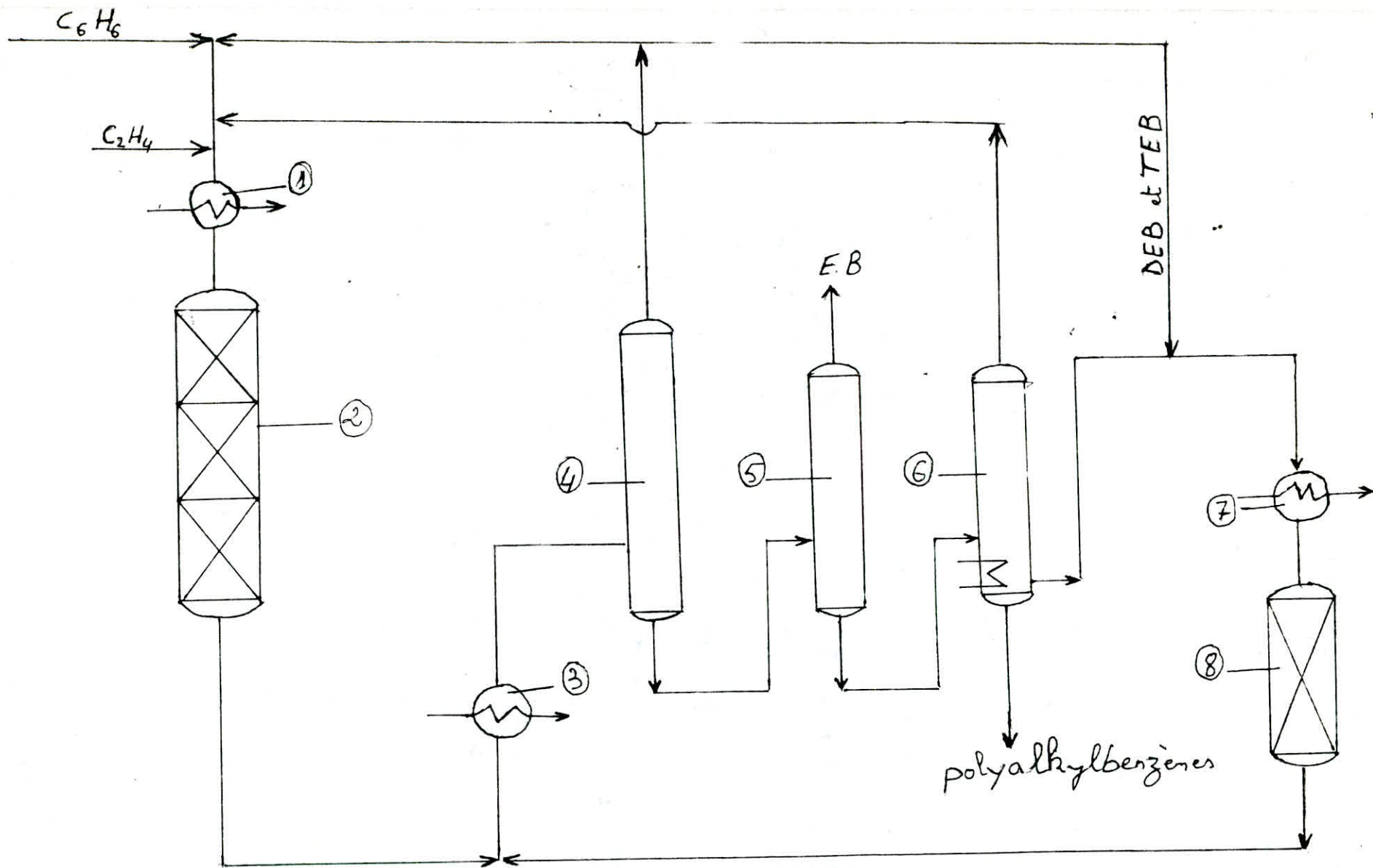


FIG4 PROCEDE UNION.OIL

1, 3, 7 - Echangeurs de chaleur

4, 6 - Colonnes de rectification

Dans ce procédé, le rapport Benzène /Ethylène (mol) se maintient dans l'intervalle 4-100 ; le rapport molaire Diethylbenzène/Benzène est égal à 0,0005 -0,0008/1 .

Le mélange sortant du réacteur et contenant l'ethylbenzène, Diethylbenzène, polyalkylbenzène et du benzène restant est envoyé vers la colonne de rectification 4 en vue de se débarrasser du benzène puis vers la colonne 5 pour la séparation de l'ethylbenzène .

Dans la colonne 6, le mélange est divisé en deux courants; l'un renfermant essentiellement le Diethylbenzène qui est recyclé dans le réacteur 2, l'autre avec un haut pourcentage en polyalkylbenzène supérieur et mélangé avec le Benzène recyclé et envoyé vers l'échangeur de chaleur 7 et le réacteur de transalkylation 8.

La transalkylation a lieu en présence de zéolites à 230-345°C et une pression de 3-7 Mpa et un rapport molaire Benzène /Alkylbenzène égal à 4-10 .

Le recyclage des produits secondaires dans la zone d'alkylation permet d'éviter la désactivation du catalyseur due à la polymérisation et la cyclisation des oléfines .

Les procédés MOBIL BADGER et UNION OIL sont caractérisés par une grande efficacité d'utilisation de l'énergie . En effet la chaleur apportée est récupérée à 95%. Grâce aux réactions exothermiques on obtient de la vapeur avec de bons paramètres . En plus il n'existe pas de rejet dans l'atmosphère, car il faut se rappeler que l'un des principaux défauts des procédés technologiques de la fabrication de l'Ethylbenzène en présence de catalyseurs de FRIEDEL -CRAFTS est la formation de grandes quantités d'eaux usées, et la purification indispensable de la matière première et en premier lieu de l'Ethylène ce qui ne revêt pas un caractère obligatoire pour les procédés utilisant les catalyseurs hétérogènes tels que les silico-alumines ou Zéolites .

PARTIE

EXPERIMENTALE

III) P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

1) SCHEMA DE L'INSTALLATION

L'ensemble de l'installation est représenté schématiquement sur la Fig 5 . Il comprend essentiellement deux parties principales

- a) partie de synthèse d'éthylène
- b) partie de la réaction d'alkylation du benzène par l'éthylène.

a) synthèse de l'Éthylène;

L'appareillage utilisé est:

1- un ballon tricol de 1000ml, muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome, et d'un réfrigérant à reflux.

2- un chauffe ballon

3- un barboteur contenant une solution de soude à 20% pour la purification de l'Éthylène

4- une colonne de gel de silice anhydre pour la désydratation de l'Éthylène

5- un réomètre pour mesurer le débit de l'Éthylène sortant. Ce réomètre a été étalonné; la courbe d'étalonnage donne le débit $D(l/h)$ en fonction de la hauteur correspondante h du liquide (mm glycol) Fig 6

b) Partie d'alkylation du Benzène

C'est la partie essentielle, elle comprend :

6- une burette graduée contenant le Benzène

7- une bouteille d'azote

8- un réomètre identique au précédent pour mesurer le débit d'azote; ce réomètre a été aussi étalonné par l'azote

9- un préchauffeur alimenté par une tension variable

10- un réacteur tubulaire contenant la couche catalytique et le support (gel de silice désactivé à $900^{\circ}C$ pendant 4 heures). Ce réacteur est muni d'un thermocouple et chauffé par un four cylindrique dont la tension d'alimentation est variable . (Fig 7)

La température dans le réacteur mesurée par le thermocouple en fonction du temps est donnée par la Fig 8

11- un réfrigérant pour refroidir les produits sortant du réacteur

12- une ampoule à décanter pour recueillir les produits de la réaction . Cette ampoule est plongée dans un bain de glace

13- un barboteur pour suivre le débit du gaz sortant

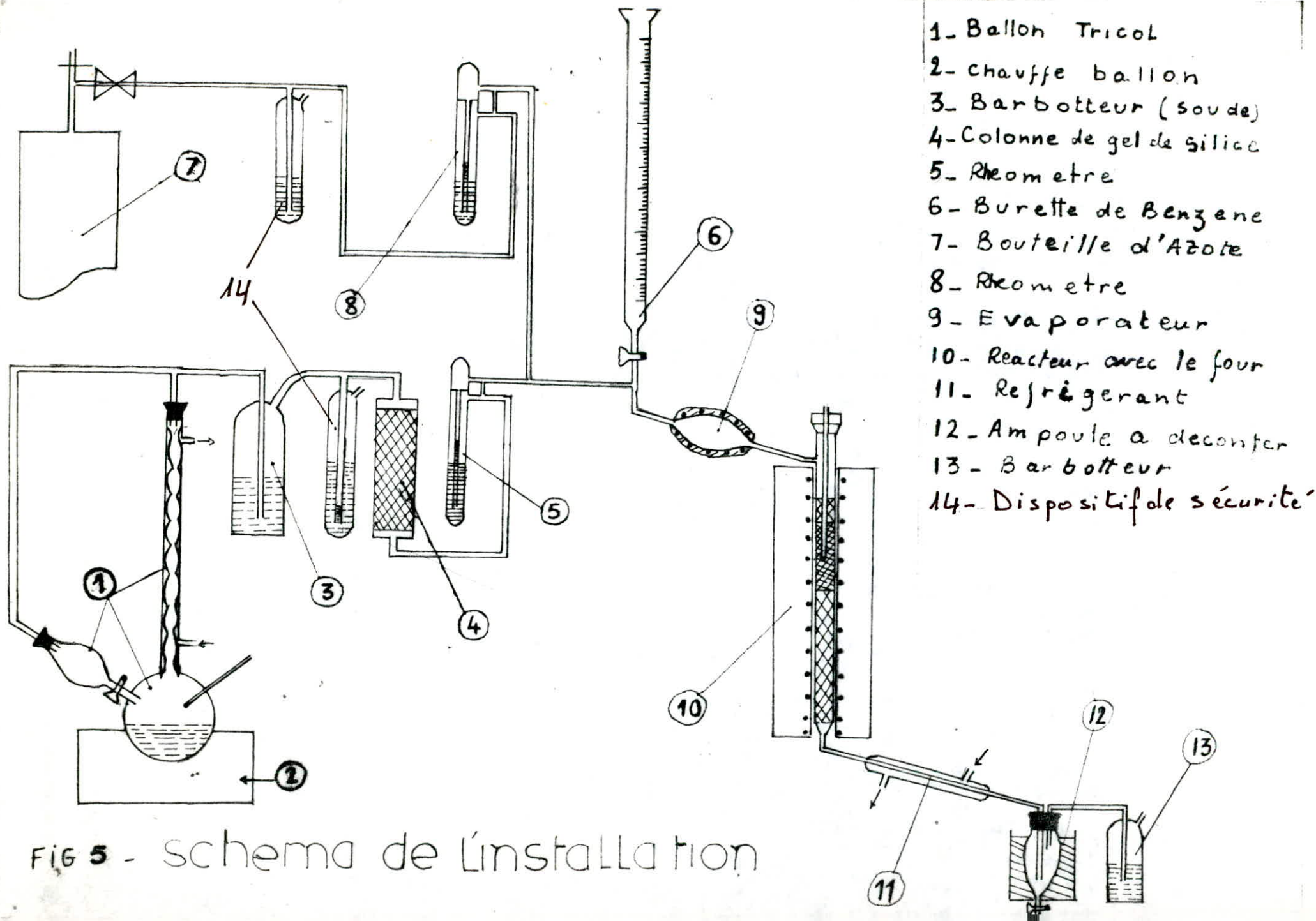


FIG 5 - schema de l'installation

2) MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire comporte 3 phases:

-Première Phase : mise en marche de l'appareillage

On fait passer l'azote par le réacteur avec un débit de 3-5 (l/h) on chauffe le réacteur et le préchauffeur sous une tension de 180 V et 40 V respectivement.

-Deuxième Phase Synthèse de l'Éthylène

Dans le ballon tri-col on met :

-30g de $Al_2(SO_4)_3$ sec

-36 ml d'éthanol technique

-105 ml d'acide sulfurique concentré (96-98%)

On chauffe le ballon jusqu'à 160°C et on ajoute goutte à goutte un mélange de 129ml d'éthanol technique et 90ml d'acide sulfurique (96-98%) contenu dans l'ampoule à brome.

On purifie l'éthylène produit en le débarrassant des vapeurs d'alcool et en le faisant passer par le barboteur contenant la solution de soude.

La déshydratation de l'éthylène se fait dans la colonne de gel de silice anhydre.

Une fois déshydraté, l'éthylène passe par un réomètre étalonné et ainsi, on pourra mesurer son débit .

Pour pouvoir connaître la teneur du gaz en éthylène, on fait barboter dans une solution de Br_2-CHCl_3 à 30% en Br_2 (massique) les gaz sortant du réomètre.

-Troisième phase : Synthèse de l'Éthylbenzène

On règle le débit du Benzène à 1,2ml/min; on règle le débit d'Éthylène correspondant à une hauteur H égal 12mm (glycol)

Une fois la température du réacteur atteinte (450°C), ainsi que celle du préchauffeur (250°C), on coupe le circuit d'azote et on fait entrer le Benzène et l'Éthylène dans le réacteur.

On attend 15mn environ pour atteindre le régime stationnaire puis on commence à recueillir les produits dans l'ampoule plongée dans un bain de glace .

Les produits seront ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse; le chromatographe utilisé est du type PERKIN-ELMER

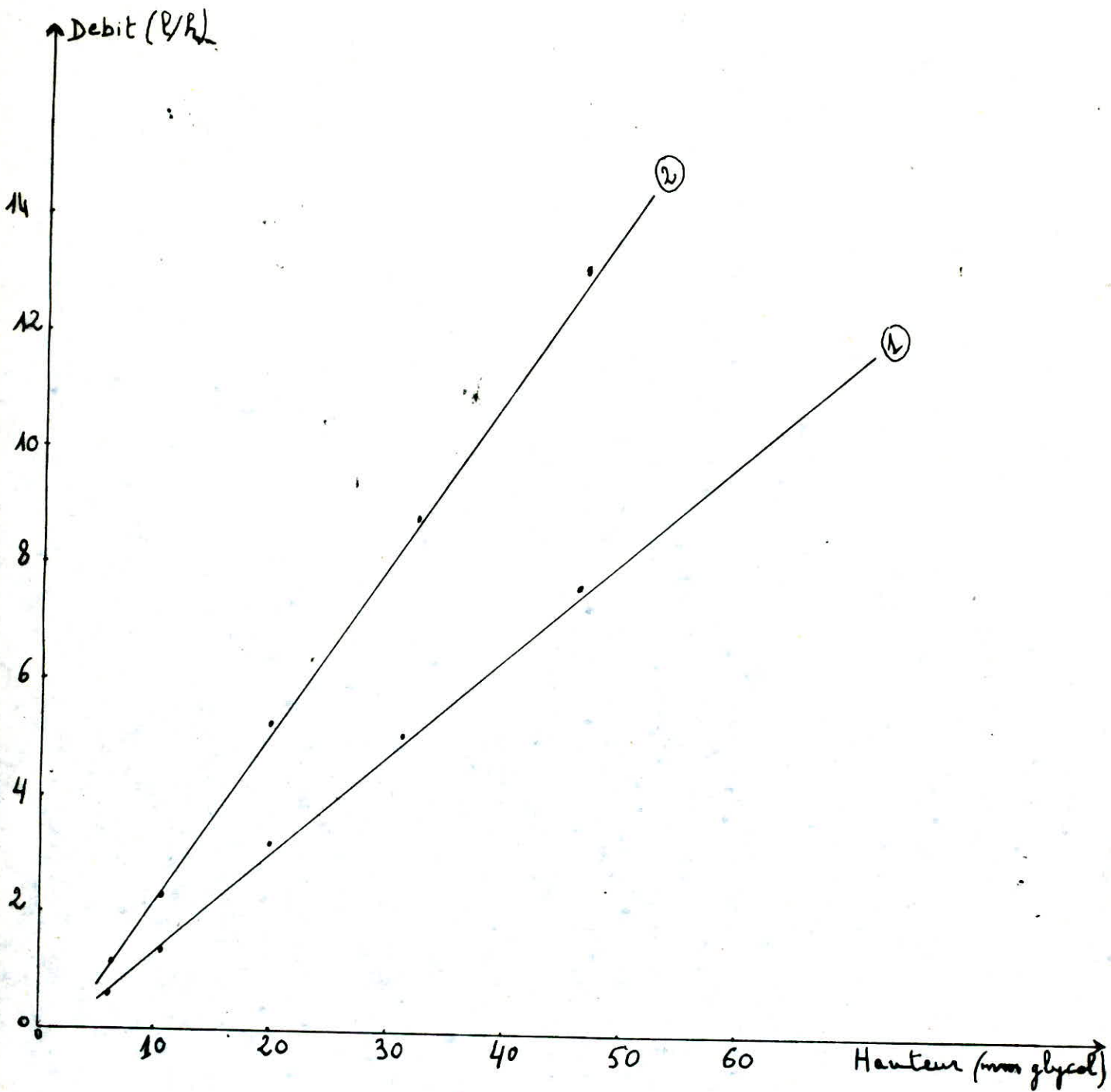


FIG 6 - COURBES D'ÉTALONNAGE
DES REOMETRES $D=F(H)$

- ① pour l'azote
- ② pour l'éthylène

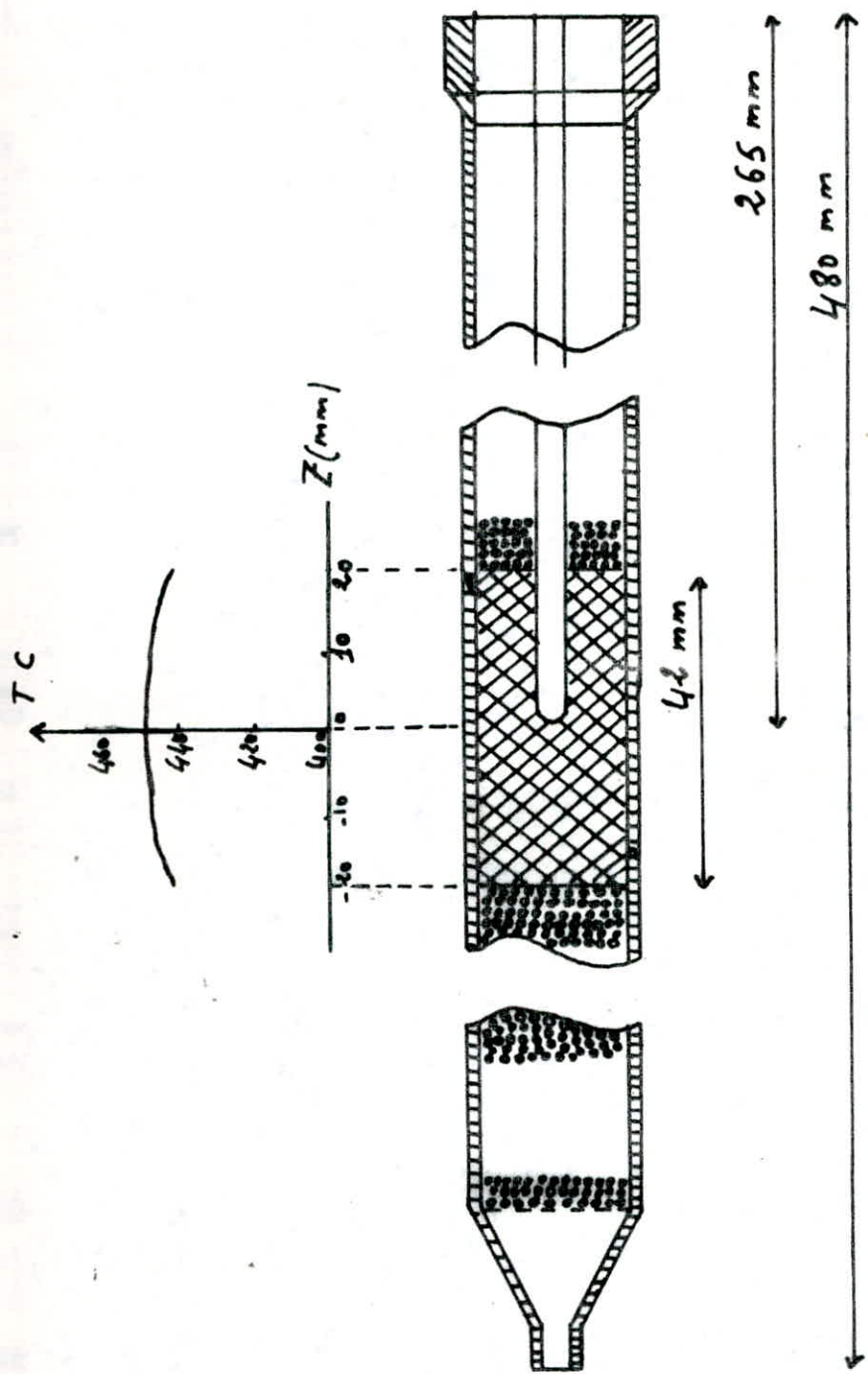


FIG 7 - REACTEUR TUBULAIRE
ET PROFIL DE LA TEMPERATURE
DANS LA COUCHE CATALYTIQUE

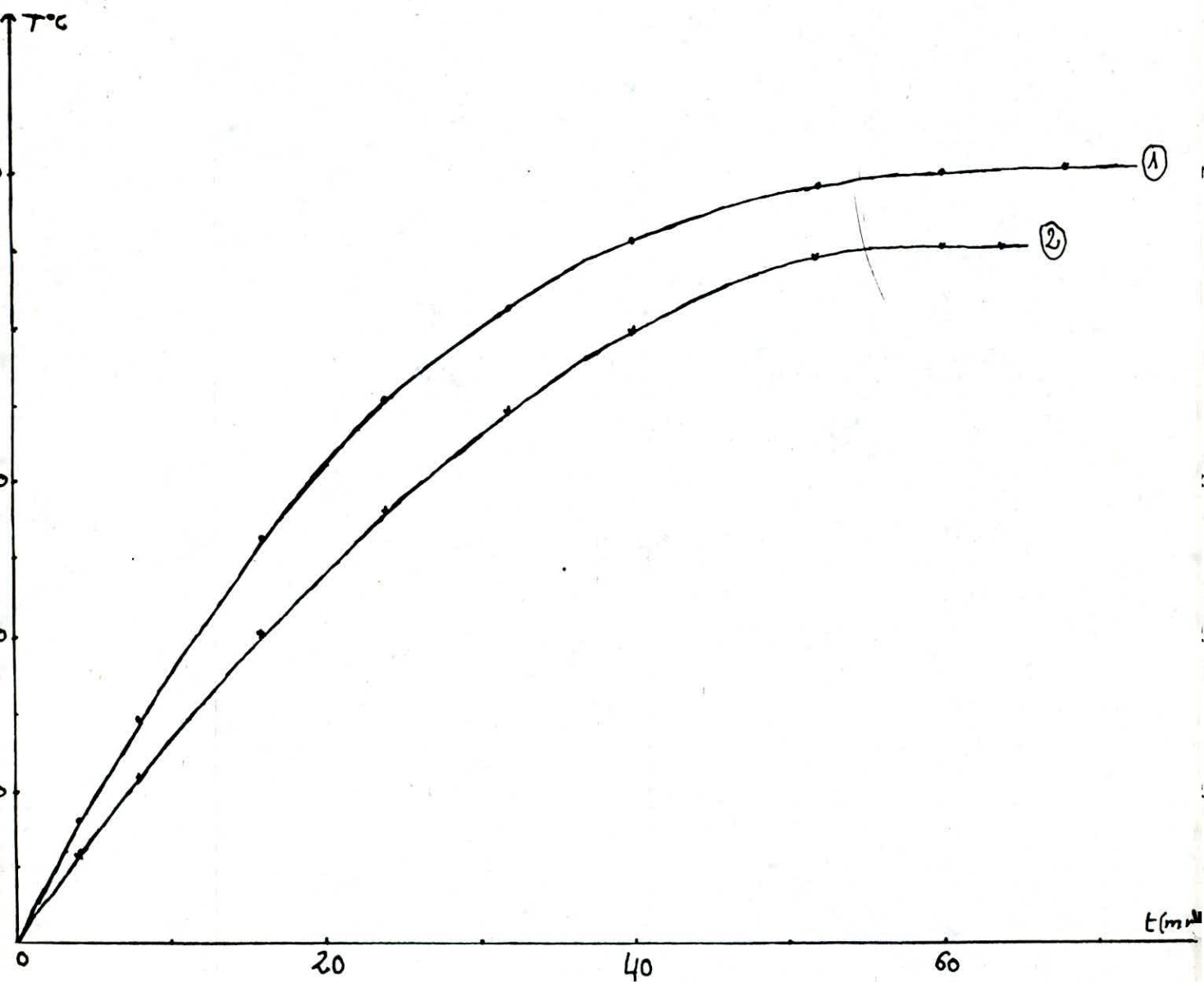


FIG 8 - EVOLUTION DE LA TEMPERATURE
DANS LA ZONE REACTIONELLE

① TENSION D'ENTREE DE 180 V

② " " " 160 V

3) ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

a) SCHEMA DE PRINCIPE DU CHROMATOGRAPHE

Le schéma de principe du chromatographe fait l'objet de la Fig 9 .

La partie principale est la colonne de séparation des différents constituants, fabriquée en acier inoxydable et remplie d'une phase stationnaire caractérisée par sa polarité . La longueur dépend du domaine de son utilisation; pour certaines colonnes dites capillaires la longueur peut atteindre plusieurs mètres, mais leur diamètre n'exède pas quelques dixièmes de millimètres (0,2-0,5mm) . Dans de tels cas, la phase stationnaire est directement déposée sur la paroi interne de la colonne. Le principe de fonctionnement est le suivant:

Le gaz vecteur est délivré par une bouteille de gaz comprimé (1) ce gaz est généralement très pur et inerte vis à vis de la phase stationnaire et des substances à analyser. Après passage dans un manodétendeur (2), et régulateur de débit ou de pression (3), le gaz inerte passe par une chambre d'injection (4) où l'on introduit les substances à analyser qui seront entraînées par le gaz vecteur dans la colonne 5 . La chambre d'injection est chauffée jusqu'à une température suffisante pour l'évaporation complète et rapide des substances injectées; mais cette dernière ne doit pas dépasser une certaine limite afin d'éviter une décomposition de la phase stationnaire.

En sortant de la colonne, le soluté provoque un signal dont le détecteur (6) qui sera amplifié (7) puis enregistré sous forme de pics (8) .

b) ANALYSE QUANTITATIVE

La surface du pic chromatographique ou parfois sa hauteur lorsqu'il est étroit est proportionnel à la quantité de la substance injectée. La détermination de cette surface a été effectuée à partir de la formule $S = 0,627 h w$ où (h) est la hauteur du pic et (w) sa largeur.

La connaissance de cette surface nous a permis de connaître après un étalonnage préalable la concentration d'une substance dans l'échantillon injecté.

Cet étalonnage s'effectue par injection de prise d'essai dont la composition est connue avec une certaine précision. L'air des

différents pics est tracée en fonction de la concentration du constituant correspondant afin d'établir les courbes d'étalonnage.

La quantité de la substance injectée est reliée au volume injecté (V) par la relation $Q_i = C_i V$

Il y a proportionnalité entre l'aire du pic et la quantité injectée selon la relation $Q_i = K_i S_i = C_i V$ où K_i est la constante de proportionnalité entre la concentration et la surface du pic.

courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en injectant cinq prises d'essais d'un mélange Benzène-Ethylbenzène en proportion variables.

Le pourcentage molaire varie de 3,5 à 20% (en Ethylbenzène)

Les conditions opératoires sont:

- colonne en acier inoxydable de longueur $L=243,84\text{cm}$ à 5% en squalane EP . La phase stationnaire étant du chromosorb W (white)
- température de la colonne : 100°C
- température de la chambre d'injection : 250°C
- courant du catharomètre : 100 mA
- gaz vecteur : Hélium
- pression du gaz : $P=1\text{atm}$

Un chromatogramme typique du mélange Benzène-Ethylbenzène est donné par la Fig 10 .

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

% molaire d'Ethylbenzène dans le mélange	3,79	7,69	11,52	15,74	19,5
aire du pic (cm^2)	0,13	0,25	0,37	0,47	0,61
% molaire du Benzène dans le mélange	96,21	92,30	88,48	84,26	80,5
aire du pic (cm^2)	2,1	1,98	1,93	1,87	1,84

En traçant l'aire des pics S en fonction des % molaires, on obtient les deux courbes d'étalonnage (Fig 11 et 12)

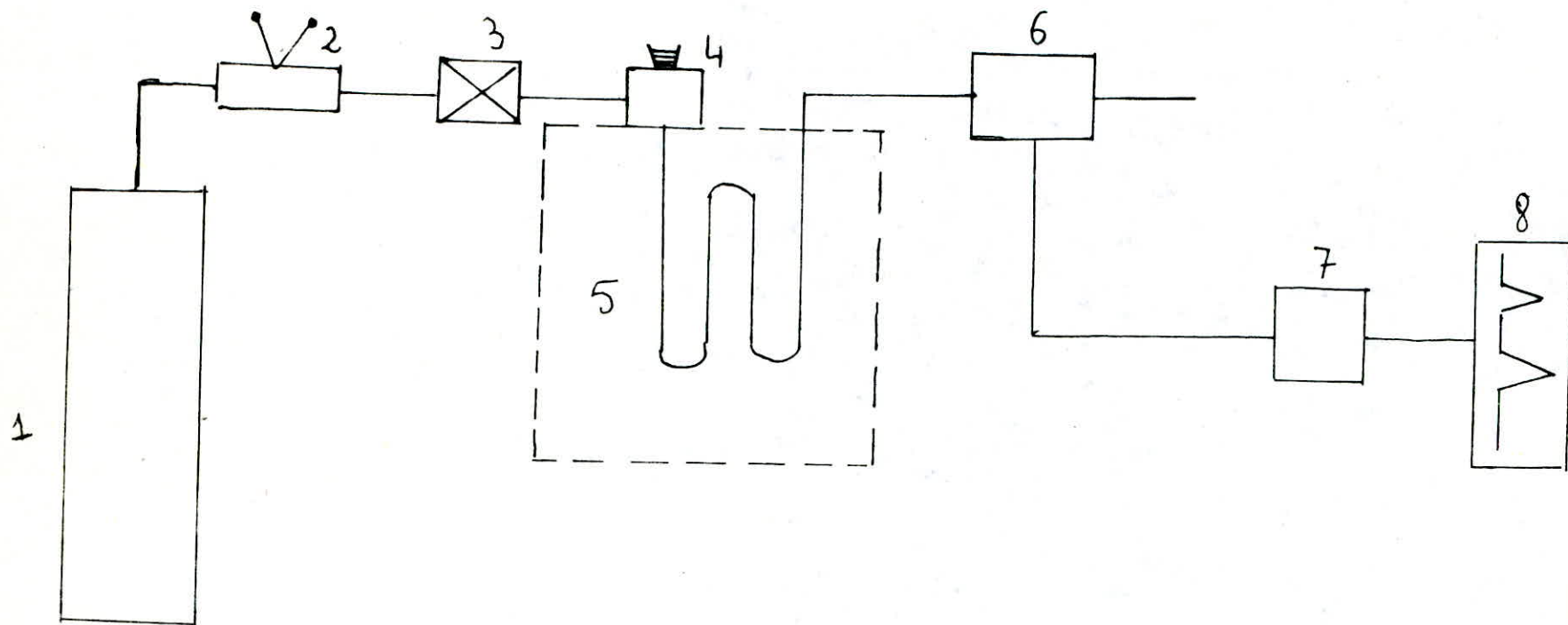


FIG 9 SCHEMA DE PRINCIPE DU CHROMATOGRAPHE

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1 - Bouteille GAZ. Vecteur | 5 - Colonne de séparation |
| 2 - Mano detendeur | 6 - Detecteur |
| 3 - Régulateur de débit | 7 - Amplificateur |
| 4 - Chambre d'injection | 8 - Enregistreur |

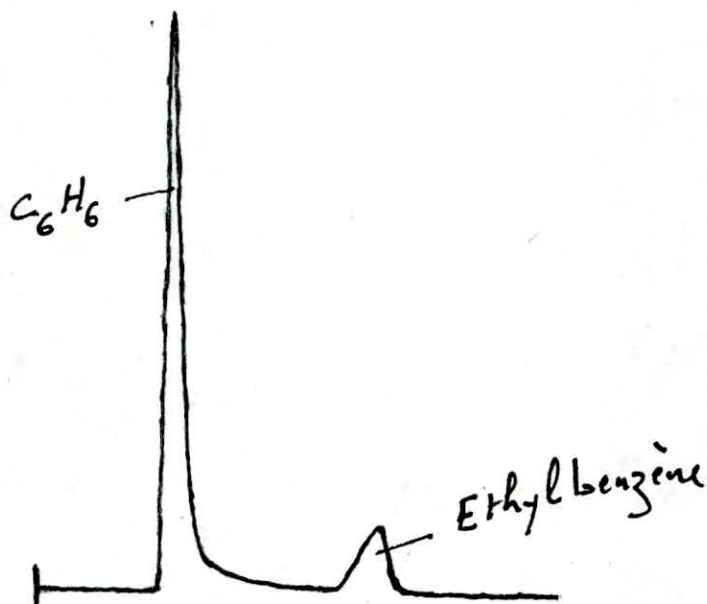


FIG 10. CHROMATOGRAMME TYPIQUE D'UN MELANGE
BENZENE - ETHYLBENZENE

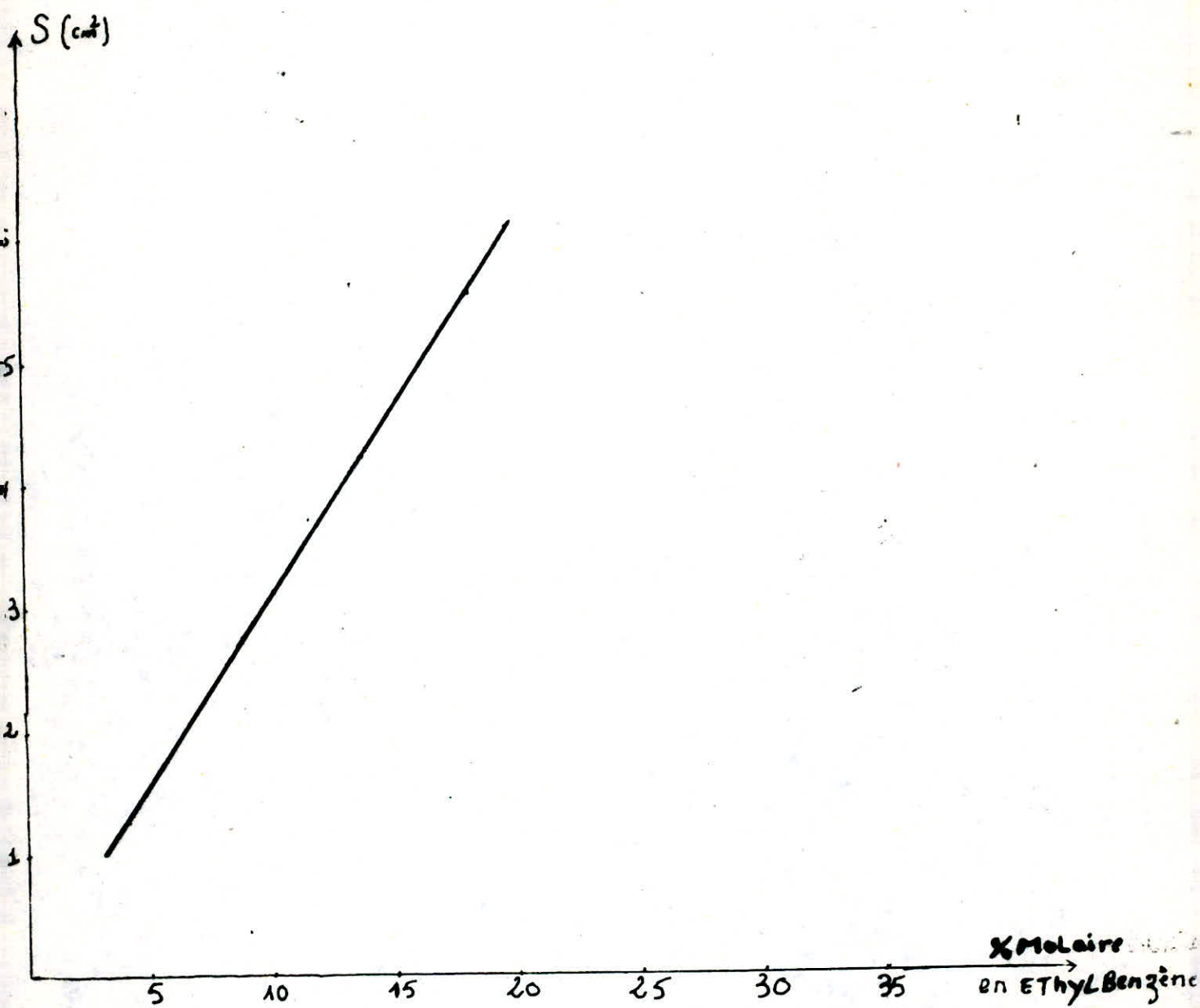


FIG 18 - COURBE D'ETALONNAGE $S = F(\% \text{ MOLAIRE})$
pour L'ETHYL BENZENE

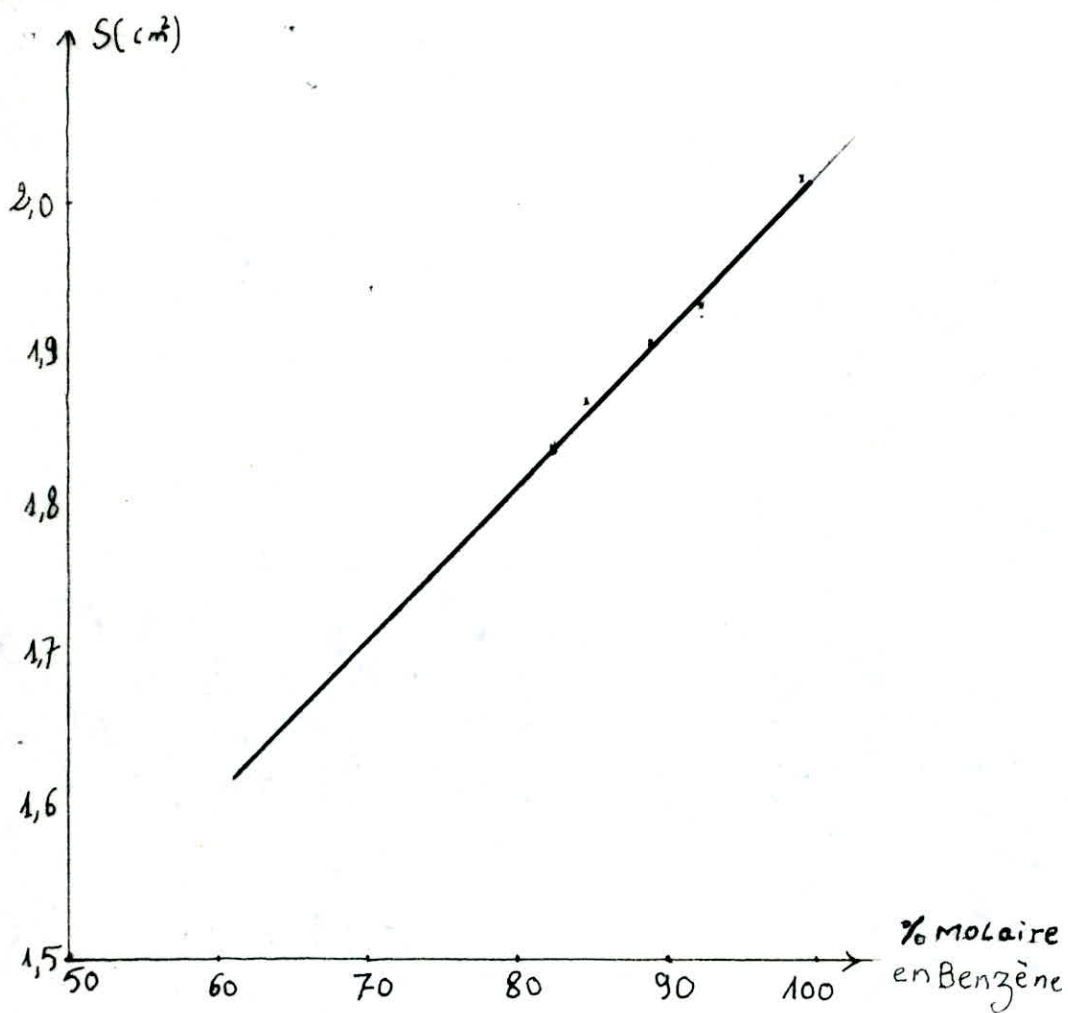


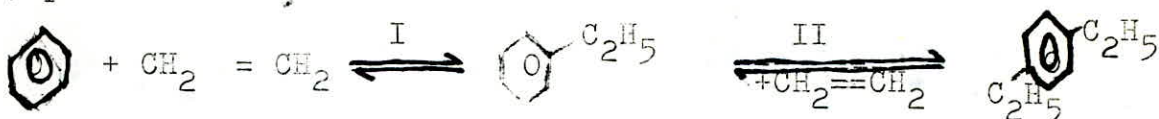
FIG 12. COURBE D'ETALONNAGE $S = F(\% \text{ molaire})$
POUR LE BENZENE

4) CALCULS THERMODYNAMIQUES

Comme nous l'avons déjà cité, la réaction d'alkylation du Benzène par l'Ethylène en présence de catalyseurs silico alumine s'accompagne de la formation des polyalkylbenzènes essentiellement du Diethylbenzène.

Ce dernier peut se former généralement d'après deux schémas réactionnels qui se manifestent soit par un processus consécutif soit parallèle.

a) processus consécutif



Le processus prévoit la formation du Diethylbenzène dans l'étape II à partir de l'Ethylbenzène et de l'Ethylène.

b) processus parallèle



Ce processus prévoit la formation du Diethylbenzène en une seule étape à partir du Benzène et de l'Ethylène.

Le calcul thermodynamique consiste à calculer le taux de conversion et la selectivité aussi bien en produit désiré qu'en produit parasite pour les deux processus (a) ou (b) et de voir l'influence des différents paramètres (température, pression, rapport molaire Benzène/Ethylène, concentration en inertes) sur ces derniers.

Avant de passer au calcul détaillé, nous avons essayé de limiter l'objet de l'intérêt. En vue de montrer l'importance relative du processus (a) ou (b), nous avons procédé à déterminer les énergies libres de formation du Diethylbenzène suivant les deux processus.

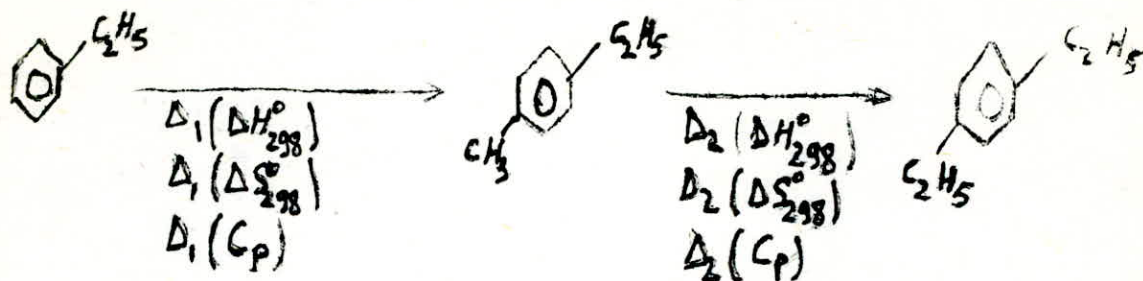
Cependant, par manque dans la littérature des propriétés thermodynamiques du Diethylbenzène, nous avons fait le calcul approché de ΔH°_{298}

ΔS°_{298} , ΔG°_{298} de ce dernier.

La méthode réside dans le fait que l'on procède à partir d'un produit de base dont les propriétés thermodynamiques sont connues et à arriver en faisant un nombre minimum de substitution au produit voulu.

Pour notre calcul, nous avons pris l'Ethylbenzène comme produit de départ.

L'introduction des groupements $-CH_3$ et $-CH_2-$ dans la molécule de l'Ethylbenzène fait apparaître des corrections nouvelles (Δ) aux valeurs des paramètres thermodynamiques comme suit :



Les valeurs des propriétés thermodynamiques des composés ainsi que celles des corrections sont reportées au tableau suivant :

composés	ΔH_{298}° (KJ/mole)	ΔS_{298}° (KJ/mole $^{\circ}$ K)	$C_p = a + bT + cT^2$ (KJ/mole $^{\circ}$ K)		
			a. 10^3	b. 10^5	c. 10^8
Ethylène	52,30	0,219	3,95	15,63	-8,34
Benzène	82,94	0,269	-36,20	48,45	-31,55
Ethylbenzène	29,3	0,360	-35,14	66,68	-41,86
1 $^{\circ}$ substitution Δ_1	-33,5	0,0326	1,28	6,096	-0,398
2 $^{\circ}$ substitution Δ_2	-25,5	0,0418	0,1	-2,176	-0,5200
Diethylbenzène	-29,2	0,435	-33,76	70,6	40,94

REMARQUE : On a supposé la formation du para-Diéthylbenzène pour cause de l'effet inducteur du groupement $-C_2H_5$ déjà introduit, qui oriente la molécule en position para et méta, et que la position méta sera défavorisée pour cause d'effet stérique .

Ayant calculé ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , $C_p = f(T)$ pour le Diethylbenzène, on peut calculer l'énergie libre des deux réactions conduisant à la formation du Diethylbenzène suivant les deux processus (a) et (b)

On a ainsi trouvé les résultats suivants:

processus consécutif $(\Delta G_T^{\circ})_a = -221,66 + 0,27 T$ (KJ/mole)

processus parallèle $(\Delta G_T^{\circ})_b = -114,33 + 0,16 T$ (KJ/mole)

Les résultats des calculs de ΔG_T° en fonction de la température sont donnés par le tableau suivant :

T°K	473	523	573	623	673	723	773	823
(ΔG_T°) (KJ/mole)	-99,9	-80,45	-66,95	-53,45	-39,95	-26,45	-12,95	0,55
$(\Delta G_T^{\circ})_b$ (KJ/mole)	-38,7	-30,65	-22,65	-14,65	-6,65	1,35	6-	--

Les variations de $(\Delta G_T^{\circ}) = f(T)$ sont données également par le graphe sur la Fig 13

On remarque que la formation du Diethylbenzène est plus probable d'après le processus consécutif car les valeurs de (ΔG_T°) de sa formation sont toujours moins importantes .

On se rend compte en plus que la formation du Diethylbenzène dans les deux cas est bien favorisée par un abaissement de température .

En comparant les valeurs d'énergie libre de formation de l'Ethylbenzène et celles de formation du Diethylbenzène d'après le processus consécutif, on remarque que la formation de ce dernier sera défavorisée à la température inférieure à 160°C environ .

C'est ainsi que du point de vue thermodynamique, le schéma des réactions consécutives sont plus aptes à réaliser la réaction d'alkylation du Benzène par l'Ethylène.

Afin d'en déduire les valeurs du degré de conversion de l'Ethylène à l'état d'équilibre, nous avons procédé séparément au traitement de ces deux étapes consécutives.

Pour la formation de l'Ethylbenzène suivant la réaction



$$\Delta G_T^0 = -103,1 + 0,11 T \text{ (KJ/mole)}$$

Les valeurs de $\Delta G_T^0 = f(T)$ sont données par le tableau suivant:

T°K	473	523	573	623	673	723	773	823
ΔG_T^0 (KJ/mole)	-51,1	-45,6	-40,1	-34,6	-29,1	-23,6	-18,1	-12,6

Traitement thermodynamique de la première étape du schéma (a)



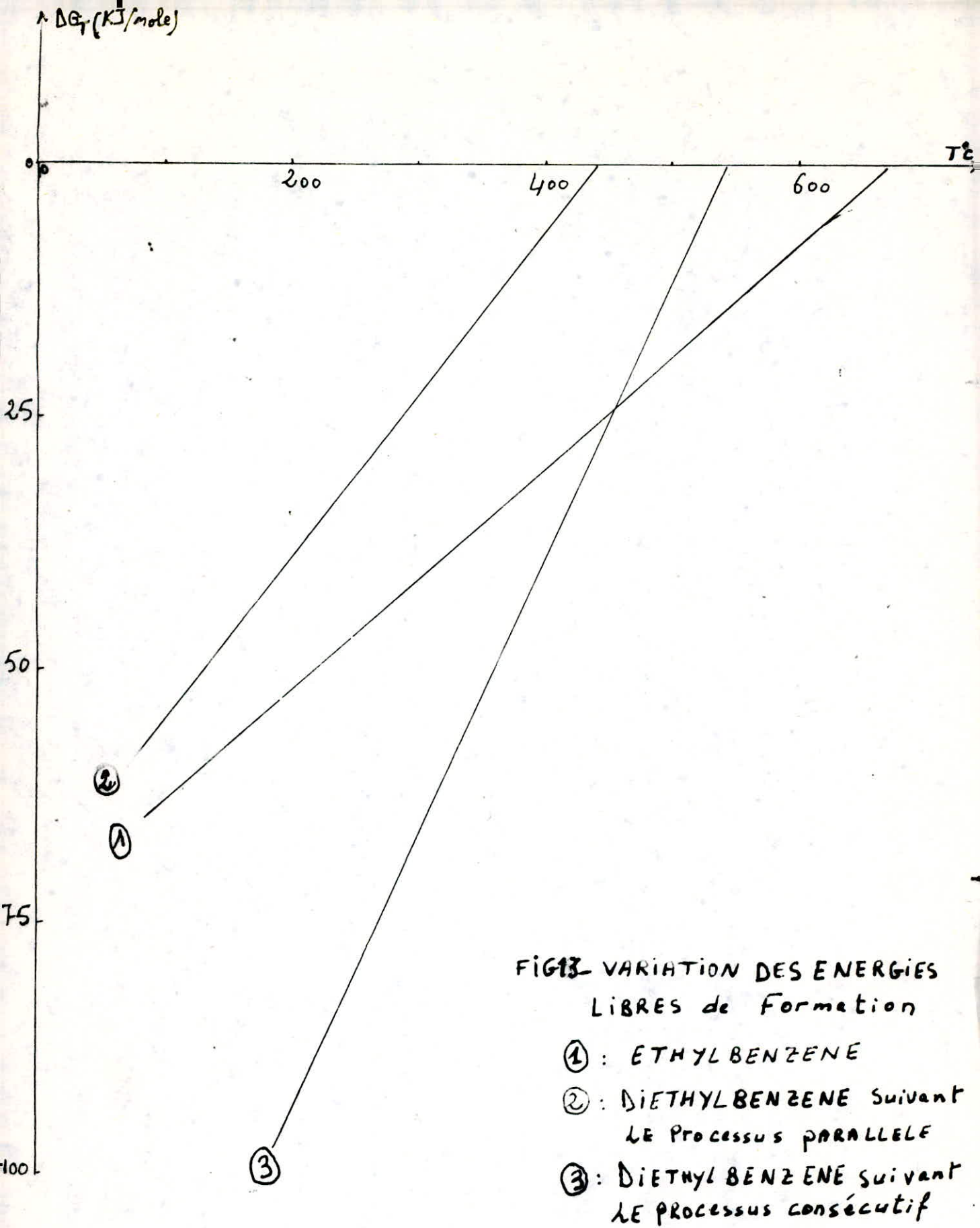
Dans le calcul, nous avons procédé à partir d'une mole de C_2H_4 , et fait varier le rapport molaire $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_4$ de 1 à 6,5 ; le rapport Inerte/ C_2H_4 de 0 à 5,5 et la température de 573°K (300°C) à 773°K (500°C) .

Les valeurs des pressions partielles sous forme générale de chaque constituant dans la réaction de formation de l'Ethylbenzène à l'équilibre sont regroupées au tableau suivant :

état composé	$E_{t=0}$	Et équilibre	Presion partielle
Benzène	n	$n - X_e$	$\frac{n - X_e}{n + I + 1 - X_e} P$
Ethylène	1	$1 - X_e$	$\frac{1 - X_e}{n + I + 1 - X_e} P$
Inerte	I	I	$\frac{I}{n + I + 1 - X_e} P$
Ethylbenzène	0	X_e	$\frac{X_e}{n + I + 1 - X_e} P$
Total	$n + I + 1$	$n + I + 1 - X_e$	P

où (n) est le rapport molaire $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_4$

(I) est le rapport Inerte/ C_2H_4



La constante d'équilibre K_e s'écrit : $K_e = \frac{P_{EB}}{P_B \cdot P_E}$

avec P_{EB} : pression partielle d'Ethylbenzène à l'équilibre
 P_B : pression partielle du Benzène à l'équilibre
 P_E : pression partielle d'Ethylène à l'équilibre

En remplaçant les pressions partielles par leur valeurs données par le tableau ; on trouve :

$$K_e = \frac{X_e (n+1+1-X_e)}{(n-X_e)(1-X_e)P}$$

Après simplification on trouve :

$$X_e^2 - X_e \left(n+1 + \frac{I}{K_e P+1} \right) + \frac{K_e P n}{K_e P+1} = 0$$

équation du second degré dont les solutions sont :

$$X_e = \frac{\left(n+1 + \frac{I}{K_e P+1} \right) \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\text{avec } \Delta = \left(n+1 + \frac{I}{K_e P+1} \right)^2 - \frac{4K_e P n}{K_e P+1}$$

les solutions supérieures à 1, ou prenant des valeurs négatives sont à rejeter.

En calculant la constante d'équilibre K_e d'après la relation $K_e = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)$ pour différentes températures, on peut calculer ainsi le degré de conversion X_e pour ces températures en variant les valeurs de n , I , et P

Influence de la température sur le degré de conversion en Ethylène à l'équilibre .

T°K	ΔG_T^0 (cal/mol)	K_e	X_e		
			P=1atm	P=5atm	P=10 atm
5,73	-9593	4562	0,9996	0,9999	0,9999
623	-8277	801	0,9982	0,9996	0,9998
673	-6961	182	0,9923	0,9984	0,9992
723	-5645	50	0,9828	0,9944	0,9972
773	-4330	16	0,9198	0,9828	0,9913
823	-3007	6	0,8123	0,9552	0,9772

on a pris un rapport molaire $C_6H_6 / C_2H_4 = 6,5$
 et un rapport Inerte/ $C_2H_4 = 1$

Le graphe $K_e = f(T)$ est donné par la Fig 14

Influence du rapport molaire $C_6H_6 / C_2H_4 = n$ sur le taux de conversion en Ethylène

T°K	K_e	X_e					
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5,5	n=6,5
673	182	0,8981	0,9839	0,9891	0,9909	0,9921	0,9925
723	50	0,8115	0,9452	0,9618	0,9678	0,9719	0,9734
773	16	0,6851	0,8535	0,8914	0,9066	0,9176	0,9217

On a pris une pression P= 1 atm et un rapport Inerte/ $C_2H_4 = 1$

Le graphe $K_e = f(n)$ est donné par la Fig15

Influence du rapport Inerte/ C_2H_4 sur le degré de conversion de l'Ethylène /

T°K	K_e	X_e					
		$\bar{I}=0$	$I=0,5$	$I=1$	$I=2$	$I=4$	$I=5,5$
673	182	0,9935	0,9930	0,9925	0,9915	0,9896	0,9881
723	50	0,9769	0,9752	0,9734	0,970	0,9633	0,9583
773	16	0,9313	0,9265	0,9217	0,9123	0,8942	0,8812

pour le calcul on a pris $P=1$ atm et un rapport molaire $C_6H_6/C_2H_4=6,5$

Le graphe $X_e = f(I)$ est donné par la Fig 16

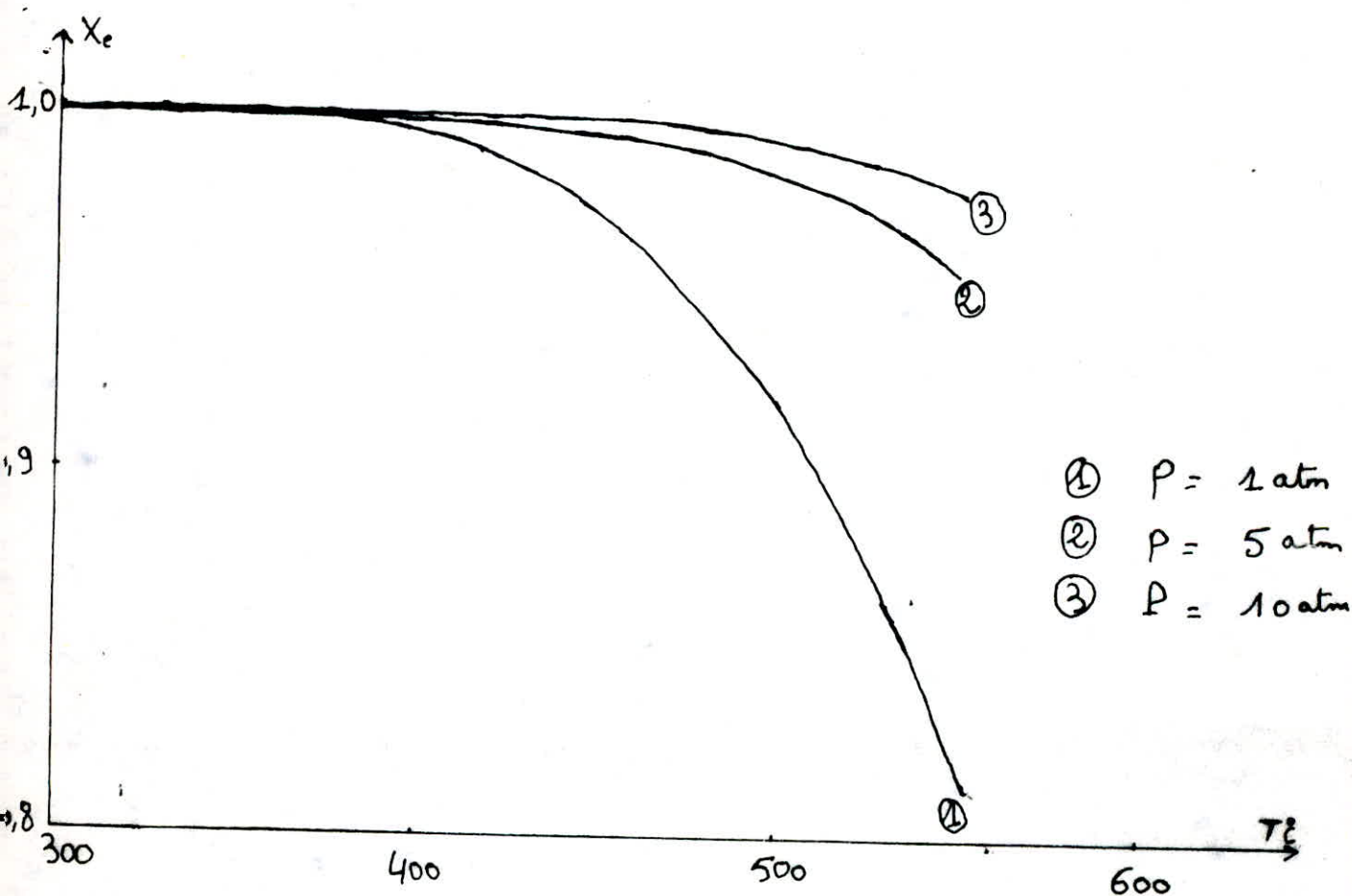


FIG 14 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR

LE DEGRE DE CONVERSION EN ETHYLENE X_e

RAPPORT MOLAIRE BENZENE/ETHYLENE = 6,5

RAPPORT Inerte/ETHYLENE = 1

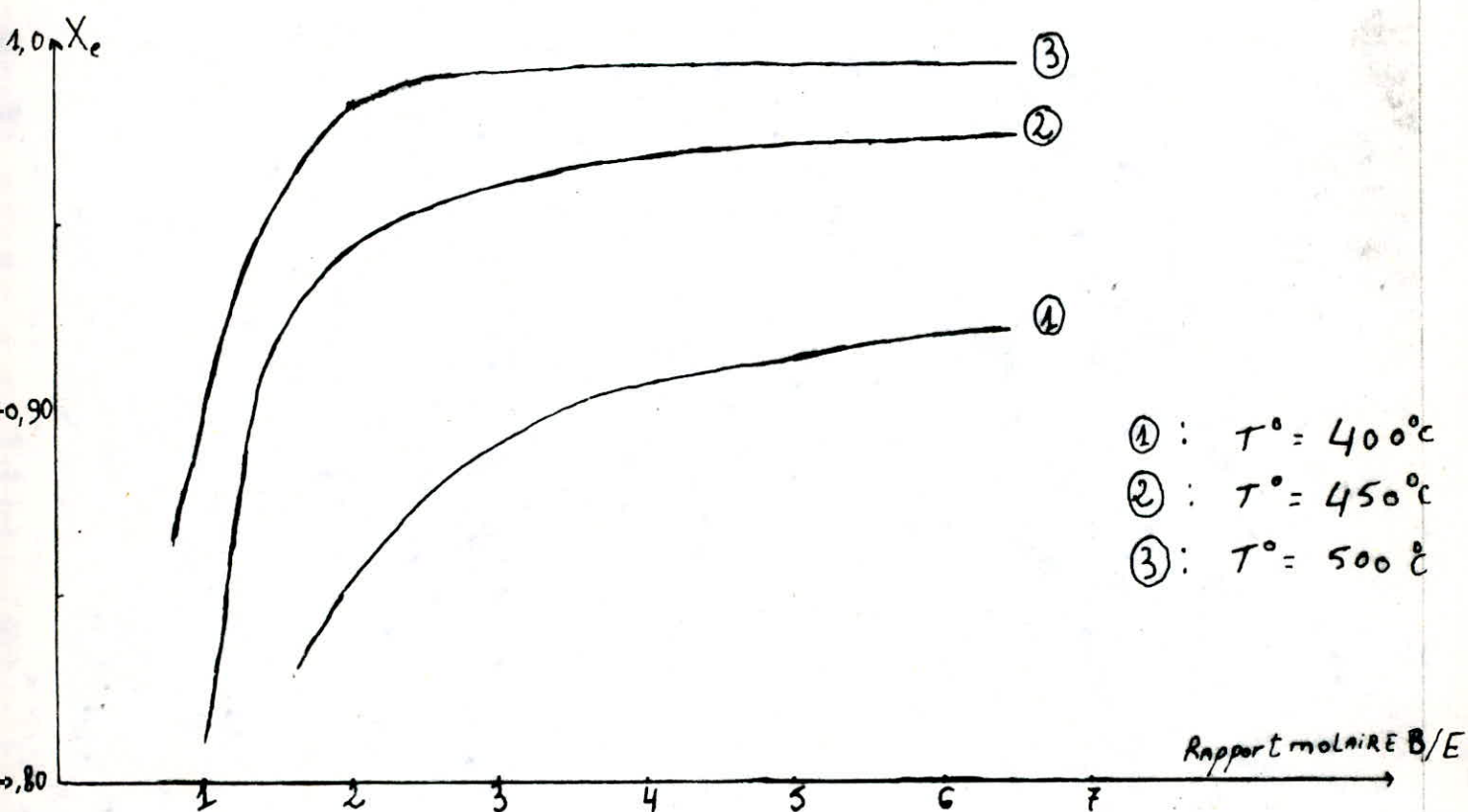


FIG 15 - INFLUENCE DU RAPPORT BENZENE/ETHYLENE SUR LE DEGRE DE CONVERSION DE L'ETHYLENE X_e
 $P = 1 \text{ atm}$; Inerte/Ethylène = 1

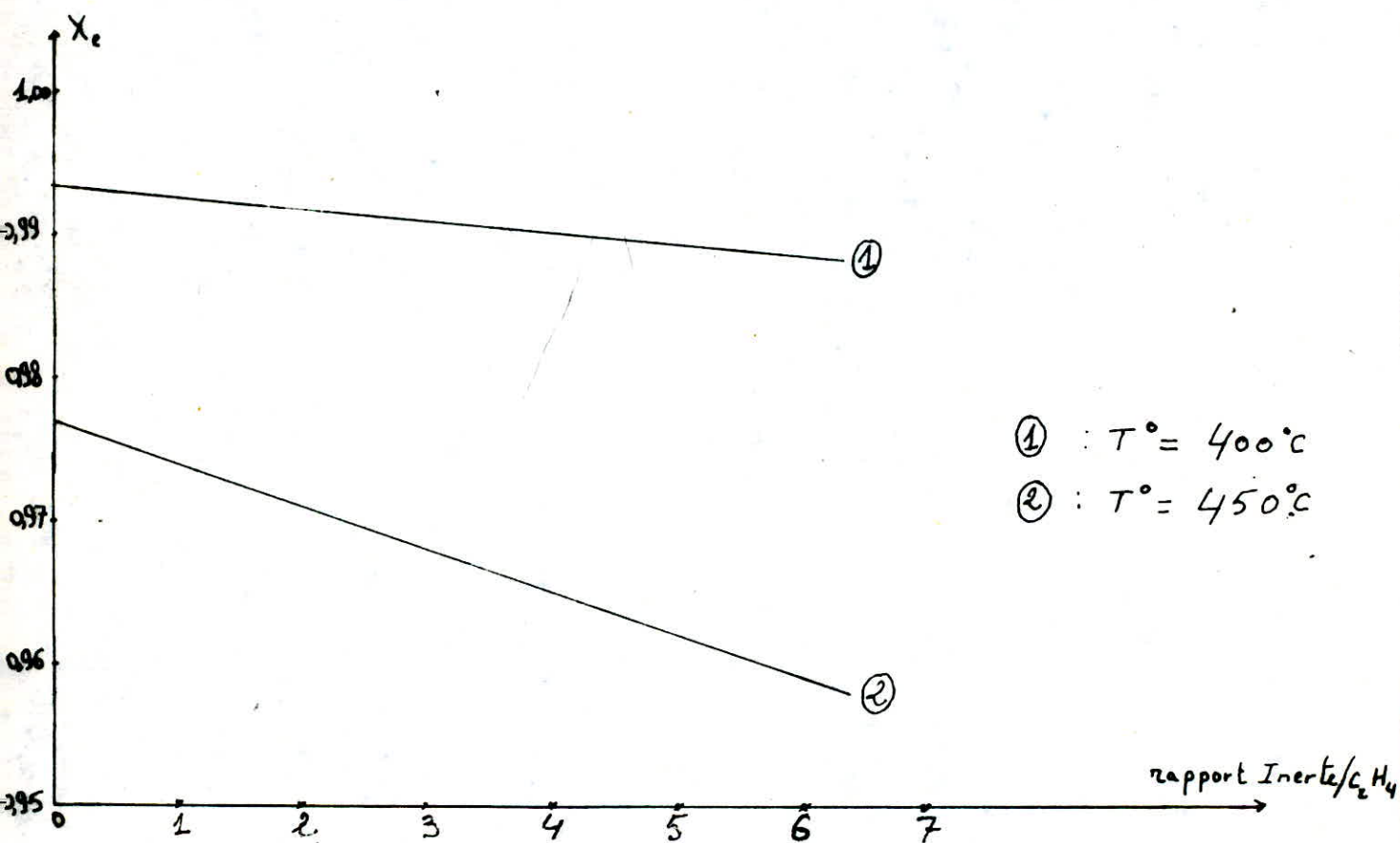
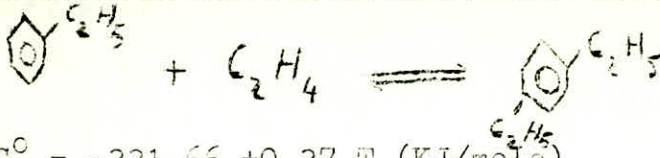


FIGURE INFLUENCE DU RAPPORT INERTE/ETHYLENE
 SUR LE DEGRE DE CONVERSION DE L'ETHYLENE
 RAPPORT MOLLAIRE BENZENE/ETHYLENE = 6,5
 $P = 1 \text{ atm}$

Traitement thermodynamique de la deuxième étape du schéma (a)



$$\Delta G_T^0 = -221,66 + 0,27 T \text{ (KJ/mole)}$$

Comme au calcul de la première étape, nous avons procédé à partir d'une mole de C_2H_4 , on a fait varier le rapport Ethylbenzène/Ethylène de 1 à 6,5 ; le rapport Inerte/Ethylène de 0 à 5,5 et la température de 573°K (300°C) à 773°K (500°C) .

Les valeurs de pressions partielles sous forme générale de chaque constituant dans la réaction de formation du Diethylbenzène sont regroupées au tableau suivant :

COMPOSE \ etat	Et t=0	Et équilibre	Pression partielle
Ethylbenzène	n'	$n' - X'_e$	$\frac{n' - X'_e}{n' + I + 1 - X'_e} P$
Ethylène	1	$1 - X'_e$	$\frac{1 - X'_e}{n' + I + 1 - X'_e} P$
Inerte	I	I	$\frac{I}{n' + I + 1 - X'_e} P$
Diethylbenzène	0	X'_e	$\frac{X'_e}{n' + I + 1 - X'_e} P$
Total	$n' + I + 1$	$n' + I + 1 - X'_e$	P

où n' : rapport molaire Ethylbenzène/Ethylène

I : rapport Inerte/Ethylène

Un calcul analogue à celui effectué précédemment donne

$$X'_e = \frac{\left(n' + 1 + \frac{I}{K'_e P + 1} \right) \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\text{avec } \Delta = \left(n' + 1 + \frac{I}{K'_e P + 1} \right)^2 - 4 \frac{K'_e P n'}{K'_e P + 1}$$

Influence de la température sur le degré de conversion en Ethylène

T°K	ΔG_T^0 (cal/mol)	K_e	X_e'		
			P=1atm	P=5atm	P=10atm
573	-16016	$1,28 \cdot 10^6$	0,9999	0,9999	0,9999
623	-12787	$30,62 \cdot 10^3$	0,9999	0,9999	0,9999
673	-9557	$1,26 \cdot 10^3$	0,9989	0,9997	0,9998
723	-6327	81,8	0,9836	0,9965	0,9641
773	-3098	7,50	0,8472	0,9641	0,9817

Le rapport molaire Ethylbenzène/Ethylène (n') = 6,5 et le rapport Inerte/Ethylène I = 1

Le graphe $X_e' = f(T)$ est donné par la Fig 17

Influence du rapport Ethylbenzène/Ethylène (n') sur le degré de conversion en Ethylène :

T°K	K_e'	X_e'					
		$n'=1$	$n'=2$	$n'=3$	$n'=4$	$n'=5,5$	$n'=6,5$
673	$1,26 \cdot 10^3$	0,9605	0,9976	0,9984	0,9986	0,9988	0,9989
723	81,8	0,84,05	0,9653	0,9762	0,9800	0,9826	0,9836
773	7,50	0,5704	0,7434	0,7974	0,8217	0,8401	0,8472

La pression étant égale à une atmosphère et le rapport Inerte/Ethylène égal 1

La courbe $X_e' = f(n')$ est donnée par la Fig 13

Influence du rapport Inerte/Ethylène (I) sur le degré de conversion de l'Ethylène:

T°K	K_e'	X_e'					
		I=0	I=0,5	I=1	I=2	I=4	I=5,5
673	$1,26 \cdot 10^3$	0,9990	0,9989	0,9989	0,9987	0,9984	0,9980
723	81,8	0,9857	0,9846	0,9836	0,9814	0,9772	0,9740
773	7,50	0,8644	0,8557	0,8472	0,8308	0,8000	0,7785

La pression P étant égale à une atmosphère, le rapport molaire Ethylbenzène/Ethylène à 6,5 . La courbe $X_e' = f(I)$ est donnée par Fig 19

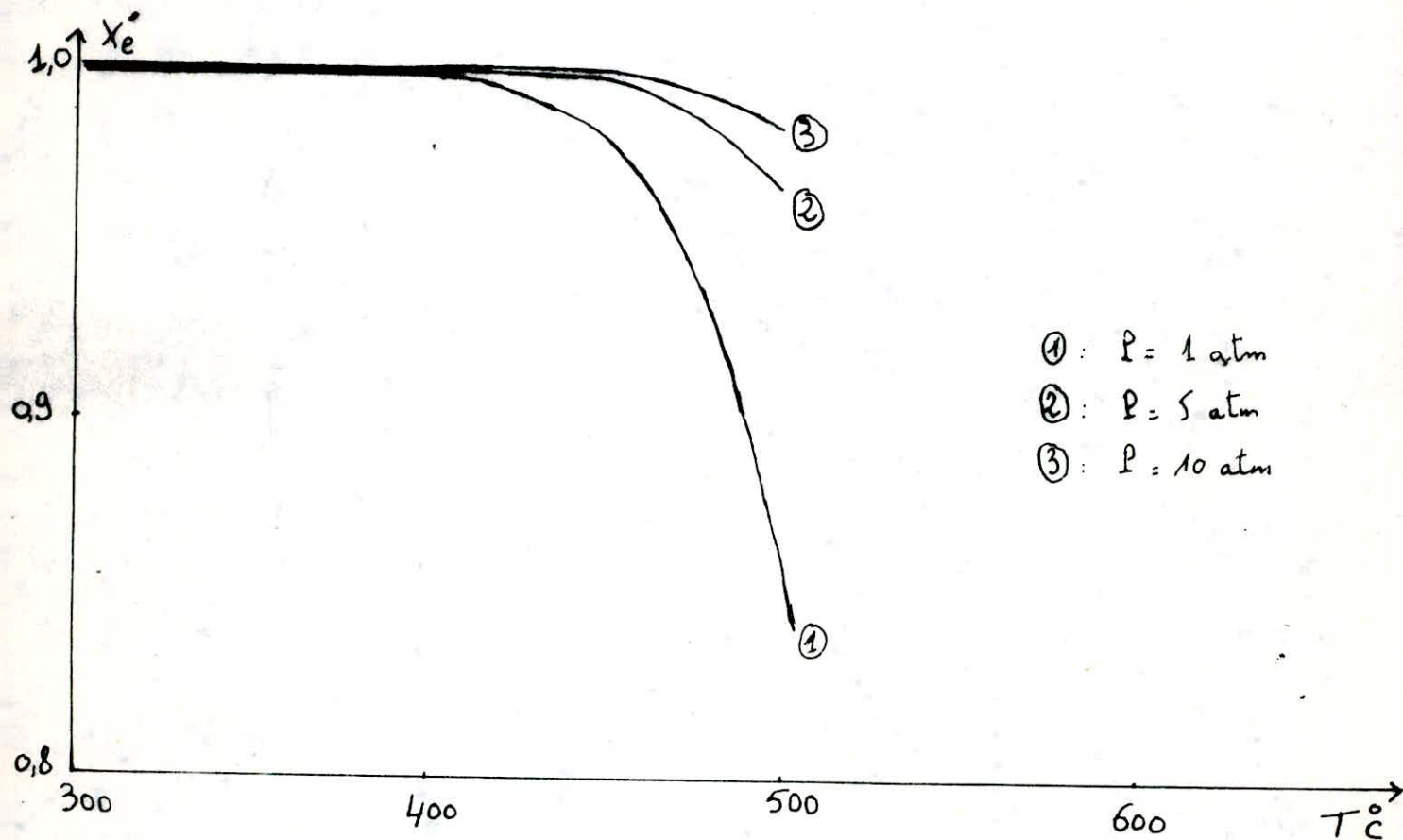


FIG 17- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

SUR LE DEGRE DE CONVERSION DE L'ETHYLENE X_e
 RAPPORT MOLAIRE ETHYL BENZENE/ETHYLENE = 6,5
 RAPPORT Inerte/Ethylène = 6

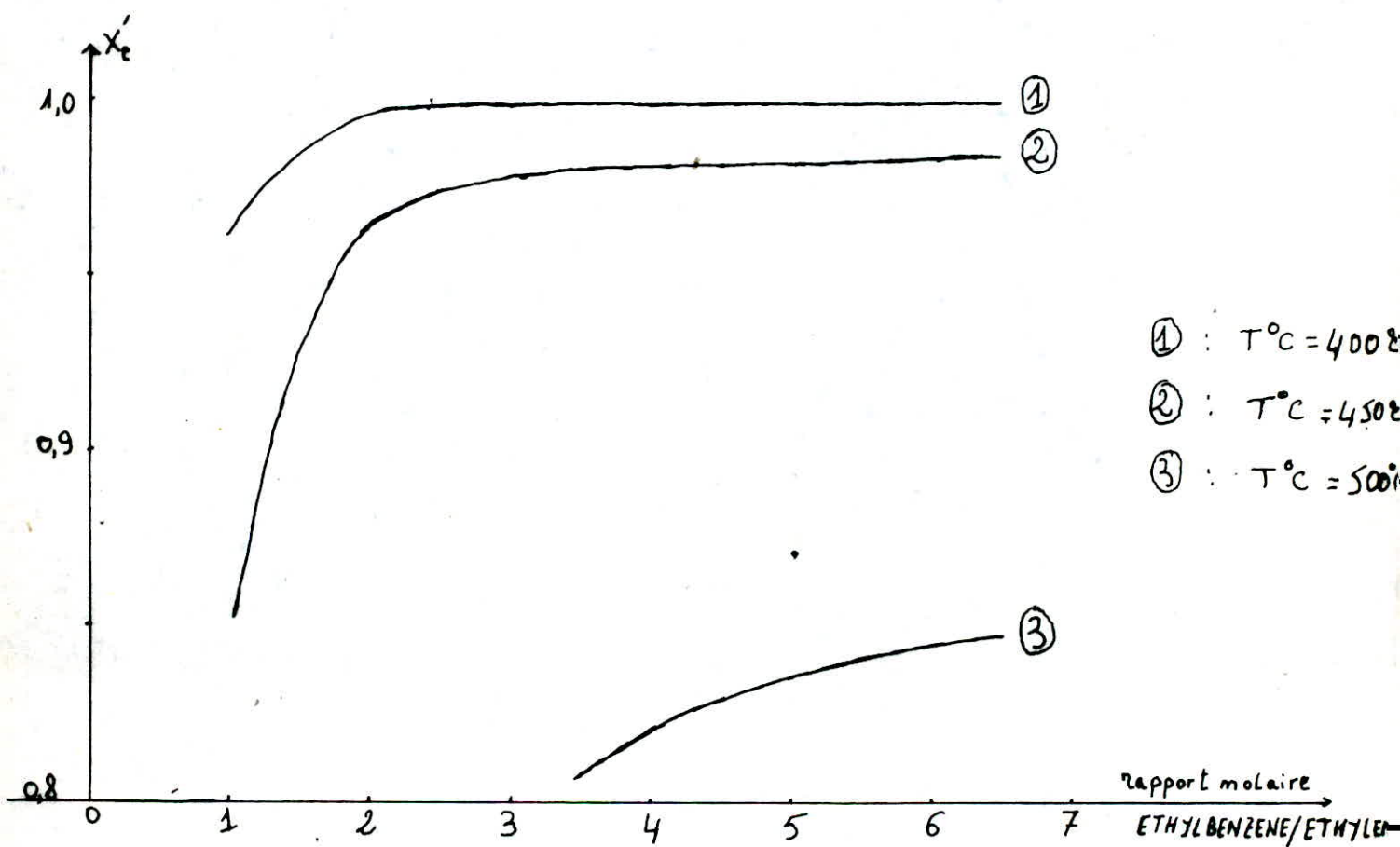


FIG 12. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE
ETHYLBENZENE/ETHYLENE SUR LE DEGRE
DE CONVERSION DE L'ETHYLENE X_e'
 $P = 1 \text{ atm}$; Inerte/ethylene = 1

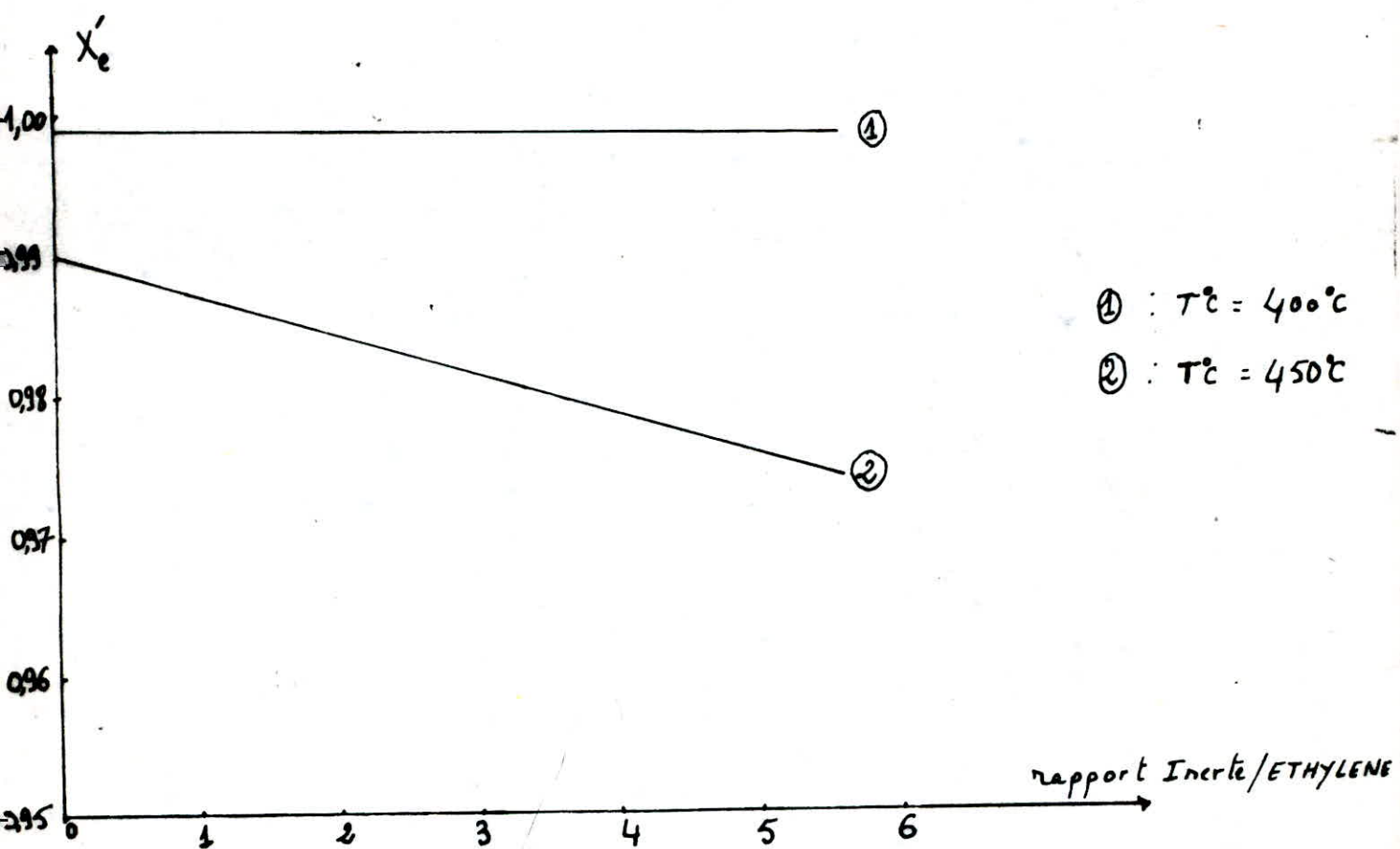


FIG 19 - INFLUENCE DU RAPPORT INERTE/ETHYLENE
 SUR LE DEGRE DE CONVERSION DE L'ETHYLENE X_e

Rapport molaire ETHYLBENZENE/ETHYLENE = 6,5

$P = 1 \text{ atm}$

En conclusion, le calcul thermodynamique nous a permis ainsi de savoir les conditions finales en vue d'atteindre les valeurs maximales du degré de conversion de l'Ethylène et la selectivité en Ethylbenzène.

Ainsi on voit à partir des tableaux de valeurs et des graphes d'illustration, l'accroissement du rendement en Ethylbenzène en fonction du rapport molaire C_6H_6/C_2H_4 .

Par contre le degré de conversion X_e diminue avec le rapport Inerte/Ethylène et la température.

Par ailleurs, on remarque les mêmes allures des fonctions pour l'étape II de formation du Diethylbenzène.

5) PREPARATION DES CATALYSEURS

a) NATURE DE LA BENTONITE

La Bentonite que nous avons utilisé est une Bentonite algérienne provenant du gisement de Hammam Bouhrara près de Maghnia, dont la composition chimique moyenne est la suivante (9)

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	PAF
% Pondéral	62,33	18,95	4,04	0,57	4,18	0,38	1,50	1,50	7,17

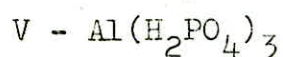
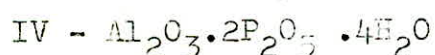
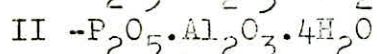
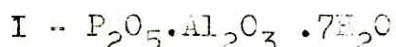
La Bentonite est extraite du gisement sous forme de blocs plus ou moins grands qui sont ensuite réduits en poudre .

b) PREPARATION DE LA SOLUTION DE PHOSPHATE D'ALUMINIUM APH

De nombreux matériaux naturels ou artificiels se présentent sous forme d'agrégat assez durs liés par un ciment pour donner finalement une masse .C'est le cas des masses catalytiques élaborées.

L'addition d'un liant tel que le phosphate d'aluminium APH permettrait d'une part l'amélioration de la résistance mécanique des catalyseurs et l'augmentation du nombre de centres protoniques sur la surface d'autre .

Le phosphate d'aluminium qui est un système ternaire (P₂O₅-Al₂O₃-H₂O) a été étudié par plusieurs chercheurs. Ils ont établi les domaines de stabilité de la solution (Diagramme Fig 20)



Le diagramme a été établi par les auteurs KOPEIKINE et GUERIN et MARTIN

Ils ont trouvé que des solutions de hydro,mono ou di phosphate possèdent des capacités de liants .

On suggère que lors de la calcination, il se produit un premier dégagement de l'eau mouillante, puis de l'eau de cristallisation si bien que les phosphates d'aluminium forment en quelque sorte un réseau cristallin sous forme de polymères . En réunissant les particules de la Bentonite en agglomérats, ils leur confèrent une Maure résistance ce qui peut être expliquer par le schéma suivant :

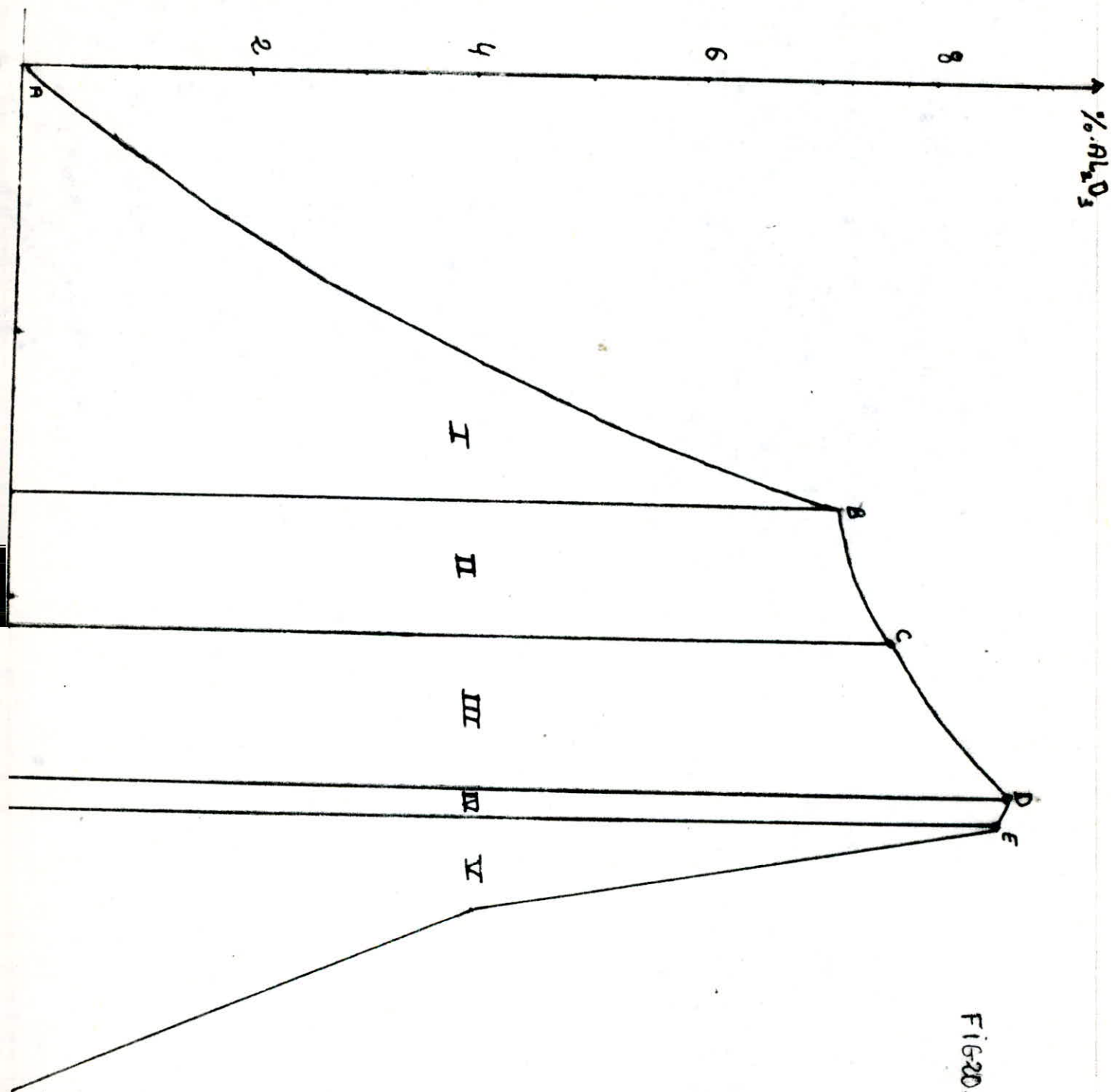


FIG. 20 - DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE
 SYSTEME $P_2O_5 - Al_2O_3 - H_2O$

% P₂O₅

Dans la préparation des liants, nous avons procédé à partir de l'acide phosphorique de concentration 41% en P_2O_5 , ce qui correspond au domaine III sur la Fig 20 .

Nous avons préparé une solution de APH en fixant des pourcentages de l'oxyde d'aluminium à 9% massique et celui de P_2O_5 à 41% massique.

Dans un bechier de 200ml, on verse de l'acide phosphorique H_3PO_4 on chauffe jusqu'à ébullition, puis on ajoute lentement de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ en poudre en continuant le chauffage. On obtient ainsi une solution transparente et visqueuse. On la laisse refroidir et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à obtenir la masse de liant calculée au préalable .

On obtient ainsi une solution de APH de composition suivante:

% P_2O_5	% Al_2O_3	% H_2O
41	9	50

c) ELABORATION DES ECHANTILLONS DE CATALYSEURS

Dans l'élaboration des échantillons de catalyseurs, on a procédé de la façon suivante:

à 150 g de Bontonite en poudre, on ajoute une quantité d'eau en vue d'atteindre un pourcentage d'humidité de 19,3%, puis une quantité variable de liant préparé préalablement . On homogénéise la masse catalytique et on la fait passer à travers un passoire; on obtient ainsi des granules de 1 à 2 mm de diamètre . Ces granules sont séchés dans une étuve à 110°C environ pendant 4 heures, puis sont réduits à longueurs de 2 à 4 mm . La calcination de ces petits cylindres est menée à une température de 350° ou 450°C . Cette procédure conférerait aux grains du catalyseur une plus grande dureté . On met au point ainsi 8 échantillons de catalyseurs se distinguant par un pourcentage de liant introduit et par une température de calcination .

Les caractéristiques de ces échantillons sont données par le tableau suivant :

caractéristiques	température de calcination							
	Tc= 350°C				Tc= 450°C			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Bentonite % mass	97	95	92	88,8	97	95	92	88,8
APH % massique	3	5	8	11,2	3	5	8	11,2
P ₂ O ₅ % massique	1,2	2,1	3,3	4,6	1,2	2,1	3,3	4,6
Al ₂ O ₃ % massique	0,27	0,45	0,72	1	0,27	0,45	0,72	1

d) Propriétés des catalyseurs

-- Densité structurale et apparente :

la densité structurale des échantillons des catalyseurs élaborés est déterminée par la méthode du picnomètre à l'éthanol absolu

On effectue les mesures de la manière suivante :

on introduit dans le picnomètre une certaine masse M_1 de catalyseur et on y verse de l'éthanol absolu jusqu'au repère. On pèse alors la masse de l'ensemble (M_2).

On refait la même mesure en introduisant de l'éthanol absolu seulement jusqu'au repère ; on aura ainsi une masse M_3 .

la densité structurale s'obtient en appliquant la formule

$$\rho_s = \frac{0,784 M_1}{M_3 - (M_2 - M_1)}$$

où 0,784 est le poids spécifique de l'éthanol à 20°C (g/cm^3)

La densité apparente ρ_a est une masse de l'unité de volume du solide y compris le volume des pores.

Elle est déterminée par la méthode du picnomètre au Benzène.

On utilise le Benzène parce que sa molécule présente les propriétés d'une particule hydrophobe à la différence des grains de catalyseurs hydrophiles qui, sont constitués de particules de silico aluminos.

Le calcul de la densité apparente se réduit à la même relation que précédemment :

$$\rho_a = \frac{0,879 M_1}{M_3 - (M_2 - M_1)}$$

où M_2 est la masse du picnomètre avec le catalyseur et le Benzène
 M_3 est la masse du picnomètre avec le Benzène
 M_1 est la masse du catalyseur
 $0,879$ est le poids spécifique du Benzène à 20°C (g/cm^3)

- le volume des pores (V_p) s'obtient à partir de l'expression

$$V_p = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

Les valeurs de ρ_a , ρ_s , et V_p ainsi mesurées sont regroupées au tableau suivant :

échantillon	température de calcination							
	Tc = 350°C				Tc = 450°C			
	1	2	3	4	5	6	7	8
P_2O_5 % masse	1,2	2,1	3,3	4,6	1,2	2,1	3,3	4,6
ρ_s (g/cm^3)	2,73	2,23	2,39	2,50	2,90	2,14	2,20	2,40
ρ_a (g/cm^3)	1,01	0,93	0,83	0,80	1,08	1,03	0,85	0,835
V_p (cm^3/g)	0,62	0,57	0,78	0,85	0,58	0,50	0,72	0,78

On peut ainsi voir l'influence du pourcentage en P_2O_5 sur le volume des pores des échantillons élaborés. Le graphique $V_p = f(\% \text{P}_2\text{O}_5)$ est donné par la Fig 21 .

On voit que le volume des pores atteint les valeurs minimales de $0,57$ et $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour une teneur de $2,1\%$ P_2O_5 et ce pour une température de calcination de 350°C et 450°C respectivement . Au dessus de $2,1\%$ en P_2O_5 , le volume des pores augmente dans les 2 cas et pour une teneur en P_2O_5 supérieure à $3,3\%$, l'accroissement de V_p n'est plus évident.

En plus on remarque que pour les échantillons calcinés à $T^\circ\text{C}$ de 350°C , le volume des pores est toujours supérieur à celui des échantillons calcinés à 450°C

Ces résultats expérimentaux peuvent être interprétés de la manière suivante:

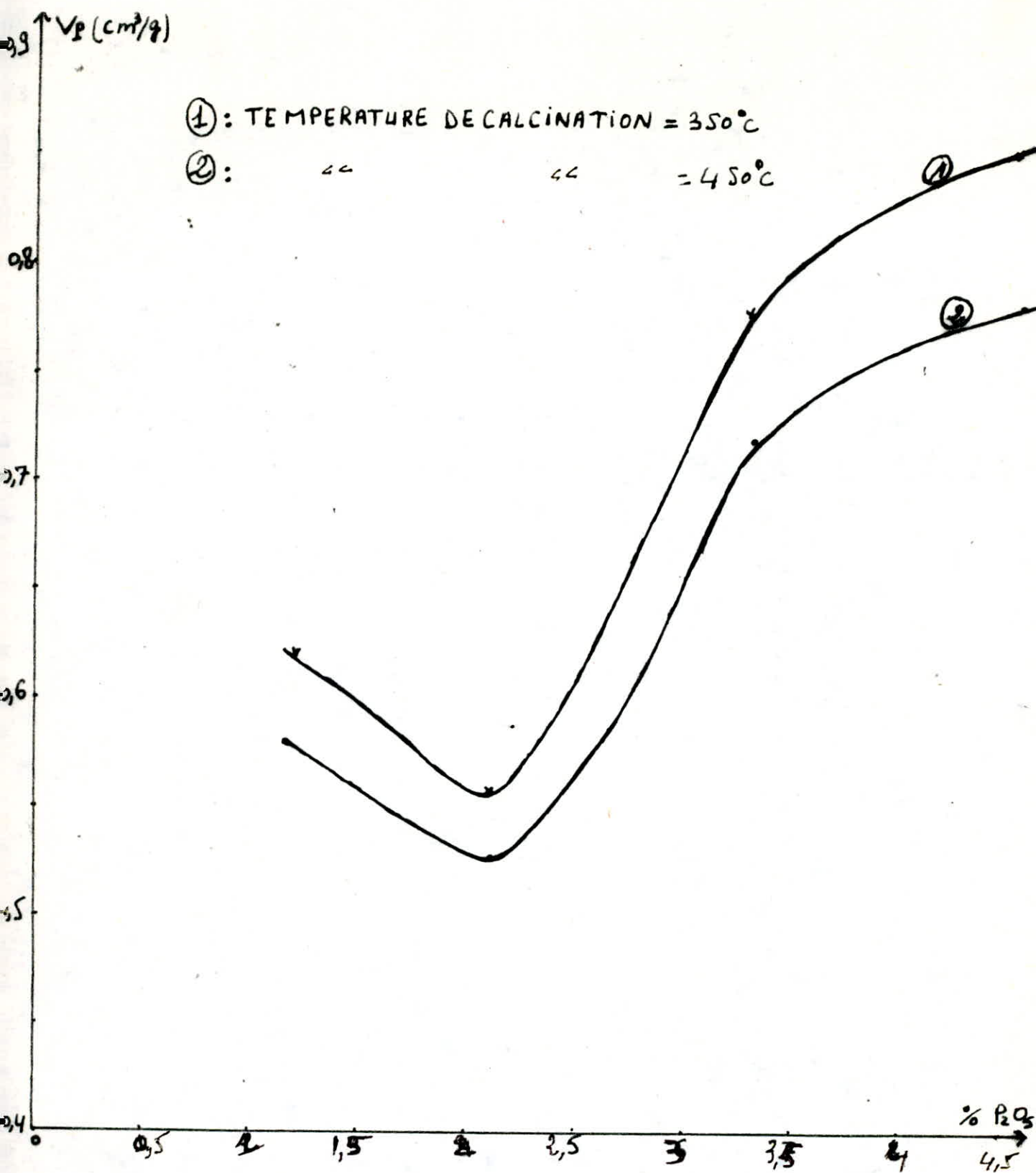


FIG 21 - VARIATION DU VOLUME DE PORES DES CATALYSEURS
 EN FONCTION DE LA TENEUR EN P₂O₅

On peut remarquer 2 effets contradictoires qui peuvent être mis en cause .Le premier procède des forces adhésives dues à la présence du liant dans la masse catalytique, ces forces tendent à amplifier les liaisons reunissant les particules de la Bentonite en formant entre elles des ponts. Ces ponts entraînent la diminution du volume poreux car les particules de APH remplissent les vides existants et tendent ainsi à diminuer le volume du vide. Ce que l'on observe réellement en variant la teneur en P_2O_5 de 0 à 2,1 % .

Afin d'expliquer l'augmentation du volume des pores au dessus de 2,1% en P_2O_5 , il faudrait se rendre compte que la Bentonite renferme un pourcentage suffisamment élevé d'oxydes de métaux tels que Fe_2O_3 Cao, MgO etc...

D'autre part, la solution de APH étant très acide (pH de l'ordre de 1,1), il en résulte qu'au cours de la préparation des catalyseurs, l'acide réagit avec ces oxydes en donnant les hydrophosphates ou les phosphates qui se décomposent pendant la calcination en dégageant de l'eau cristallisée. Ce dégagement de vapeur d'eau produit l'effet dit de démolition de la structure qui se manifeste par une augmentation du volume de pore jusqu'à l'ordre de 0,8-0,9 cm^3/g .

L'évolution ultérieure du volume poreux est bien limité par les forces adhésives tendant de plus en plus à garder la structure du catalyseur, ce qui explique le faible accroissement du volume poreux au dessus de 3,3% en P_2O_5 .

La diminution du volume poreux ainsi que de la densité apparente des échantillons calcinés à 450°C par rapport à ceux calcinés à 350°C est dûe à l'accélération des procédés d'agglomération des particules silico-alumine sous l'action de la température.

IV) ALKYLATION CATALYTIQUE DU BENZENE PAR L'ETHYLENE

La réaction d'alkylation du Benzène par l'Ethylène est une réaction complexe, accompagnée de plusieurs produits parmi lesquels l'Ethylbenzène est d'une très grande importance pratique.

En vue d'atteindre le rendement maximum en produit désiré (EB) il est indispensable d'effectuer des expériences en suivant l'évolution respective des paramètres technologiques tels que le degré de transformation, la selectivité, ou le rendement en fonction de certaines variables opératoires.

A partir du calcul thermodynamique fait préalablement, on voit que le degré de transformation de l'Ethylène (X_e) est fortement influencé par la température et les rapports Benzène/Ethylène et Inerte/Ethylène.

Afin de limiter les recherches, nous n'avons suivi que l'influence de la température et celle de la teneur en P_2O_5 sur l'activité et la selectivité des échantillons de catalyseurs. Les rapports molaires Benzène/Ethylène et Inerte/Ethylène ont été établis à partir de calculs thermodynamique et valent respectivement 6,5 et 6.

D'autre part nous nous sommes rendus compte de l'importance pratique de la transformation des mélanges gazeux pauvres en Ethylène, pour cela nous avons opéré à partir d'un mélange de 14% (Vol) en Ethylène.

Nous appellerons degré d'avancement du Benzène (X_B) le rapport de la concentration molaire du Benzène transformé à celle du départ:

$$X_B = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0}$$

Dans le cas de la réaction d'alkylation du Benzène par l'Ethylène le degré de transformation du Benzène peut se calculer à partir de celui de l'Ethylène par la relation :

$$X_B = \frac{X_e}{n} \quad \text{ou } X_e \text{ est le degré de transformation de l'Ethylène}$$

et n le nombre initial de mole de Benzène.

La selectivité en Ethylbenzène s'exprimera par le rapport de la concentration formée en Ethylbenzène à la concentration de tous les produits :

$S_{EB} = \frac{[EB]}{[EB] + [PAB]}$ où $[PAB]$ est la concentration en polyalkylbenzène.

On déterminera le rendement en Ethylbenzène ~~EB~~ ^{EB} comme étant

Le rapport de la concentration $[EB]$ formée à la concentration maximale qui procède de l'état d'équilibre de la première alkylation du Benzène .

$$\phi_{EB} = \frac{[EB]}{[EB]_e}$$

la concentration EB_e est définie par $[EB]_e = \frac{X_e}{(n+I+1-X_e)}$

où X_e degré de transformation de l'Ethylène

n le rapport molaire Benzène /Ethylène

I le rapport Inerte/Ethylène

1) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION SUR LES PARAMETRES TECHNOLOGIQUES

A partir du graphe donné par la Fig 21 ,il semble que les échantillons de catalyseurs calcinés à 350°C soient plus efficaces par rapport aux échantillons traités à 450°C .Cette conclusion procède du fait que leur porosité est de 15% plus élevée .

Un volume poreux plus important favoriserait éventuellement une réaction chimique car il facilitera la diffusion des réactifs à l'intérieur des pores.C'est ainsi que nous avons choisi un échantillon à 3,3% en P_2O_5 dont la composition correspond à l'échantillon n°3 .

A partir des chromatogrammes dont l'allure générale est donnée par la Fig 22, on peut suivre la variation du degré de transformation en Benzène (X_B) ,la sélectivité (S_{EB}) et le rendement ϕ_{EB} en Ethylbenzène en fonction de la température .Les résultats ainsi obtenus sont donnés par le tableau (I) et graphiquement par la Fig 23

On voit que X_B , S_{EB} et ϕ_{EB} augmentent simultanément jusqu'à la température de $T^0=340^0C$.Après avoir atteint le maximum, X_B et ϕ_{EB} diminuent légèrement, ce qui peut être dû à une modification de structure poreuse qui a eu probablement lieu aux températures supérieures à 350°C .Par contre la selectivité de S_{EB} en Ethylène augmente constamment.Ce fait qui est en bon accord avec la thermodynamique de l'alkylation du Benzène par l'Ethylène . Toutefois les valeurs moyennes de X_B , S_{EB} et ϕ_{EB} sont loin d'être satisfaisantes .

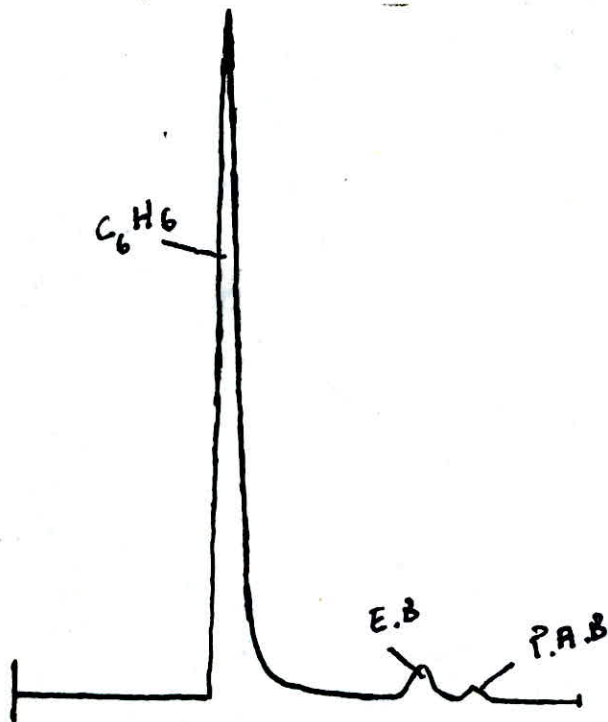


FIG 22. CHROMATOGRAMME D'UN MELANGE
BENZENE. ETHYL BENZENE. POLYALKYL BENZENE
OBTENU AU COURS DE LA REACTION

TABLEAU 1 - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR
LES PARAMÈTRES DE LA RÉACTION

CONDITIONS OPÉRATOIRES:

Rapport molaire Benzène/Ethylène = 6,5

Rapport Inerte/Ethylène = 6

Catalyseur à 3,3% P_2O_5 , calciné à 350°C

T°C	Composition % molaire			degré de conversion X_B ; %	Sélectivité S_{EB} ; %	Rendement ϕ_{EB} ; %	$[EB]_p$ % mol
	Benzène	Ethylbenzène	Polyethylbenzène				
210	98,2	Traces	traces	1,8	≈ 0	20	8
240	96,0	1,6	2,4	4,0	40,0	20,1	7,95
340	89,7	5,7	4,6	10,3	55,3	72,0	7,6
450	90,7	5,6	3,7	9,3	60,2	73,9	7,56

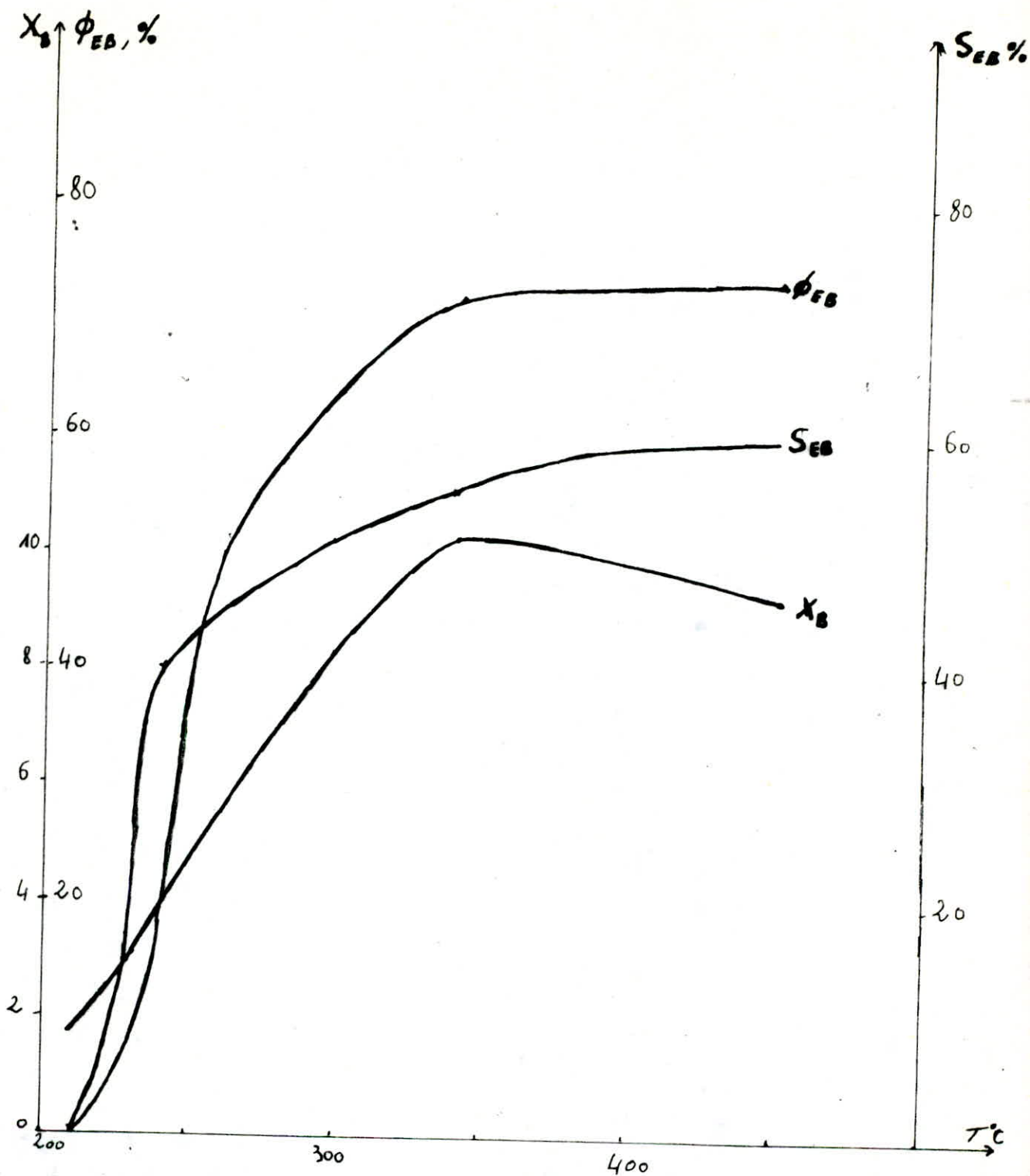


FIG 23 - VARIATION DE X_B , S_{EB} ET ϕ_{EB} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REACTION ECHANTILLON à 3,3% P_2O_5 et CALCINÉ à 350°C

2) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN P_2O_5 SUR LES PARAMETRES TECHNOLOGIQUES DE LA REACTION

Dans cette série d'essais, nous avons procédé à partir de 4 échantillons élaborés avec 1,2 , 2,1, 3,3 ; 4,6 %, en P_2O_5 et calcinés à $350^\circ C$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II)

A partir des graphes donnés par la Fig 24, on voit que tous les paramètres X_B , S_{EB} , ϕ_{EB} augmentent avec la teneur en P_2O_5 .

L'échantillon n° 1 (1,1% P_2O_5) est le moins actif ; on remarque sur le chromatogramme que la quantité d'Ethylbenzène est presque nulle le pic correspondant à l'Ethylbenzène est très petit .

En extrapolant ces courbes on peut en déduire que la Bentonite pure ne catalyse pas la réaction d'alkylation dans ces conditions.

On pourra supposer que les sels de l'acide phosphorique dont celui de l'aluminium sont en abondance et jouent le rôle de promoteur dans la réaction d'alkylation.

Au fur et à mesure que s'élève la concentration en P_2O_5 , la capacité d'échange de cations tels que par exemple Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} augmente.

La majeure partie des places où étaient ces cations est bloquée par des cations H^+ provenant de l'acide ou de la dissociation des molécules de H_2O , alors le mode d'activation de la Bentonite dans la réaction d'alkylation résulte des faits suivants:

- formation des sels de l'acide phosphorique dans une masse de la Bentonite
- formation de centres protoniques acides de BRONSTED sur la surface
- existence de centres approtoniques de LEWIS dont l'importance doit croître avec la température.

TABLEAU 2 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN P_2O_5

SUR LES PARAMÈTRES de La réaction

Conditions opératoires:

rapport $C_6H_6/C_2H_4 = 6,5$

rapport Inerte/éthylène = 6

T° de réaction = $340^\circ C$

Catalyseurs calcinés à $350^\circ C$

Résultats Échantillon	Composition % molaire			Degré de conversion $X_B, \%$	Sélectivité $S_{EB}, \%$	Rendement $\phi_{EB}, \%$	$[EB]_c$ % mol
	Benzène	Ethylbenzène	Polyethylbenzène				
1	95,1	2,1	2,8	4,9	43,4	27,6	7,6
2	93,6	3,5	2,9	6,4	54,8	46,0	7,6
3	89,7	5,7	4,6	10,3	55,3	75,0	7,6
4	87,8	6,1	6,1	12,2	62,2	80,2	7,6

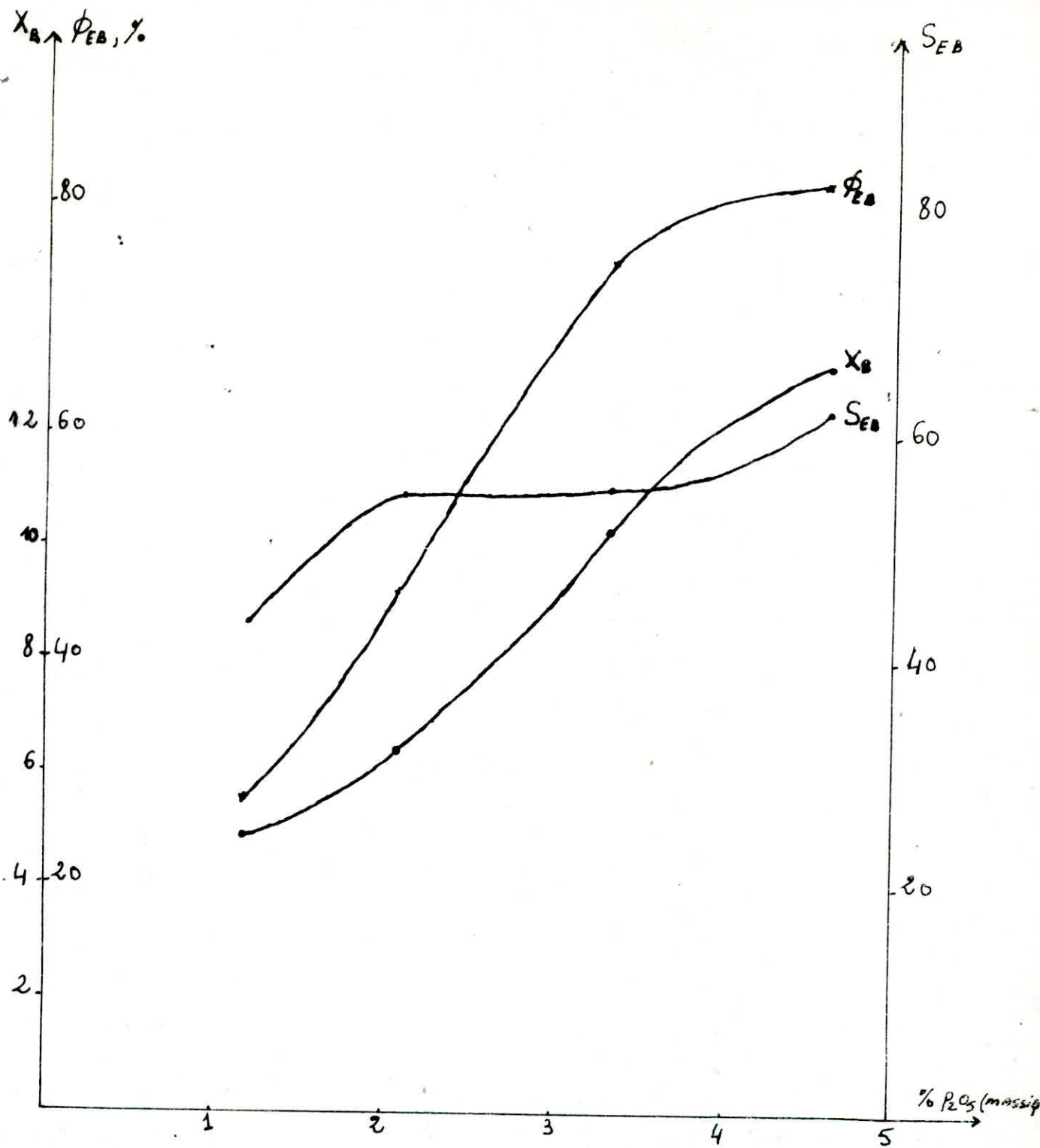


FIG 24 - VARIATION DE X_B ; S_{EB} et ϕ_{EB} EN FONCTION DE LA TENEUR EN P_2O_5 DANS LES CATALYSEURS CALCINES à $350^\circ C$

C O N C L U S I O N

Notre travail avait pour objectif principal l'élaboration d'un catalyseur à base de Bentonite algérienne en vue de l'utiliser dans la réaction d'alkylation du Benzène par l'Ethylène.

L'analyse des différents facteurs qui influent sur la thermodynamique de la réaction d'alkylation du Benzène par l'Ethylène nous a permis d'en déduire les valeurs de températures, des rapports molaires Benzène/Ethylène et Inerte/Ethylène qui donnent un rendement maximum de la réaction. Ces valeurs sont les suivantes:

température supérieure à 160°C , rapport molaire $\frac{\text{C}_6\text{H}_6}{\text{C}_2\text{H}_4} = 6,5$
rapport Inerte/Ethylène = 6

L'étude thermodynamique a ainsi permis la mise en marche de la réaction en question .

Nous avons préparé ensuite 4 échantillons de catalyseurs à base de Bentonite avec l'utilisation d'un liant minéral qui est le phosphate d'aluminium de composition suivante: $\text{P}_2\text{O}_5 = 41\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9\%$ et $\text{H}_2\text{O} = 50\%$.

Ces échantillons ont été testés sur l'activité, la sélectivité et le rendement en Ethylbenzène .

L'analyse des produits de la réaction par la méthode chromatographique a montré l'amélioration des paramètres technologiques avec la température et la teneur en P_2O_5 .

L'effet catalytique est éventuellement dû à l'accroissement relatif de la concentration des centres acides protoniques de BRONSTED qui coexistent avec les centres acides approtoniques de LEWIS d'une part et à la formation de phosphates de métaux dans la masse catalytique d'autre part.

Pour des études ultérieures éventuelles il faudrait:

- procéder à l'amélioration des propriétés des catalyseurs en effectuant leur activation préalable soit par les acides soit thermiquement
- en vue d'augmenter la sélectivité et le rendement en Ethylbenzène, essayer quelques additifs par exemple des composés de Ni ou de Cr
- élucider le mécanisme d'activation du catalyseur à base de Bentonite en faisant appel aux méthodes physiques appropriées telles que l'Infra-rouge etc...

Références Bibliographiques

- 1-V.Lipovitch "Alkylation des arènes" Edition Mir 1985
- 2-S.Hadgieva "Crackage des fractions petrolières sur les zeolites"
Edition Mir 1982
- 3-Brevet N2971992, USA 1981
- 4-H.Minatcheuve "Raffinage du petrole et petrochimie"
Edition Mir 1971
- 5-Brevet N4243827, USA 1981
- 6-Brevet N4317949, USA 1982
- 7-Brevet N1273232 Grande Bretagne 1974
- 8-M.Moussaeu "Revue chimique", 24, 1962
- 9-A.Benjamaà "Etude des bentonites algerienne", Thèse de Magister
ENP 1981
- 10-Crote et Gerard "Alkylating aromating hydrocarbon"
Chemical Engineering (5dec1977), Vol 84, n°26, p120-121
- 11-Dwyer, Lewis, Scheineider "Nouveau procédé pour l'ethylbenzene"
Informations chimie special Mai 1970, n° 155, p141-145
- 12-Lewis, Dwyer "Ethylbenzene unit operates well on dilute ethylene"
oil and gas journal (26sep 77), vol 75, n° 39, P223-227
- 13-Journal of catalysis, oct 65, n° 2, vol 95, p512
- 14-J-Vidal "Thermodynamique, Methodes appliqueés au raffinage
et au genie chimique" edition technip
- 15-Hougen, Watson, Ragatz "Chemical process principles"
Edition John Wiley and sons
- 16-B-Claudel "La catalyse dans le laboratoire et l'industrie"
Edition Masson

17-Germain.J .E "Catalytic conversion of hydrocarbons"

Academic press

18-Chauvel,Lefebvre,Castex "Procédés de pétrochimie,caracteris-
-tiques techniques et économiques" edition technip

19-E.Rahal "Elaboration d'un catalyseur fort de cracking"
projet de fin d'etudes 1980 ENF

20-P.Wuithier "Raffinage et genie chimique"

